

EFECTO DEL RANGO SOBRE LA DEPOLIMERIZACIÓN DE CARBÓN ASISTIDA POR SOLVENTES: REVISIÓN DE LOS MODELOS MOLECULARES

Martínez M¹, Garbán G¹, González C¹, Quintero K¹, Gamboa A², López C³, Esteves I⁴, Escobar M⁴.
1= Instituto de Ciencias de la Tierra, UCV. 2= IUT Cumaná, Edo. Sucre. 3= Escuela de Química, UCV.
4= INZIT-CICASI, Maracaibo. manmarti@gea.ciens.ucv.ve

RESUMEN

Se presentan los valores de rendimiento de extracción de distintos carbones venezolanos en diferentes estados de madurez, ante un conjunto de solventes orgánicos en condiciones Soxhlet; estos datos provienen de ensayos efectuados desde 1985 hasta el presente en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica del ICT. Los carbones de rango intermedio y bajo son los que presentan los mayores rendimientos, tanto en solventes convencionales como con bases de Lewis nitrogenadas. Se revisan varios modelos publicados sobre la estructura del carbón y se concluye que sólo modelos que expliquen a los componentes que conforman el carbón como unidades enlazadas mediante asociaciones moleculares tipo puentes de hidrógeno, son consistentes con las evidencias de depolimerización asistida con solvente.

ABSTRACT

Extraction yield values are published from Venezuelan coals in a wide range of maturity levels, with a suite of organic solvents under Soxhlet conditions; these data were collected from assays done since 1985 towards today, in the Organic Geochemistry Lab of the ICT. Middle - and low-rank coals exhibit the best yields, in both conventional and nitrogen-containing Lewis basic solvent. Some published models about coal structure are reviewed, concluding that only those models where the coal components are linked by molecular associations type hydrogen bridges are consistent with evidences of solvent-assisted depolymerization of coal.

INTRODUCCIÓN

La conversión de carbón a materiales líquidos con rendimientos altos y a bajo costo representa un gran reto tecnológico. Se han efectuado intensos esfuerzos para licuar carbón, ya sea mediante pirólisis, extracción con solventes o licuación catalítica, usando dadores de hidrógeno¹. Se ha reportado que la N-metil-2-pirrolidinona (NMP) disuelve más del 60 % en peso de un carbón a su temperatura de ebullición (202°C)²; hasta 70% de rendimiento de extracción fue obtenido con tetralina en un carbón de Illinois³. Los hallazgos anteriores han obligado a revisar cuidadosamente los modelos publicados en la década de los 80 acerca de la posible estructura del carbón. Los principales grupos de trabajo en esta área del conocimiento trabajan con carbones seleccionados como por ejemplo, el *Wyodak-Anderson*, o el *Upper Freeport*. Son pocos los trabajos en donde se analiza el efecto del rango o de la composición petrográfica del carbón, como variables que juegan un papel determinante en los procesos de depolimerización. Otros aspectos geoquímicos fundamentales deben ser controlados, como la cantidad y composición de las arcillas, siempre presentes en el carbón pero en concentraciones variables, junto a otras fases minerales que pueden catalizar los procesos estudiados por su contacto íntimo con la estructura orgánica. Dentro de la composición petrográfica, no sólo es relevante conocer la proporción relativa de vitrinitas, liptinitas e inertinitas: se ha demostrado que dentro de las mismas vitrinitas, la proporción relativa de la desmocolinita, ocasiona diferencias en el comportamiento del carbón ante procesos térmicos^{4,5}.

El papel del rango o madurez térmica alcanzada por el carbón en estudio es fundamental. Ya desde la década de 1950 se conocía que las liquefacciones y los rendimientos de extracción con solventes dependían fuertemente del rango^{6,7}. La atención sobre este hecho ha sido poca, porque el interés se ha centrado sobre los carbones bituminosos, que son los que exhiben los mejores resultados y de los que se disponen las mayores reservas mundiales. El presente trabajo analiza con detalle cómo el rango determina el alcance de la depolimerización en carbones venezolanos, y el papel de las diferentes asociaciones moleculares que explican los resultados obtenidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los datos mostrados provienen de ensayos efectuados desde 1985 hasta el presente en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica del ICT. Se trabajó con muestras de carbón procedentes de varias localidades de Venezuela y con diferencias importantes en rango (Cerro Pelado, subbituminoso; Fila Maestra, subbituminoso-bituminoso C; Naricual, bituminoso alto volátil; Guasare, bituminoso alto volátil, Táchira, bituminoso alto volátil; El Paraíso, bituminoso bajo volátil, y Saroche, antracita), fueron pulverizadas,

desmineralizadas con solución de ácido metanosulfónico. Se verificaron las extracciones a través de sistemas Soxhlet convencionales, haciendo uso de diferentes solventes orgánicos; en todos los casos se añadieron unos hilos de cobre previamente tratados con HCl para remover el azufre elemental (S₈). Las extracciones se llevaron a cabo durante 24 h, y al término, las soluciones resultantes fueron filtradas y se removió el solvente por destilación a presión reducida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1: Rendimientos de extracción con diferentes solventes, en condiciones Soxhlet

Solvente	T _b (°C)	Rendimiento	Carbón	Solvente	T _b (°C)	Rendimiento	Carbón		
n-hexano	68.8	0.17 %	Guasare	piridina	115.4	21 %	Guasare		
		n.d.	Paraíso			15 %	Táchira		
		n.d.	Fila Maestra			19 %	Fila Maestra		
		n.d.	Naricual			14 %	Guasare		
benceno	80.2	n.d.	Naricual	decalina	190.1	18 %	Guasare		
		0.29	Guasare			NMP	202	51 %	Guasare
		n.d.	Saroche					59 %	Fila Maestra
tolueno	110.7	0.35 %	Guasare			39 %	Paraíso		
		n.d.	Saroche			1 %	Saroche		
		0.44 %	Fila Maestra			68 %	Naricual		
CH ₂ Cl ₂	40.0	2.25 %	Guasare	NMP / CS ₂	46.1	> 72 %	Guasare		
		n.d.	Paraíso			etilendiamina	118.0	22 %	Guasare
		n.d.	Saroche	16 %	Fila Maestra				
		1.7 %	Urumaco	35 %	Fila Maestra				
		1,57 %	Fila Maestra	piperidina	106.1	31 %	Guasare		
1.8 %	Naricual	24 %	Guasare						
acetona	56.2	2.8 %	Guasare	N,N-DMF	152.9	19 %	Cerr. Pelado		
		1,1 %	Fila Maestra			9 %	Paraíso		
		12 %	Guasare			16 %	Naricual		
THF	65.9	15 %	Táchira	metanol	64.7	14 %	Fila Maestra		
		9 %	Cerro Pelado			2.3 %	Guasare		
		11 %	Fila Maestra			1.9 %	Fila Maestra		
		15 %	Guasare			< 0.1 %	Paraíso		

Un análisis detallado de la estructura de los solventes que proporcionaron los valores más altos permite establecer que se trata de bases de Lewis, generalmente nitrogenados. Este hecho ya ha sido reportado previamente^{2,7,9,10}. Los mejores resultados como era de esperar se presentaron con NMP (figura 1).

La influencia del rango sobre la capacidad o habilidad de depolimerización supone que entre carbones de distinta madurez, son diferentes las asociaciones moleculares que lo componen. Otro hecho relevante es la posibilidad de depolimerizar carbón de Guasare aún a temperatura ambiente usando N-metil-2-pirrolidinona (NMP) o N,N-dimetilformamida (DMF). Este resultado evidencia que no pueden ser uniones covalentes las que mantienen unidos los “fragmentos” moleculares del carbón, como en el modelo de Marzec (figura 2). El modelo de Muntean y Stock¹² (figura 3) tampoco es aplicable.

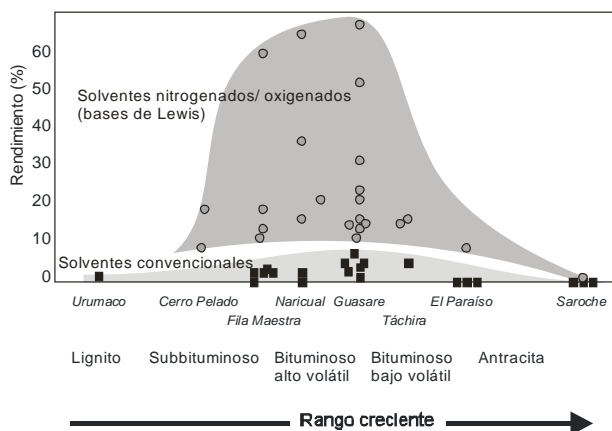


Figura 1: Distribución de valores de rendimiento de extracción en función de la madurez o rango de las muestras. Se diferencian los solventes comunes (cuadros oscuros) de los nitrogenados (bases de Lewis, círculos).

Otro modelo para análisis es el de Muntean y Stock¹² quienes a través de información derivada de RMN de ¹³C de estado sólido, proponen una estructura conformada por grupos de anillos aromáticos policondensados, enlazados mediante puentes metílenos, y heteroátomos. Este modelo no explica tampoco el comportamiento del carbón ante solventes como el NMP.

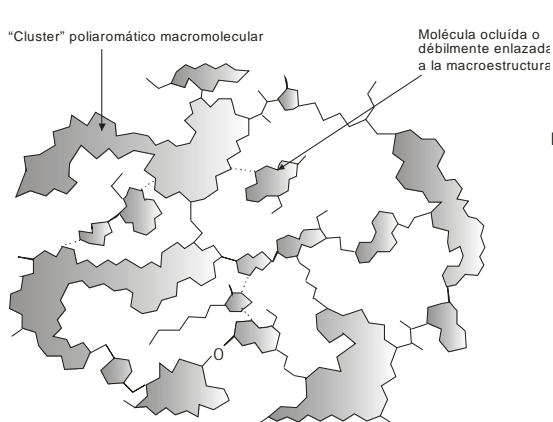


Figura 2: Modelo del carbón según Marzec (1984)⁸.

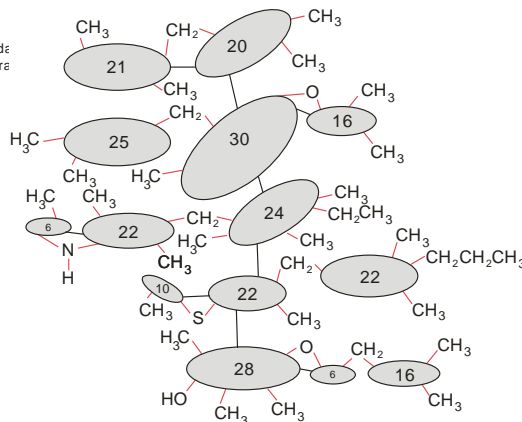
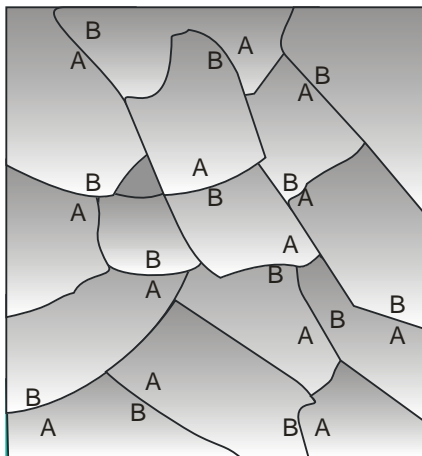


Figura 3: Modelo estructural del carbón según Muntean y Stock (1991)¹². Los números dentro de cada cluster aromático corresponden al número de átomos de carbono contenidos.

El modelo de Krichko y Gagarin¹¹ coloca los “pedazos” de macromolécula de carbón enlazados mediante interacciones dador-aceptor de electrones (figura 4). La ventaja de tal esquema está en que la naturaleza de las interacciones entre los fragmentos es más débil que las covalentes del modelo de Marzec.

Toda la información recopilada en la literatura acerca del comportamiento del carbón en presencia de solventes, obliga a pensar en que las interacciones entre los fragmentos tienen que ser más débiles que las predichas por los modelos anteriores. Todo apunta hacia los puentes de hidrógeno como asociación molecular primordial en los carbonos de bajo y mediano rango. Esta fuerza intermolecular es más débil que un enlace covalente formal. Sin embargo, si los fragmentos moleculares están enlazados por multitud de estas interacciones, el resultado es un material orgánico sólido, insoluble en solventes no polares o con polaridad reducida; se requieren solventes de polaridad adecuada, no demasiado grandes, a fin de poder penetrar en los microporos, y donde la naturaleza de la asociación solvente-macromolécula pueda ser más poderosa que macromolécula-macromolécula. El modelo mostrado en la figura 5 es una representación más realista del carbón y las interacciones que se presentan entre un solvente y los fragmentos macromoleculares.



Las moléculas de un solvente convencional (tipo cloroformo) no podrán solvatar los fragmentos grandes del carbón, sólo las pequeñas, que se encuentren ocluidas o débilmente enlazadas. Moléculas como NMP, etilendiamina o DMF son todavía suficientemente pequeñas como para percolar en la macroestructura, pero con la ventaja de su mayor carácter básico, que les permite sustituir las fuerzas intermoleculares entre “ladrillos” de carbón por interacciones entre los puntos polares de las macromoléculas (principalmente grupos fenólicos y carboxílicos) y el terminal polar del solvente.

Figura 4: Modelo del carbón según Krichko y Gagarin (1990)¹¹. A= centros ácidos; B = centros básicos; A-B =interacciones dador aceptor de e⁻

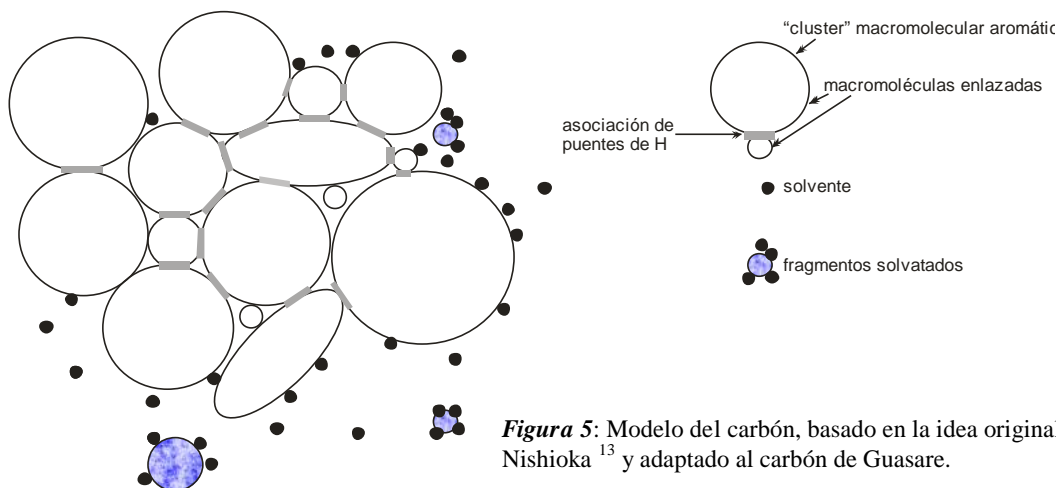


Figura 5: Modelo del carbón, basado en la idea original de Nishioka¹³ y adaptado al carbón de Guasare.

El incremento en el rango propicia la desaparición de los grupos polares responsables de las asociaciones intermoleculares; el aumento en la madurez puede dar origen a la aparición y predominio posterior de interacciones covalentes, lo que explicaría la dificultad para depolimerizar carbones más evolucionados.

Sin embargo, a pesar de los avances en la comprensión de la estructura del carbón, hay todavía muchas interrogantes. Una de ellas deriva del hecho de que se sigue viendo al carbón como una sola "unidad", aún a sabiendas de que en realidad su fracción orgánica es heterogénea, a causa de la variabilidad petrográfica. Cada maceral tiene diferente composición química; por ejemplo, las liptinitas son mucho más alifáticas que los otros macerales. Sigue sin tomarse en cuenta el papel de las arcillas y otros componentes inorgánicos en los procesos descritos.

AGRADECIMIENTO

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

REFERENCIAS

1. Sangon, S., Ratanavaraha, S., Ngamprasertsith, S., Prasassarakich, P. (2006). "Coal liquefaction using supercritical toluene-tetralin mixture in a semi-continuous reactor". *Fuel Processing Technology* **87**, 201-207.
2. Iino, M., Takanohashi, T., Oshuga, H., Toda, K. (1988). "Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature". *Fuel* **67**, 1639-1647.
3. Miura, K., Shimada, M., Mae, K., Huan, Y. (2001). "Extraction of coal below 350°C in flowing non-polar solvent". *Fuel* **80**, 1573-1582.
4. Zhuo, Y., Herod, A., Kandiyoti, R. (2003). "Thermochemical reactions of middle rank coals" in: *Natural and Laboratory-simulated thermal geochemical processes* R. Ikan (Editor). Kluwer Academic Publishers, Boston, 53-151.
5. García-González, M., Surdam, R., Lee, M. (1997). "Generation and expulsion of petroleum and gas from Almond Formation coal, Greater Green River Basin, Wyoming". *AAPG Bulletin* **81**, 2-81.
6. Dryden I. G. C. (1951). "Action of solvents on coals at lower temperatures". *Fuel* **30**, 39-44.
7. Van Krevelen, D. (1961). "Coal". Elsevier Scientific. Publishing Company, 513 páginas.
8. Marzec, A. (1986). "Macromolecular and molecular model of coal structure". *Fuel Processing Technology* **14**, 39-46.
9. Kreulen, D. (1952). *Elementos de Química del carbón*. Madrid, Ediciones Aguilar, S.A., 263 p.
10. 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.
11. Krichko A., Gagarin S., (1990) "New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation processes". *Fuel* **69**, 885-891.
12. Muntean, J. Stock, L. (1991). "Solid-state ¹³C NMR spectroscopy of Pocahontas No. 3 coal". *Energy & Fuels* **5**, 767-769.
13. Nishioka, M. (2001). "Dependence of solvent swelling on coal concentration: a theoretical investigation". *Energy & Fuels* **15**, 1270-1275.