

## APUNTES

# Despolimerización del carbón mineral: Una fuente alterna de valiosos productos químicos

Manuel Martínez y Grony Garbán

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, Centro de Geoquímica, e-mail: manmarti@gea.ciens.ucv.ve / ggarban@strix.ciens.ucv.ve

### RESUMEN

Buscando transformar el carbón mineral en materiales más sencillos, se han ensayado varios procedimientos químicos (licuaciones, pirólisis, hidrogenación). Se presenta una exposición de las características y antecedentes de la despolimerización, y su aplicación en carbones venezolanos.

**Palabras clave:** Carbón, despolimerización, Venezuela.

**Mineral coal depolymerization: An alternative source of chemical products**

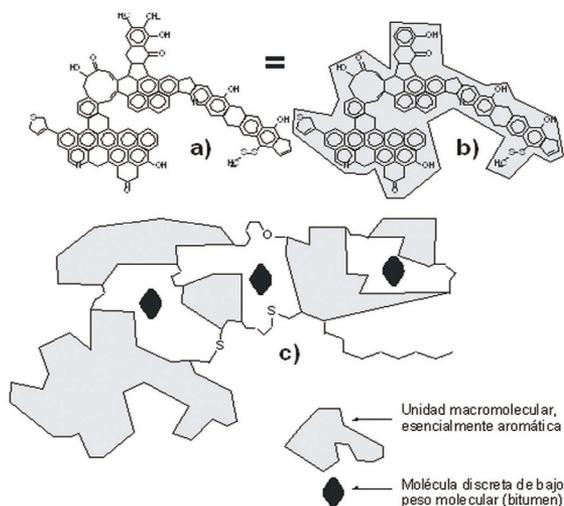
### ABSTRACT

Looking for the coal conversion into simpler materials, several procedures have been assayed (liquefaction, pyrolysis, and hydrogenation). In this study, a comprehensive review of coal depolymerization is exposed, and its feasibility in Venezuelan coals.

**Key words:** Coal, depolymerization, Venezuela.

### INTRODUCCIÓN

El carbón mineral es uno de los materiales orgánicos más complejos que existen en la naturaleza. Posee una intrincada estructura macromolecular tridimensional, conformada por "bloques" de unidades aromáticas policondensadas. Estos bloques policíclicos contienen heteroátomos como N, S y O, unidos entre sí por "puentes" metilénicos, uniones oxo (R-O-R) y sulfuros o disulfuros (R-S-R y R-S-S-R). Ocasionalmente los puentes están conformados por cadenas alifáticas de longitud variable. Dentro de este complejo entramado tridimensional se encuentran "atrapadas" algunas moléculas pequeñas (Gráfico 1). Tal red macromolecular es insoluble en solventes



**Gráfico 1.** Modelo estructural del carbón: (a) Unidad policíclica típica de la macroestructura; (b) estas unidades se representan como ladrillos o bloques poli-aromáticos; (c) los distintos bloques se unen a través de puentes de heteroátomos o alifáticos, incluyendo moléculas de bajo peso molecular. Fuente: Marzec (2004).

orgánicos de bajo peso molecular (por ejemplo, hexano, benceno).

Se han ensayado diversas técnicas químicas que buscan llevar el carbón a materiales líquidos o sólidos más sencillos: pirólisis, licuación, hidrogenación, destilación destructiva, etc., con resultados variables. A finales de la década de los 80 e inicio de los 90 del siglo pasado, se iniciaron ensayos de "despolimerización" del carbón, asistida por catalizadores, que involucraron la participación de solventes dadores de protones. Los primeros ensayos buscaban elucidar de manera más clara la estructura del carbón, por lo cual se efectuaron a temperaturas cercanas a la ambiental (para evitar la descomposición de los productos). Posteriormente los experimentos de disolución / despolimerización del carbón se diseñaron a altas temperaturas y presiones para así mejorar el rendimiento de despolimerización.

Los resultados lucen prometedores, si bien queda mucho camino por andar.

Todos los ensayos de conversión de carbón, incluyendo la despolimerización, buscan llevar el material de partida, complejo e insoluble, a productos sencillos, que poseen mucho valor industrial y económico. En adición, los productos derivados de la transformación del carbón son menos agresivos ambientalmente que el carbón original. Por estas razones, los países productores de carbón tienen

interés en el desarrollo de tecnologías eficientes de conversión.

Venezuela posee importantes reservas de este recurso no renovable (Gráfico 2) pero los yacimientos explotados en el país colocan el carbón directamente en puerto para exportación. Los principales compradores son USA, Holanda, Reino Unido y Alemania, que los utilizan principalmente para calefacción.



**Gráfico 2.** Principales manifestaciones carboníferas en Venezuela.

Nuestros carbones, a causa de su carácter eminentemente bituminoso, se prestan para su uso como fuente de materiales sencillos, sumamente valiosos para la industria química, y que pueden también ser incorporados como nuevas corrientes aromáticas en la industria petroquímica, con lo que incrementaría notablemente el valor agregado del carbón nacional. El presente trabajo plantea los aspectos básicos de la despolimerización del carbón, y los resultados de ensayos previos realizados en carbones venezolanos.

## ORIGEN Y COMPOSICIÓN DEL CARBÓN MINERAL

El carbón es el producto final de la acumulación y soterramiento de restos vegetales en ambientes sedimentarios que propician una gran acumulación de estos materiales (por ejemplo, pantanos

y marismas). El material orgánico inicial se denomina turba. La turba sufre todo un conjunto de cambios bioquímicos iniciales, promovidos por bacterias anaeróbicas. Posteriormente, por efecto de subsidencia, la turba sufre soterramiento hasta profundidades tales en la corteza terrestre, que la temperatura se incrementa por efecto del gradiente geotérmico; la presión también se incrementa notablemente. La presión y la temperatura promueven todo un conjunto de cambios químicos y físicos en la turba, hasta convertirla en carbón mineral.

Dado que el soterramiento es gradual, también los cambios composicionales en el carbón son paulatinos, dependiendo de la intensidad con la que operan las variables presión y temperatura, y del tiempo al que ha estado sujeto a tales factores.

En el cuadro 1 presenta las características morfológicas y composicionales de las diferentes variedades de carbón. Si la presión y la temperatura continúan ejerciendo su acción sobre una antracita, el carbón, entra en el ámbito del metamorfismo. Los cambios que tienen lugar son eminentemente estructurales con arreglos cristalográficos, mientras que los cambios químicos son mínimos o inexistentes; bajo esas condiciones extremas (temperaturas superiores a los 400 °C y presiones sobre los 0,8 GPa) se formará grafito.

Variedad	Características	C (%)	H (%)	O (%)	Humedad (%)	Materia Volatil (%)
Turba	Material marrón no consolidado, abundante en restos degradados de raíces y hojas. Contenido de carbono apenas ligeramente superior al de la madera (~ 45 % C)	~50	~20	~25	~25	~
Lignito	Primera forma de carbón. Marrón oscuro, consolidado, pero friable. Presenta a nivel microscópico formas remanentes del tejido vegetal original	~65	~15	~20	~20	~
Carbón sub-bituminoso	Carbón negro, brillante, pero aún fácilmente desmoronable. Contiene numerosas estructuras vestigiales de tejido vegetal. Material fácilmente combustible	~75	~10	~15	~15	~50
Carbón bituminoso	Carbón negro, brillante, duro, bien consolidado. Presenta muy pocas o ninguna estructura vestigial de las plantas que lo formaron. Excelente como fuente de coque y combustible	~85	~6	~8	~8	~40
Antracita	Variedad de carbón con brillo semimetálico, muy duro, de color gris acero. Está compuesto casi totalmente por carbono	>95	< 1	< 3	< 3	< 10

*Nota.* Los valores numéricos son muy variables y constituyen sólo una guía aproximada.

A causa del tipo de materia orgánica que da origen al carbón (eminentemente terrestre), el aporte de lignina y en general componentes lignocelulósicos proporciona un marcado carácter aromático. Como se indica a continuación:

- Naturaleza y estructura del solvente.
- Tipo de carbón (rango).
- Grado de subdivisión.
- Temperatura de ebullición del solvente.
- Humedad presente en el carbón y/o en el solvente.

En la década de los 80 se patentó el proceso SRC ("solvent refined coal") que consiste en esencia en el tratamiento del carbón con solventes dadores de protones (ejemplo, decalina o tetralina) a temperaturas superiores a los 250°C en presencia de hidrógeno. En estas condiciones tiene lugar la ruptura hemolítica de enlaces, que son cubiertos por hidrógenos liberados por el solvente; mediante este procedimiento se obtienen fragmentos cada vez más pequeños y se evita la recombinación de los radicales libres formados.

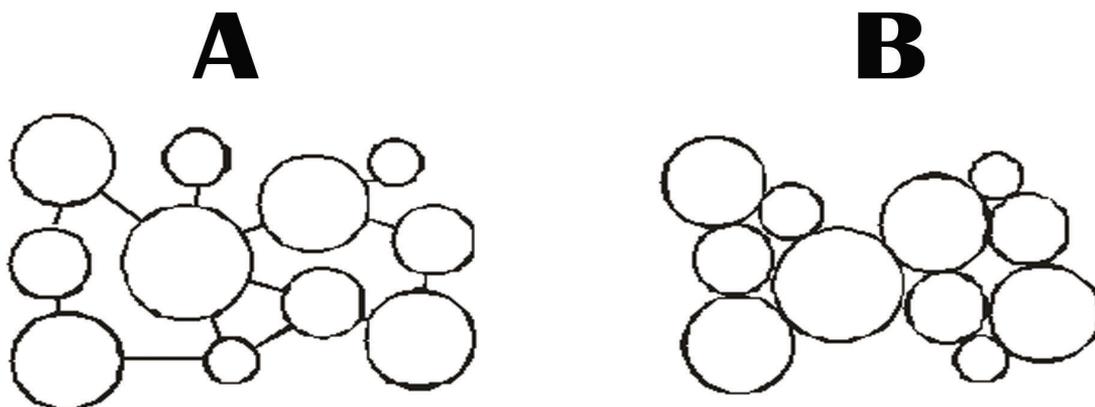
A finales de la década de los 80 se reportó altos porcentajes de extracción de carbón mediante el uso de la N-metilpirrolidona –NMP- (Iino et al., 1988). Estos autores describieron la extracción de un conjunto de carbones con una mezcla 1:1 de NMP-CS<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Los carbones cubrieron un amplio espectro de rangos, y los rendimientos de extracción variaron ampliamente, alcanzando un máximo en los carbones bituminosos de medio volátil. Altos rendimientos de extracción (30-66% C) se encontraron en 29 de los 49 carbones examinados; los carbones con mejores propiedades coquizantes presentaron los mayores rendimientos de extracción.

La mezcla NMP-CS<sub>2</sub> presenta una alta sinergia en la extracción del carbón; los rendimientos pueden incrementarse al efectuar la extracción a la temperatura de ebullición del NMP (202°C). Los extractos obtenidos representan fragmentos despolimerizados de la macroestructura del carbón,

y han sido caracterizados mediante diversas técnicas.

### DESPOLIMERIZACIÓN

Desde el reporte inicial de las altas extracciones de la mezcla NMP-CS<sub>2</sub>, se han llevado a cabo numerosos estudios, y el hombre ha aprendido bastante acerca de la estructura del carbón (Gráfico 2). El estudio de la energía de activación asociada al fenómeno de hinchamiento (“swelling”) en presencia de solventes, es menor a la correspondiente a un enlace covalente; en adición, las altas extracciones aún a temperatura ambiental indican que las interacciones asociadas son del tipo puente de hidrógeno, y no covalente. Este resultado obliga a modificar el modelo aceptado para la estructura del carbón, en el que los bloques poliaromáticos están enlazados por puentes CH<sub>2</sub> o por heteroátomos.



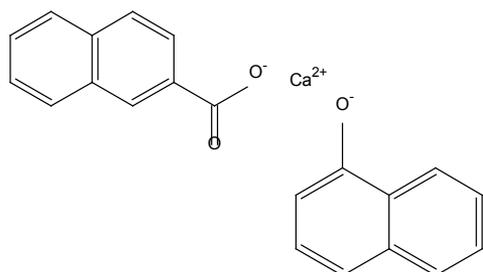
**Gráfico 3.** Modelos de entramado tridimensional del carbón: (A) Red macromolecular covalente y (B) red macromolecular asociada físicamente. Fuente: Modificado de Nishioka (2001).

La presencia de pequeñas cantidades de algunos compuestos orgánicos mejoran los rendimientos de extracción. La adición de tetracianoetileno o ciertas aminas como la p-fenilendiamina (Giray et al., 2000) llevan los rendimientos de extracción de un carbón hasta 81%, en contraste con el uso de los solventes sin la amina (51% en NMP-CS<sub>2</sub>).

Otro hecho de interés es el papel que ejerce la desmineralización previa del carbón sobre el rendimiento de la extracción. El tratamiento ácido previo del carbón propicia un incremento del

rendimiento de extracción. ¿Cómo interpretar este resultado?, Opaprakasit (2003) afirma que el papel de los cationes en la estructura es la formación de interacciones ión-dipolo que actúan como puentes entre bloques policíclicos, a través de uniones carboxilato o fenolato.

El tratamiento ácido remueve especies catiónicas, entre ellas Ca<sup>++</sup> y Mg<sup>++</sup>, con la consiguiente sustitución de interacciones ión-ión o ión-dipolo por puentes de hidrógeno (Gráfico 4).



**Gráfico 4.** Unión de bloques aromáticos mediante puentes metálicos.

## DERIVADOS DEL CARBÓN

El carbón mineral es la fuente más importante y variada de compuestos orgánicos, y a continuación se presenta una lista reducida de productos: metano, acetileno, etileno, propileno, amoníaco, benceno, tiofenos, tolueno, xilenos, estireno, indeno, naftaleno, bifenilo, fluoreno, acenafeno, fluoranteno, pireno, fenoles, cresoles, piridina, quinoleina, catecoles, carbazoles. Estos y otros componentes constituyen las materias primas para la elaboración de plásticos termoestables, cosméticos, medicamentos, explosivos, pigmentos, pinturas, solventes, lubricantes, breas, alquitranes, y materiales especiales. Sin embargo, es todo un reto al químico y al ingeniero químico, el diseño de procesos de despolimerización de bajo costo, que no requieran el uso de altas temperaturas, y que sean eficientes en la formación de los compuestos antes enlistados. A todo esto debe sumarse la componente ambiental: ¿cómo generar toda esta gama de componentes sin perjudicar al ambiente?.

## ESTUDIOS EN VENEZUELA

### Primeros Estudios

Seoanes en 1969, publica el primer estudio de extractos de carbón de Lobatera, Edo. Táchira, con acetona y otros solventes convencionales; los extractos fueron analizados por espectroscopía de infrarrojo. En 1984, Martínez estudió los rendimientos de extracción de carbones del yacimiento Paso Diablo, en Guasare, Edo. Zulia, usando como solventes n-hexano, benceno, diclorometano, acetona, etanol, tetrahidrofurano (THF) y piridina, en forma secuencial; los rendimientos no superaron el

1-2% en la mayoría de los solventes; la extracción con THF alcanzó casi el 8%, mientras que con piridina obtuvo rendimientos superiores al 15%. Los extractos, estudiados mediante RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  revelaron el predominio de estructuras aromáticas y polares sobre las alifáticas; los extractos de THF y piridina resultaron insolubles en cloroformo deuterado, por lo que no obtuvo los espectros de RMN; sus espectros de infrarrojo no mostraron suficiente resolución para ser elucidados.

Posteriormente, Martínez et al. (1989) y Moreno et al. (1995) hacen uso de extractos de carbones venezolanos para derivar información geoquímica sobre su origen y madurez. Rivas (1994) extrajo carbones de Guasare con tolueno bajo condiciones supercríticas, en lo que vendría a ser el primer ensayo reportado de extracción de carbones venezolanos a altas presiones y temperaturas.

### Solventes No Convencionales

Morales (2006) reporta rendimientos de extracción superiores al 35 % en carbón de Fila Maestra (subbituminoso) haciendo uso de la piperidina como solvente. Los espectros de RMN de protones revelan una composición extremadamente compleja para el extracto, que no puede redisolverse en el solvente una vez purificado, y es sólo parcialmente soluble en cloroformo.

Actualmente se están llevando a cabo estudios dirigidos hacia el efecto del tratamiento térmico con radiación de microondas sobre el carbón, sobre los rendimientos de extracción (Balza, 2006).

### Desmineralización Previa

Otros resultados interesantes derivan de la desmineralización previa del carbón de Guasare (bituminoso) con ácido perclórico y con ácido metanosulfónico; contrariamente a lo aseverado en la literatura, la identidad del ácido utilizado sí afecta el rendimiento de extracción: el porcentaje se incrementa de 24 a 31 % al pasar del primer ácido al segundo, utilizando N,N-dimetilformamida como solvente, a su temperatura de ebullición ( $152^\circ\text{C}$ , Gamboa et al., 2007; 2008).

## Adición de Aminas

Muy prometedores han sido también los resultados obtenidos adicionando aminas aromáticas a la mezcla de reacción carbón – solvente (Macedo, 2007). La literatura refiere que los efectos electrónicos de las aminas son determinantes en el efecto sobre la extracción. Los resultados obtenidos indican claramente que el tipo de carbón y las condiciones de reacción son tan importantes como la naturaleza de la amina.

## Sales Fundidas

De sumo interés han resultado los ensayos de despolimerización haciendo uso como solventes iónicos, de sales fundidas (Caripe, 2008). Se obtienen rendimientos más bajos que con THF o con NMP, pero la naturaleza de los compuestos obtenidos parece ser más sencilla, obteniéndose fracciones solubles en piridina de hasta un 50%. Es de hacer notar que con el conjunto de sales FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub> los rendimientos obtenidos son mucho mayores que para el conjunto FeCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl, observando de manera clara que la presencia del ZnCl<sub>2</sub> posee influencia positiva en el proceso de despolimerización combinado con el FeCl<sub>3</sub>.

La acidez Lewis del ZnCl<sub>2</sub> ha sido considerada por Miyake et al. (1982) como un factor importante en la alta actividad para procesos de hidrocrqueo. Este resultado es de interés en los procesos de licuación o despolimerización, aumentando su actividad al combinarse con otros ácidos de Lewis como el FeCl<sub>3</sub>.

## Despolimerización Conjunta

Se consideró la presencia de material agregado al carbón que pudiera tener un efecto sinérgico sobre el fenómeno de despolimerización. Y qué mejor sustrato que uno que pudiese a su vez ser el producto de un uso previo pero que actualmente represente un pasivo ambiental: plásticos en general. Para este fin se ensayó con tres polímeros diferentes, polipropileno, poliestireno y caucho. Los ensayos de despolimerización conjunta se llevaron a cabo en diferentes condiciones. En todos los casos se utilizó una mezcla aproximadamente 1:1 m/m de polímero a carbón, y una mezcla 1:1 v/v de etilendiamina-NMP.

## Cuadro 2

Conversión de Sistemas Mixtos Carbón / Polímero a 200 °C y 300 °C.

	Conversión experimental (%)	
	200 °C	300 °C
Carbón / polipropileno	71 ± 7	59 ± 7
Carbón / poliestireno	54 ± 7	45 ± 7
carbón / caucho	83 ± 7	74 ± 7

En el cuadro 2 presenta valores de conversión a líquidos muy similares a las que exhiben el carbón o el polímero en forma independiente. En otras palabras, el fenómeno de sinergia es prácticamente nulo dentro del error experimental, en los polímeros ensayados y a las temperaturas de trabajo y la temperatura no favorece el proceso.

## A MODO DE CONCLUSIÓN

A pesar de que, en los actuales momentos el uso más frecuente que se da al carbón venezolano se centra en su aplicación como combustible fósil o en la industria metalúrgica, existen procedimientos que permiten el aumento del valor agregado de la materia prima, en función de la obtención de materiales derivados de la modificación estructural del carbón. En este sentido se plantean una serie de metodologías, dentro de las cuales la despolimerización del carbón por diversos métodos (asistida por solventes degradativos, por sales fundidas, por catalizadores ácidos, etc.) se perfila como la vía más efectiva para obtener los derivados del carbón. Sin embargo es importante destacar que los resultados mostrados aquí, más que hacer hincapié en los aspectos técnicos de la despolimerización, buscan presentar los avances logrados en el estudio de la despolimerización con los carbones venezolanos. Queda aún mucho camino por andar, pero los resultados son altamente prometedores.

## REFERENCIAS

- Balza, L. (2006). *Efecto del pretratamiento térmico sobre los rendimientos de extracción en carbones venezolanos*. Caracas, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
- Caripe, O., y Martínez, M. (2008). Despolimerización de un carbón bituminoso en sales fundidas. 11° *Latin American Congress on Organic Geochemistry*. Porlamar, Venezuela.
- Gamboa, A., Martínez, M. y Garbán, G. (2007). Evaluación de condiciones óptimas de extracción de productos solubles en el carbón de Naricual, estado Anzoátegui. *VIII Congreso Venezolano de Química*, Caracas.
- Gamboa, A., Martínez, M., y Garbán, G. (2008). Estudio de los productos obtenidos de la despolimerización del carbón de Naricual con tratamiento ácido previo. *1° Simposio Venezolano de Geoquímica*, Caracas.
- Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H., y Toda, K. (1988). Extraction of coals with CS<sub>2</sub>-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature: Effect of coal rank and synergism of the mixed solvent. *Fuel*, 67 (12), 1639-1647.
- Macedo, A. (2007). *Efecto de la adición de aminas sobre la extracción de carbones venezolanos de diferentes grados de madurez*. Caracas, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
- Martínez, M. (1984). *Caracterización espectroscópica de materiales orgánicos solubles de carbones venezolanos*. Caracas, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
- Martínez, M., Escobar, M., y Galarraga, F. (1989). Caracterización geoquímica preliminar de algunos carbones venezolanos. *Memorias VII Congreso Geológico Venezolano*, 4, 1877-1896.
- Marzec, A. (2002). Towards an understanding of the coal structure: A review. *Fuel Processing Technology*, 77-78, 25-32.
- Miyake, M., Sakashita, H., Nomura, M., y Kikawa, S. (1982). Catalytic activities of binary molten salts composed of ZnCl<sub>2</sub> and metal chlorides for hydrocracking of phenanthrene. *Fuel*, 61, 124-128.
- Morales, L. (2006). *Caracterización espectroscópica de los extractos de carbón de Fila Maestra mediante solventes nitrogenados*. Caracas, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
- Moreno, O., Martínez, M., y Escobar, M. (1995). Geoquímica orgánica del carbón de Fila Maestra, estado Anzoátegui, Venezuela. *Journal of South American Earth Sciences*, 8, 201-208.
- Nishioka, M. (2001). Dependence of solvent swelling on coal concentration: A theoretical investigation. *Energy & Fuels*, 15 (5), 1270 -1275.
- Opaprakasit, P. (2003). Interaction and the structure of coal. PhD. Thesis, Pennsylvania State University.
- Rivas, G. (1994). *Extracción de carbón de Gua-sare mediante tolueno, usando condiciones supercríticas*. Caracas, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
- Seoanes, J. (1969). *Estudios sobre carbones venezolanos*. Revista de la Sociedad Venezolana de Química, 7 (1), 25-39.
- Von der Brelje, N. (2008). *Estudio de la co-despolimerización de mezclas carbón-desechos plásticos asistida por solventes*. Caracas, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.

