

EXTRACCIÓN E HINCHAMIENTO DE CARBONES DEL CARIBE COLOMBIANO EN DIFERENTES SOLVENTES A TEMPERATURA AMBIENTE

R. Agulo*, J.Maury, F.Bernal

*ricardoangulo20@hotmail.com

Grupo de investigación del carbón GIC, Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad del Atlántico, Km 7 antigua vía a Puerto Colombia, AA 1890, Barranquilla.

Resumen. Cinco carbones colombianos de la costa caribe: Cerrejón Norte(CN), La Loma(L), Oreganal(O), La Jagua(J) y Montelíbano(M) fueron extraídos e hinchados con diez solventes a temperatura ambiente: Dietileter(DE), Heptano(He), Tetracloruro de carbono(TCC), Tolueno(To), Tetrahidrofurano(THF), Cloroformo (ClF), Acetona(Ac), Piridina(Pi), Metanol(Me), Monoetilamina (MEA). La mayor extracción se obtuvo con el carbón de M en Pi (13.68 %). Los porcentajes de extracción más bajos se obtuvieron con el carbón de CN. Sin embargo, sus residuos de extracción tuvieron el más alto hinchamiento de todos los carbones estudiados. El carbón de M también alcanzó el mayor hinchamiento con la (MEA), $Q=2.32$. Este sistema presentó una alta afinidad, que se hace evidente por la formación de un gel. En general la Pi fue el mejor solvente de extracción e hinchamiento para el resto de carbones utilizados. El análisis de los resultados nos permite concluir que en el carbón de M predominan las interacciones tipo puentes de hidrógeno, mientras que en el carbón de CN predominan las interacciones de tipo aromático (transferencia de carga, etc.) Finalmente, se observó la tendencia a la disminución de la extracción y el hinchamiento con el aumento de rango.

Palabras Claves: hinchamiento volumétrico; extracción ; carbón.

Abstract. Five caribbean colombian coals were extracted and swelled in different (10) solvents at room temperature in an attempt to study predominant secondary interactions in these coals. The extraction coal residues were additionally swelled using the same solvents. The highest extraction yield was obtained in Montelibano coal with Pyridine, PYR (13.68 wt %, daf). The lowest extraction yields were obtained in Cerrejon coal. However, its extraction residues reached the highest swelling ratio of all the coals studied. Montelibano coal also reached the highest swelling ratio in original coals with Monoethanolamine (MEA), $Q = 2.32$, this system showed a high affinity, that can be seen by the formation of a gel structure. In general, PYR was the best extraction and swelling solvent for the rest of coals in this study.

It can be concluded from the analysis of the results that Montelibano coal has predominantly hydrogen bond interactions in its structure, while in Cerrejon coal aromatic interactions (i.e. charge transfer) are

supposed to predominate, although it is considered to have a mainly covalent crosslinked structure.

Finally, a tendency to decrease both extraction and swelling upon coal rank decreases was observed.

Key-Words: volumetric swelling; extraction; coal.

1. Introducción

La extracción e hinchamiento con solventes orgánicos han sido técnicas que se han venido utilizando para investigar la estructura química de los carbones. El porcentaje de extracción obtenido con un solvente orgánico varía de acuerdo a la naturaleza del solvente y del tipo de carbón. Dryden encontró que un buen solvente para los carbones tiene un átomo de nitrógeno u oxígeno con un par de electrones listos para coordinación[1]. El comportamiento del carbón a la extracción depende de la naturaleza del solvente. Debido a la polifuncionalidad, presentes en la estructura del carbón, interacciones de tipo iónico, transferencia de carga, e interacciones $\pi - \pi$ están presentes. Cada solvente rompe interacciones determinadas. La Pi, uno de los mejores solventes de extracción rompe principalmente puentes de hidrógeno en la matriz carbonosa.

El modelo macromolecular de la red covalentemente entrecruzada no se aplica a todos los carbones, a pesar de que las extracciones relativamente bajas obtenidas con Piridina parecía confirmarlo, como demostró Nishioka[2] La investigación de la naturaleza real del entrecruzamiento en los carbones puede contribuir a optimizar los diferentes procesos de conversión.

El fenómeno del hinchamiento se ha utilizado de igual manera para investigar la estructura física del carbón[3] y develar la naturaleza del entrecruzamiento[2]. El hinchamiento es una manifestación de la interacción carbón solvente y se puede medir fácilmente utilizando el método volumétrico de Liotta y colaboradores[4] Nishioka[2, 5] utilizó el hinchamiento para verificar la importancia de las interacciones secundarias en el carbón. El hinchamiento de los residuos de extracción también permite evaluar la importancia de este tipo de interacciones.

En el presente artículo se evalúa la extracción y el hinchamiento de cinco carbones del Caribe colombiano con diez solventes de diferente naturaleza estructural para establecer diferencias estructurales y evaluar la importancia de las interacciones secundarias que predominan en sus estructuras fisicoquímica.

2. Metodología Experimental

2.1. Preparación de las muestras.

Muestras de cinco carbones del Caribe colombiano: J, CN, O, L y M de tamaño de partículas mayores de 4 mm se trituraron en un molino y luego se tamizaron para obtener fracciones para el análisis próximo e inmediato y para los procesos de extracción e hinchamiento. Sus análisis próximos e inmediatos se realizaron de acuerdo con las normas ASTM. Las muestras reducidas a 60 mm fueron

utilizadas para las experiencias de hinchamiento y la de 75-150 mm para la extracción. El carbón se sometió a secado a 105-110°C durante 40-60 min

2.2. Extracción con Solventes de los Carbones.

La muestra seca (1g) se extrajo con cada solvente (100 ml) bajo ultrasonido a temperatura ambiente por 30 min. El residuo fue lavado con acetona (10 min.) bajo ultrasonido varias veces para remover el solvente de extracción retenido(1). El porcentaje de extracción se determinó a partir del peso de residuo en base seca y libre de ceniza (daf)

$$\text{Extracción (wt \%, daf)} = \frac{[1 - (\text{residuo (g)}) (\text{carboón inicial (g)})] \times 100}{\left[1 - \left(\frac{\text{Ceniza(wt \%, db)}}{100}\right)\right]} \quad (1)$$

donde wt %: porcentaje en peso, db: base seca

2.3. Hinchamiento con Solventes.

La relación de hinchamiento (Q) fue medida por el método volumétrico de Hombach[3], Liotta y Green[6] modificado. El carbón (0,6g) se colocó en un tubo cilíndrico de 9 mm de diámetro. Se centrifuga a 1500 *rev/min* durante 30 *min*. Aproximadamente. Se mide entonces la altura inicial del lecho (h_1). Se adicionan 1,5 ml de solvente, se mezcla vigorosamente y se centrifuga nuevamente. Se mide entonces la altura final (h_2). La relación de hinchamiento (Q) se calculó como la relación de volumen de carbón antes y después de la adición del solvente, $Q = h_2/h_1$. El mismo procedimiento se aplicó a los residuos de extracción. Para el estudio del efecto de la humedad se utilizaron muestras de carbón sin secar.

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis Próximo y Último

Los Análisis Próximo y último de los carbones estudiados, así como el análisis mineralógico de las cenizas se muestran en las Tablas 1 y 2.

Según la norma de clasificación de la A.S.T.M. el carbón de M es un carbón subbituminoso A; L es un carbón bituminoso alto en volátiles C; los carbones de O, El CN y J son carbones bituminosos altos en volátiles B. El carbón de M es el de más bajo rango (68 %C), cerca de la frontera de los lignitos; presenta el mayor contenido de oxígeno junto con el carbón de la L..

El análisis mineralógico nos indica que el carbón de M tiene mayor cantidad de iones metálicos Calcio, Sodio y Magnesio. Los carbones de O y J por su parte, como la mayoría de los carbones bituminosos altos en volátiles tienen menor cantidad de estos iones..

Tabla 1.
Análisis Próximo y Último

	Análisis Último (<i>daf</i>)				Análisis Próximo		Análisis Próximo (B seca)		
	% C	% H	% S	% O+ N ^a	% Ce	% Mv	% Cf	Ca ^b	% Hu
M	68.8	4.7	0.57	25.8	3.4	46.11	50.42	11367	14.6
L	76.3	5.1	0.57	18.0	5.5	38.97	55.52	12455	11.8
O	79.2	5.2	0.42	15.1	1.4	39.41	59.2	13510	13.1
CN	80.1	5.7	1.27	12.8	4.5	39.34	56.10	13358	7.50
J	81.1	5.5	0.45	12.8	5.3	39.93	54.71	13476	5.20

Ce. = Ceniza, Mv = Materia Volátil, Cf = Carbono Fijo, ^aPor diferencia, Ca = poder calorífico ^bEn BTU/Lb, O = Oxígeno y N = Nitrogeno.

Tabla 2.
Análisis Mineralógico de Cenizas (wt %)

	CN	L	M
<i>Fe₂O₃</i>	18.45	8.14	13.24
<i>CaO</i>	2.440	2.99	10.93
<i>MgO</i>	1.100	1.41	3.150
<i>Na₂O</i>	1.200	0.45	0.670
<i>K₂O</i>	2.170	0.86	0.360
<i>Mn₃O₄</i>	0.110	0.08	0.130
<i>SiO₂</i>	52.75	68.21	18.94
<i>Al₂O₃</i>	18.95	13.05	28.40
<i>TiO₂</i>	0.950	0.67	1.210
<i>P₂O₅</i>	0.240	0.18	0.820

4. Hinchamiento

4.1. Hinchamiento de los Carbones Secos.

En la Tabla 3 se observan los resultados del hinchamiento de los carbones en los 10 solventes a un tiempo de 7 días, tiempo en el que se considera se ha alcanzado el equilibrio de hinchamiento para el sistema carbón-solvente dado y por consiguiente el valor de Q es constante. También se evaluó el hinchamiento a los 11 días (Tabla 4) y se observó que la variación es pequeña respecto a los siete días en la mayoría de los casos.

Los valores de Q listados son un promedio entre los valores originales y sus réplicas. La desviación promedio de los datos fue de $\pm 0,04$ que implica un grado de confiabilidad satisfactorio en los ensayos.

Los carbonos están ordenados de menor a mayor contenido de carbón y los solventes están ordenados de menor a mayor Parámetro de Solubilidad (Tabla 3 y 4).

El máximo valor de hinchamiento de todas las experiencias se obtuvo con el carbón de M en MEA, $Q = 2,32$. En las experiencias con este solvente se observó la formación de una especie de gel, en la que parece no haber solvente libre. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta la doble funcionalidad de la MEA (Grupo amino e hidroxilo) cuyos heteroátomos (N y O) son los responsables de la mayoría de las interacciones secundarias en los carbonos de bajo rango. Estos grupos están ubicados en los extremos de la molécula lo que hace que la MEA quede unida al carbón de forma compleja por dos sitios.

Tabla 3.
Hinchamiento de los Carbonos Secos (7 días)

	M	L	O	CN	J
Dietil-Eter	1.17	1.17	1.19	1.06	1.08
Heptano	1.05	1.12	1.07	1.07	1.05
CCl4	1.11	1.18	1.03	0.95	1.09
Tolueno	1.08	1.20	1.23	1.16	1.33
THF	1.68	1.50	1.65	1.43	1.71
Cloroformo	1.15	1.02	1.14	0.90	1.30
Acetona	1.33	1.09	1.20	1.14	1.26
Piridina	2.04	1.61	2.10	1.61	1.77
Metanol	1.20	1.13	1.08	0.96	1.05
MEA	2.32	1.51	1.74	1.36	1.40

Tabla 4.
Hinchamiento de Carbonos Secos (11 días)

	M	L	O	CN	J
Dietil-Eter	1.176	1.095	1.120	1.025	1.254
Heptano	1.034	1.109	1.035	1.050	1.084
CCl4	1.061	1.010	1.029	0.968	0.944
Tolueno	1.066	1.060	1.074	1.135	1.131
THF	1.707	1.521	1.695	1.387	1.650
Cloroformo	1.133	1.036	1.073	0.949	0.999
Acetona	1.353	1.149	1.267	1.140	1.251
Piridina	2.094	1.660	1.802	1.623	1.929
Metanol	1.171	1.114	1.070	0.934	1.087
MEA	2.314	1.539	1.396	1.391	1.834

La MEA es el solvente más polar y básico utilizado, por lo que tiene gran capacidad de romper interacciones carbón-carbón (puentes de hidrógeno) y formar nuevas interacciones carbón-solvente hinchando el carbón. La MEA queda entonces unida al sistema carbonáceo por estas nuevas asociaciones o puentes cuya

fuerza es tal que el solvente no es totalmente expulsado del carbón por el reordenamiento de la estructura carbonácea para buscar un estado energético más estable.

Con algunas excepciones, el orden en que hincharon los carbones en los solventes, especialmente los polar, fue: $M > O, J > L \gg CN$. El carbón que mejor hinchó en casi todos los solventes fue el de M. Sin embargo, su hinchamiento sólo fue apreciable en MEA, PYR y THF, los solventes más polares y con capacidad de romper y formar nuevos puentes de H. El carbón de M es el de más bajo rango de la Costa con alto contenido de Oxígeno, volátiles y gran cantidad de grupos -COOH e -OH, hecho evidenciado por su capacidad de intercambio iónico natural[7]. En los carbones de la Costa Atlántica los resultados de hinchamiento y extracción obtenidos son similares a los presentados para carbones internacionales del mismo rango[8, 4, 9]. Ha sido reportado que a medida que aumenta el rango aumentan el hinchamiento y la extracción en buenos solventes[4], no obstante, en las experiencias el mejor comportamiento en el hinchamiento se presentó en el carbón de más bajo rango. Una explicación de esto puede ser la mayor afinidad entre el carbón de M y los mejores solventes (solventes polares) con respecto a los otros carbones. Los mejores solventes son más efectivos con las interacciones más abundantes en el carbón de M (puentes de Hidrógeno), logrando mayor penetración por la ruptura de buena parte de esas asociaciones. La ruptura ocurre cuando la molécula que hincha actúa como un donador de puentes de H y reemplaza el grupo donador en el carbón, esto causa la expansión de la estructura del carbón, pero conlleva a la retención de la molécula en el carbón. Es de esperarse que el efecto del solvente sea menor en los carbones con menor cantidad de puentes de H (mayor rango), por lo que tendrá mayor dificultad de penetración y por tanto de hinchar el carbón. Esto explica el menor hinchamiento en el resto de los carbones. Un comportamiento similar debe esperarse en la extracción.

El carbón de CN hinchó considerablemente menos que el resto de carbones en la mayoría de los solventes, esto implica que sus interacciones son de una naturaleza menos susceptible de ser disociada por estos solventes.

Todos los solventes presentaron, independientemente de su naturaleza, un comportamiento similar con los carbones, como puede observarse en la Figura 1 (Gráfica de la tabla 4). Las diferencias son solamente de magnitud entre los valores, y son más pronunciadas cuanto mejor es el solvente. La Pi, la MEA y el THF (Solventes de mayor polaridad) alcanzaron los mayores valores de hinchamiento con los carbones. Los valores de Q para estos solventes estuvieron muy por encima de los del resto ($Q > 1,4$); el 70 % de las experiencias alcanzaron valores muy pobres ($Q < 1,2$). El orden en que lograron hinchar fue: $Pi > MEA > THF \gg TOL, ACET$. El resto de solventes prácticamente no logró hinchar el carbón. La relación para este orden radica en la mayor efectividad que tienen para romper las interacciones más abundantes en estos carbones (puentes de H).

El mejor solvente de hinchamiento en los carbones, exceptuando el carbón de M, fue la Pi. Este solvente ha sido ampliamente utilizado en las investigaciones y procesos del carbón por sus buenos resultados[10, 11]. Su eficiencia con los

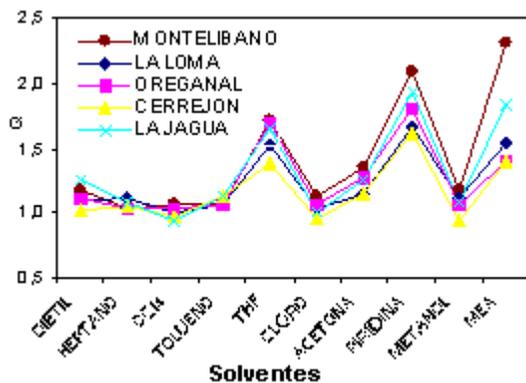


Figura 1: Comportamiento del hinchamiento de los carbones en diferentes solventes

carbones, independientemente del rango, se explica por su gran capacidad de romper puentes de hidrógeno (predominantes en los carbones de bajo rango) y al mismo tiempo atacar interacciones aromáticas (abundantes en los carbones de mayor rango). Este doble efecto se debe a la presencia de un átomo de N unido a un anillo aromático en su estructura.

4.2. Efecto de la Humedad sobre el Hinchamiento

En la Tabla 4 se encuentran los valores de Q para las experiencias con carbones originales. El objetivo es estudiar el efecto de la humedad sobre el hinchamiento de los carbones estudiados. El mayor valor de hinchamiento se alcanzó nuevamente con el carbón de M en MEA ($Q = 2.1$), ligeramente inferior que el valor encontrado en los carbones secos. En los casos de La Jagua y el Cerrejón (los carbones con menor humedad) los valores de hinchamiento, como era de esperarse, no variaron apreciablemente.

El comportamiento de los carbones con los solventes fue el mismo que en los carbones secos (Figura 1). En general, puede decirse que la influencia de la humedad en estos carbones sobre la magnitud del hinchamiento es poca, aún para los carbones con contenidos de humedad mayores como el carbón de M (14,65%), pues los valores de hinchamiento disminuyeron ligeramente con respecto a los secos. Ha sido reportado por Otake y Suuberg[12] que los carbones de bajo rango hinchan más lentamente si han sido secados. Es decir, que la velocidad de hinchamiento de los carbones húmedos es mayor que la de los carbones secos. En la Tabla 5 pueden observarse los valores de Q inicial, a 24 horas y en el equilibrio (7 días), para todos los carbones, (húmedos y secos) en Piridina, MEA y THF. Si la velocidad de hinchamiento de los carbones húmedos es mayor que la de los secos, como lo reportaron Otake y Suuberg, los valores de Q inicialmente alcanzados

deben ser un alto porcentaje del que finalmente se obtendrá en el equilibrio. En la Tabla 5 se observa que en los carbones húmedos se alcanza un 97-99 % del hinchamiento final en las primeras 24 h, mientras que en los carbones secos se obtiene en promedio un 83 % del hinchamiento final, independientemente del solvente.

La diferencia fue notoria aun en los carbones con bajo contenido de humedad (El Cerrejón y La Jagua). Esto confirma lo planteado por Otake y Suuberg, es decir que la velocidad de hinchamiento en los carbones estudiados es mayor cuando su contenido de humedad no ha sido removido.

Una explicación de este hecho es que la presencia de agua puede promover la solvatación parcial de las fuerzas iónicas que son abundantes en los carbones de bajo rango[4]. Esto favorecería la penetración del solvente acelerando el proceso de hinchamiento, lo que implica que las fuerzas iónicas junto con los puentes de hidrógeno, tienen una influencia significativa en la conformación estructural de estos carbones, en concordancia con el modelo asociado. Sin embargo, otras evidencias son necesarias antes de llegar a esta conclusión. Más adelante se discutirá este punto.

4.3. Hinchamiento de los Residuos de Extracción.

Los resultados de hinchamiento para los residuos de extracción de Piridina, THF y Tolueno de todos los carbones en los mejores solventes se muestran en la Tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1
Comparación del hinchamiento de los carbones en Piridina, MEA y THF

	Montelibano			La Loma			Oreganal		
	Q0	Q24	Q7	Q0	Q24	Q7	Q0	Q24	Q7
Carbones Secos									
Pi	1.7	1.8	2.0	1.6	1.6	1.6	1.5	1.7	2.1
MEA	1.8	2.2	2.3	1.2	1.5	1.5	1.4	1.5	1.7
THF	1.5	1.6	1.7			1.5			1.6
Residuo Piridina									
Pi	1.8	1.8	1.8	1.5	1.5	1.4	1.9	1.7	1.6
MEA	2.1	2.4	2.4	1.5	1.3	1.4	1.6	1.6	1.6
THF	1.4	1.5	1.6	1.7	1.7	1.5	1.6	1.5	1.6
Residuo THF									
Pi	1.7	1.8	1.7	1.33	1.6	1.4	1.7	1.7	1.6
MEA	2.2	2.5	2.1	1.2	1.4	1.3	1.6	1.7	1.7
THF	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5	1.3	1.6	1.6	1.6
Residuo MEA									
Pi	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5	1.4	2.1	2.2	2.2
MEA	1.6	1.6	1.6						
THF	1.5	1.6	1.5	1.4	1.3	1.4	1.6	1.3	1.5

Tabla 5.2
Comparación del hinchamiento de los carbones en Piridina, MEA y THF

	Cerrejón			La Jagua		
	Q0	Q24	Q7	Q0	Q24	Q7
Carbones Secos						
Pi	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.8
MEA	1.3	1.3	1.4	1.2	1.41	1.4
THF			1.4			1.7
Residuo Piridina						
Pi	1.8	1.8	1.7	1.8	1.9	1.7
MEA	1.4	1.6	1.6	1.6	1.5	1.6
THF				1.7	1.6	1.7
Residuo THF						
Pi	1.6	1.7	1.7	1.6	1.4	1.6
MEA	1.3	1.5	1.4	1.3	1.4	1.4
THF	1.7	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5
Residuo MEA						
Pi	2.5	2.7	1.9	1.9	1.9	1.9
MEA				1.4		
THF	1.6	1.5	1.6		1.4	1.4

Utilizando la comparación del comportamiento del hinchamiento de los carbones originales y los residuos puede extraerse información de la naturaleza de las interacciones predominantes en ellos.

La variación del hinchamiento con respecto a los carbones originales no fue uniforme en todos los carbones. El carbón de CN aumentó su hinchamiento en todos los residuos y en todos los solventes. En los residuos donde se obtuvo mayor extracción (Pi y To) el aumento fue considerable, especialmente con la Pi como solvente. Este inesperado comportamiento nos indica que la extracción facilitó el acceso del solvente al carbón, aumentando la interacción. Esto implica una disminución del entrecruzamiento, probablemente debido a que la mayor parte de los solubles extraídos debe estar compuesta por cadenas aromáticas relativamente largas, abundantes en el Cerrejón. Estas cadenas están fuertemente entrecruzadas, por lo que su remoción implica más espacio vacío y mayores lugares de penetración. La estructura aromática y condensada del carbón CN debe entonces estar unida en un porcentaje considerable por interacciones secundarias fuertes, es poco probable que el aumento del hinchamiento obedezca a la ruptura de enlaces covalentes. Un comportamiento similar, especialmente con el residuo de To en Pi, se presentó en los carbones de O y de J lo que confirma el efecto de la remoción de cadenas aromáticas sobre el hinchamiento. En los residuos de extracción con Pi el hinchamiento aumentó en todos los carbones, excepto en la Loma. Esto implica una disminución de la densidad del entrecruzamiento, que dependerá en cada carbón de la extensión de la extracción y de la naturaleza de la materia soluble extraída. Por ejemplo, en el carbón de

M donde se alcanzaron las mayores extracciones, es de esperar que haya mayor espacio para la penetración del solvente durante el hinchamiento; en El carbón de CN, como se discutió anteriormente también hubo aumento, aunque presentó menor extracción, esto se explicó porque los compuestos extraídos contribuían a la disminución del entrecruzamiento.

Hay otro factor a tomar en cuenta en la interpretación del hinchamiento de los residuos. El residuo presenta dos tipos de enlaces no covalentes: los que existían originalmente y los nuevos formados por el reordenamiento del carbón durante la extracción. Estas nuevas interacciones obstaculizan el hinchamiento pues el solvente debe romper también estas interacciones. En carbonos como el de M y CN, el efecto de estos nuevos enlaces no logró disminuir el hinchamiento; en el caso del carbón de M porque los solventes son capaces de romper estas interacciones y en el Cerrejón porque las bajas extracciones y poca funcionalidad no favorecen la formación de estas interacciones. La formación de estas nuevas asociaciones carbón-solvente puede explicar en parte el por qué los residuos del carbón de L disminuyeron su hinchamiento respecto al carbón original.

4.4. Efecto del Rango de los Carbones

Para analizar la relación entre el hinchamiento y el rango de los carbonos se utilizará como parámetro de rango el porcentaje de Carbono (%C). En la Figura 2 se observan los valores de Q versus el %C para los mejores solventes. Se aprecia que no existe una uniformidad de comportamiento, incluso entre carbonos con contenidos de carbono similares como los carbonos de O, CN y J, lo que pone en evidencia una vez más la existencia de diferencias estructurales entre ellos. La magnitud de los valores obtenidos es similar a la reportada internacionalmente para carbonos de %C cercanos. En ambos casos los valores de hinchamiento son menores que los obtenidos con carbonos de mayor rango. Este comportamiento inferior en los carbonos de menor rango se ha explicado considerando que está mayormente formado por una estructura de red covalente en virtud de su menor desarrollo con respecto a su origen vegetal [4]. Si esto es así, entonces el hinchamiento debe disminuir con el rango.

5. Extracción con Solventes

La Tabla 6 muestra los resultados para la extracción de los cinco carbonos estudiados. Los porcentajes de extracción obtenidos son semejantes a los reportados para carbonos de rango similar en artículos internacionales[8]. En general son bajos comparados con los alcanzados por carbonos bituminosos.

La máxima extracción se obtuvo en el carbón de M con la Pi, 13,68%. El carbón de M alcanzó las mayores extracciones en todos los solventes, excepto en Metanol. El orden en que fueron extraídos los carbonos en todos los solventes fue: M >> O > L > J >>CN, prácticamente el mismo orden en que hincharon. La Pi fue el mejor solvente de extracción en todos los carbonos, con valores considerablemente más altos que los obtenidos por el resto de solventes (55 %

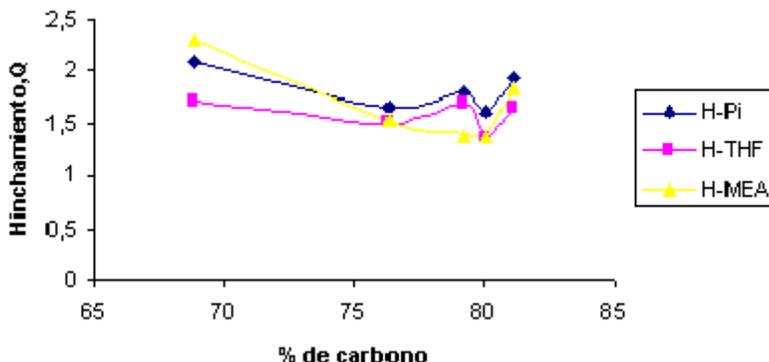


Figura 2: Hinchamiento en Pi, THF y MEA versus % de carbono de los carbones.

más altos que el promedio). El orden de extracción fue: Pi > To > THF a pesar que el To resultó un solvente más eficiente en la extracción que el THF, en virtud de su naturaleza aromática, semejante a los carbones. La acetona por el contrario fue el solvente más pobre en el proceso de extracción.

Tabla 6.
Resultados de Extracción (wt %, daf)

	M	L	O	CN	J
Heptano	6.900	5.060	5.610	1.26	5.870
Tolueno	11.18	6.170	9.130	4.89	6.140
THF	8.510	6.440	6.680	3.18	3.000
Acetona	2.670	1.540	1.910	1.10	1.180
Piridina	13.68	13.17	12.81	9.69	10.70
Metanol	4.530	4.760	7.000	4.45	5.320

En la Figura 3 se observa la variación de la extracción con el hinchamiento. La línea de tendencia evidencia que a medida que aumenta el hinchamiento puede esperarse mayor porcentaje de extracción.

La razón por el cual el carbón de M alcanza la mayor extracción está relacionada con el análisis realizado durante el estudio de hinchamiento. La gran capacidad de la Pi para romper los puentes de Hidrógeno, abundantes en el carbón de M, permite una mayor penetración y por tanto una mayor extracción de solubles. El alto hinchamiento que produce la Pi es otro factor que favorece, por la vía de aumentar la penetración.

La relativa facilidad con que el carbón de M es extraído indica que debe tener una estructura menos condensada, donde los sitios activos susceptibles de interactuar con la Pi deben ser accesibles.

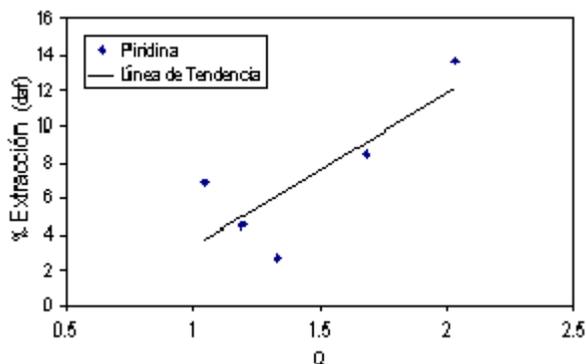


Figura 3: *Relación entre hinchamiento y la extracción de los carbones en Piridina.*

En general, las extracciones bajas permiten afirmar que, en estos carbones, hay un alto porcentaje de entrecruzamiento, como es previsible debido al rango de los mismos. La naturaleza de dicho entrecruzamiento es el punto de discusión, si éste es en su mayor parte covalente o por el contrario asociado.

En el carbón de M se alcanzó una buena extracción, especialmente con Pi y To. Esto indica que hay cierta facilidad de extraer compuestos aromático en éste carbón. Se supone, de igual manera que debe haber una mayor presencia de compuestos alifáticos solubles dado su menor desarrollo, hecho que se confirma con la buena extracción en He, un solvente que sólo extrae cadenas alifáticos.

En el caso de CN, con el que se obtuvieron las más bajas extracciones, los solventes que más lograron extraer fueron los aromáticos (Pi y To), lo que indica un mayor grado de aromaticidad, de acuerdo con los resultados obtenidos en el hinchamiento. Sin embargo, el He, solvente de carácter alifático no logró extraerlo en alguna extensión considerable.

La diferencia entre los resultados de las extracciones para los cinco carbones nos confirma las diferencias existentes entre sus estructuras, es así como los carbones de J, CN y O, con composiciones elementales semejantes (79, 80 y 81 % C respectivamente), presentan comportamientos radicalmente diferentes. Particularmente relevante es la diferencia planteada entre el carbón de CN y O, pues además de su similitud en su composición elemental provienen de la misma zona geográfica. Mientras el carbón de CN tiene el comportamiento más pobre; el carbón de O es, después del carbón de M, el de mejor comportamiento tanto en los procesos de hinchamiento como en la extracción. Parte del mejor comportamiento del carbón de O puede explicarse por su mayor contenido de oxígeno. Debe anotarse que los resultados obtenidos con el carbón de O se asemejan mucho más a los reportados para carbones bituminosos altos en volátiles típicos que los obtenidos con el carbón de CN. Este último es un carbón que presenta una baja reactividad en la mayoría de los procesos de conversión del

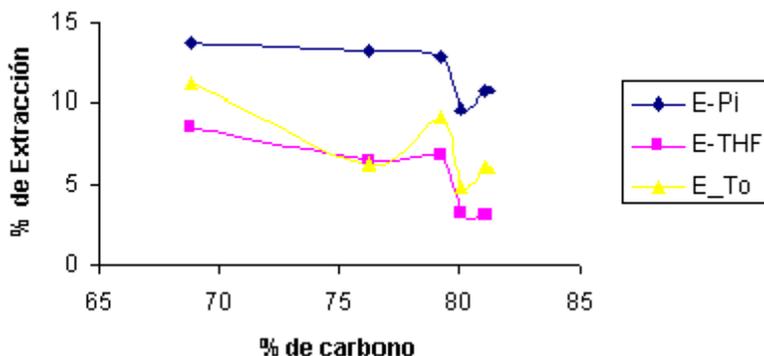


Figura 4: % de Extracción en Pi, THF y To versus % de carbono de los carbones.

carbón[13, 14]. El carbón de O debe entonces estar más entrecruzado por efecto de fuerzas secundarias tipo puentes de hidrógeno que el carbón de CN; los heteroátomos además deben estar ubicados en su estructura de modo que sean accesibles por parte de los buenos solventes donores. Este punto se discutirá más adelante al estudiar el efecto del rango de carbón en la extracción.

5.1. Efecto del Rango de los Carbones

La dependencia del porcentaje de extracción con el contenido de carbono puede verse en la Figura 4. Las curvas presentan nuevamente la tendencia que tuvieron en el hinchamiento. La extracción tiende a disminuir con el rango. Ha sido reportado[15] que la extracción aumenta a medida que aumenta el %C desde 65 hasta un 85 % y luego decrece rápidamente. Esto, más que una regla, es un intento por establecer una relación cualitativa entre ambos parámetros

6. Conclusiones

Los porcentajes de extracción y las razones de hinchamiento obtenidos en los carbones estudiados fueron bajos, lo cual es usual en carbones de rango similar. El mayor hinchamiento se presentó en el carbón de M con la MEA, ($Q = 2.32$). La máxima extracción se obtuvo con el carbón de M extraído en Pi (13.68 %). El carbón de M fue el que presentó el mejor comportamiento en todos los solventes, tanto en la extracción como en el hinchamiento.

Con el carbón de CN se obtuvieron los valores más bajos de extracción e hinchamiento.

La Pi fue el mejor solvente de hinchamiento y de extracción en los carbones, exceptuando el carbón de M.

Los carbones estudiados hinchan más lentamente en los solventes al ser eliminada la humedad de los mismos por un proceso de secado.

La razón de hinchamiento y el porcentaje de extracción disminuyen con el aumento del rango en los carbones estudiados.

En el carbón de M predominan interacciones tipo puentes de hidrógeno y fuerzas iónicas.

En el carbón de CN es probable que predominen las interacciones secundarias fuertes, probablemente aromáticas (fuerzas $\pi - \pi$ y transferencia de carga), que se manifiestan en el alto hinchamiento de los residuos de extracción.

Referencias

- [1] DRYDEN I.G.C. Fuel 1951, 39. 203.
- [2] NISHIOKA M. Fuel, 1993, 72, 1219.
- [3] HOMBACH H. P. Fuel 1980,59, 465.
- [4] Liotta R, Brown G and Issac J. Fuel, 1983, 62,781.
- [5] NISHIOKA, M.. Fuel, 1993, 72,997.
- [6] LARSEN, J.W.; GREEN, T.K.; KOVAC, J. J. Org. Chem. 1985, 50. 4729.
- [7] ALVAREZ, Jaime y BASTIDAS, Daniel. Características de intercambio iónico de carbones sulfonados de la Costa Atlántica. Barranquilla. 1992. Tesis. Universidad del Atlántico.
- [8] NISHIOKA, M.. Fuel, 1993,72, 1719.
- [9] TAKANOHASHI, Toshimasa; YANAGIDA, T.; IINO, Masashi. Energy & Fuels, 1996, 10,1128.
- [10] LARSEN, John, MOHAMMADI, M Energy& Fuel, 1990, 4, 107.
- [11] NISHIOKA, M.. Fuel, 1991, 70, 1413.
- [12] OTAKE, Yoshinobu, SUUBERG, Eric M. Energy& Fuels,1993,3,387
- [13] ANGULO, Ricardo. Licuefacción del carbón del Cerrejón con solventes donadores de hidrógeno. Tesis. Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional. 1995.
- [14] ANGULO, Tania. Caracterización de la reactividad de semicoques de carbón de Amagá y Cerrejón en la gasificación con CO₂ a 800°C. Barranquilla. 1997. Tesis. Universidad del Atlántico.
- [15] IINO, M.; TAKANOHASHI T.; OHSUGA, H.. Fuel, 1988, 67,1639.