

LICUACIÓN DE UN CARBÓN BITUMINOSO VENEZOLANO EN UN SISTEMA DE SALES FUNDIDAS: EFECTO DE LA TEMPERATURA, PRESIÓN Y COMPOSICIÓN

Osmary CARIPE¹, Manuel MARTÍNEZ¹, Grony GARBÁN¹, Iván ESTEVES² & Marcos ESCOBAR³

¹Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1040, Venezuela. Correo-e.: manmarti@gmail.com ²INZIT, Vía La Cañada, Km 14, Maracaibo, Venezuela. ³CARBOZULIA, Av. 2 No. 55-185, Casa Mene Grande, Maracaibo 4002 A, Venezuela.

RESUMEN

Fue evaluado el efecto de la presión y la temperatura sobre la conversión a líquidos para el carbón de Guasare (Mina Paso Diablo, Paleoceno) utilizando como agentes de licuación los sistemas de sales fundidas de composición eutéctica FeCl₃-KCl-LiCl, FeCl₃-ZnCl₂, AlCl₃-KCl-LiCl, SnCl₂-ZnCl₂ y SnCl₂-KCl, que se comportaron como catalizadores y a la vez como solventes. Las temperaturas de operación fueron 220 y 300 °C, a presión atmosférica y a 20 atm. Los líquidos obtenidos fueron fraccionados utilizando piridina. Los rendimientos de licuación variaron entre 3 y 65%, observando efectos desfavorables a alta presión y temperatura para los sistemas de sales conteniendo Fe, a causa de reacciones colaterales como gasificación y cambios redox. Los mejores resultados fueron obtenidos en todas las condiciones empleadas para el sistema AlCl₃-KCl-LiCl, con un mínimo de conversión de 38% a 200°C y 1 atm, y máximo de 65% a 300°C y 20 atm. La conversión a solubles en piridina fue siempre baja en los líquidos obtenidos a partir de sistemas de sales con Fe (menores a 45%) pero sustancialmente mayores en los demás casos, sobre todo en las sales AlCl₃-KCl-LiCl y SnCl₂-KCl, donde la fracción soluble en piridina alcanzó 88 y 89% respectivamente.

Palabras clave: carbón, despolimerización, sales fundidas, solubles en piridina

ABSTRACT

In this work, the conversion of Guasare coal to liquids using molten salts (FeCl₃-KCl-LiCl, FeCl₃-ZnCl₂, AlCl₃-KCl-LiCl, SnCl₂-ZnCl₂ and SnCl₂-KCl in eutectic composition) as liquefaction agents was evaluated, at mild conditions (220 and 300 °C, 1 and 20 atm) in order to establish the extent of the conversion and the product distribution. Obtained liquids were fractionated using pyridine. Liquefaction yields varied between 3 – 65 %, with a notorious decrease at high pressure and temperature for Fe-containing salts, due to collateral reactions (mainly gasification and redox changes). The best result was obtained, in all employed conditions, for the AlCl₃-KCl-LiCl system, with the lower conversion (38%) at 200°C and 1 atm, whereas the highest yield (65%) at 300°C and 20 atm. Conversion to pyridine-soluble compounds was always low in experiments with Fe-containing salts (lower than 45%) but stronger high

in the other systems, mainly with the salts AlCl₃-KCl-LiCl and SnCl₂-KCl, with 88 and 89 %, respectively, of pyridine-soluble compounds.

Keywords: coal, depolymerization, molten salts, pyridine-soluble.

INTRODUCCIÓN

Venezuela cuenta con grandes yacimientos de carbón, colocándola en el segundo lugar en producción y reservas en Sudamérica. Prácticamente todo el carbón producido en el país es exportado, para ser usado en calefacción y producción de electricidad. Sin embargo, existe un gran interés en revertir esta tendencia, buscando formas alternas y más amigables de obtener provecho de este valioso recurso natural no renovable. Dentro de la industria carboquímica se ha buscado en las últimas décadas un mejor aprovechamiento del carbón mediante su conversión en productos más sencillos útiles a la industria, para lo cual se han probado diversas tecnologías, dentro de las cuales destaca la extracción – licuación (despolimerización) asistida por solventes, generalmente bases de Lewis. El uso de solventes convencionales arroja conversiones muy bajas que raramente alcanzan el 3% de solubles. El ensayo con solventes más agresivos, que se comportan químicamente como bases de Lewis, lleva los rendimientos hasta 19-35 %, dependiendo del solvente, la temperatura de ebullición y el rango del carbón, entre otras variables. Algunos solventes exóticos como la NMP (N-metil-2-pirrolidona) permiten obtener valores sensiblemente mayores (>60 %, MARTÍNEZ *et al.*, 2008). Sin embargo, muy poco se encuentra en la literatura especializada acerca de experiencias de despolimerización usando ácidos de Lewis (KOEL *et al.*, 2001) por lo que siguiendo el mismo rumbo ha sido investigada la extracción de carbones en sistemas de sales fundidas. Estos sistemas han arrojado resultados prometedores, pero es un campo que aún resulta nuevo y poco explorado con respecto a los estudios de extracción convencionales. La presente investigación evalúa el alcance de despolimerización en varios sistemas de sales fundidas para un carbón bituminoso venezolano, así como el efecto generado al variar condiciones de temperatura y presión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de carbón proceden del yacimiento Paso Diablo, que pertenecen estratigráficamente a la Formación Marcelina de edad Paleoceno, ubicada en Guasare, estado Zulia, Venezuela; los cuales han sido clasificados como bituminosos y altos en volátiles (HACKLEY & MARTÍNEZ, 2007). Las muestras fueron lavadas, secadas, disgregadas y tamizadas, empleando la fracción entre 60 y 100 mallas. Estos carbones fueron desmineralizados con ácido metanosulfónico 2M durante 24 horas.

Fueron pesados 0,60 g de carbón y mezclados con las sales en la composición molar propia del eutéctico correspondiente (tabla 1) de manera tal que completaran una masa total de 10 g. Esta mezcla fue llevada a un reactor de vidrio abierto a la atmósfera (casos a presión atmosférica), y posteriormente el sistema fue calentado a las temperaturas de 220 y 300°C; una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo constante por 4 horas, con agitación mecánica. Las experiencias fueron luego repetidas trabajando en un reactor de acero inoxidable, a una presión de 20 atmósferas, por adición de n-hexano. Una vez enfriadas, se disuelven las sales con agua destilada y el material insoluble es separado; éste es tratado con etilendiamina y filtrado. La fracción soluble es purificada por destilación y cuantificada. El producto fue fraccionado en piridina.

Tabla 1. Sistemas de sales con composiciones y temperaturas eutécticas.

Sistema	Composición (% molar)	Temperatura eutéctica (°C)
FeCl ₃ -KCl-LiCl	52-16-32	109
FeCl ₃ -ZnCl ₂	30-70	214
AlCl ₃ -KCl-LiCl	50-13-37	117
SnCl ₂ -ZnCl ₂	56-44	171
SnCl ₂ -KCl	52-48	176

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Efecto de la temperatura

El carbón fue sometido a licuación con varios sistemas de sales fundidas a dos temperaturas diferentes, 220° y 300 °C. La distribución de productos y las conversiones se muestran en la tabla 2. La primera observación a partir de esta tabla es que la disolución del carbón ya tiene lugar a temperaturas tan bajas como 220 °C.

Tabla 2. Rendimientos en la despolimerización del carbón a la presión de 1 atm.

Sistema	% Conversión a 220°C (± 3%)	% Conversión a 300°C (± 3%)
FeCl ₃ -KCl-LiCl	13	10
FeCl ₃ -ZnCl ₂	38	27
AlCl ₃ -KCl-LiCl	38	55
SnCl ₂ -ZnCl ₂	6	14
SnCl ₂ -KCl	7	6

El mayor rendimiento obtenido a presión atmosférica fue con el sistema AlCl₃-KCl-LiCl a 300°C, y la conversión más baja se obtuvo con el sistema SnCl₂-ZnCl₂ a 220 °C. En el análisis del comportamiento del carbón ante los diferentes sistemas ensayados a ambas temperaturas, son deducidas algunas tendencias importantes:

- Cuando el sistema de sales tiene Fe³⁺ en su composición, la temperatura no favorece la conversión del carbón;
- Los sistemas de sales fundidas que incluyen Sn⁺² presentan las menores conversiones;
- El sistema triple AlCl₃-KCl-LiCl es el más eficiente en la conversión del carbón bituminoso empleado, a ambas temperaturas.

Algunas observaciones realizadas durante las experiencias permiten arrojar luz sobre la naturaleza de los cambios que tienen lugar en el carbón, y sobre los mecanismos que prevalecen durante la licuación en presencia de sales:

- Puntos de fusión de los eutécticos a temperaturas menores que las teóricas, en casi todos los casos;
- Fenómenos redox, fácilmente apreciables en las experiencias con los sistemas que contienen hierro, dado el notable cambio de coloración. Muy probablemente ocurrieron fenómenos de esta naturaleza también en algunos de los otros ensayos, aunque no fueron detectados visualmente.
- Gasificación pronunciada en los sistemas con FeCl₃, que pueden modificar sensiblemente los reales valores de conversión obtenidos.
- En casi todos los sistemas ensayados, tuvo lugar una solidificación del sistema de sales fundidas. El sistema SnCl₂-ZnCl₂ fue el único que se mantuvo fundido durante todo el tiempo de reacción. Este fenómeno pudo incidir perjudicialmente en el porcentaje de conversión obtenido.
- En la experiencia con el sistema SnCl₂-KCl no tuvo lugar en ningún momento la fusión del eutéctico, sino un oscurecimiento de la mezcla, acompañado del desprendimiento de gases.

La formación de nuevos compuestos de hierro por reducción del catión Fe³⁺ en presencia del carbón, es una reacción colateral observada. La aparición de

procesos secundarios (gasificación, reducción de especies metálicas) compite con la conversión a líquidos esperada, por lo que, en consecuencia el proceso no se ve favorecido por aumentos en la temperatura.

El uso del sistema triple $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ permitió obtener el mayor rendimiento de solubilización del carbón. La temperatura propicia un efecto positivo sobre el rendimiento en el proceso de despolimerización del carbón. Estos resultados están en concordancia con lo reportado en la literatura (CHAWLA & DAVIS, 1989; KOEL *et al.*, 2001).

Contrariamente a los restantes sistemas, con $\text{SnCl}_2\text{-KCl}$ la temperatura no influye, dentro del error experimental, en el rendimiento de la conversión a líquidos del carbón utilizado.

Efecto de la presión

En la tabla 3 se aprecian los valores de conversión obtenidos a ambas temperaturas de trabajo, a la presión de 20 atm. A diferencia de los resultados obtenidos a presión atmosférica (tabla 2) se aprecia que el aumento de la presión ocasiona incrementos en el rendimiento para los sistemas de sales $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$, $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ y $\text{SnCl}_2\text{-KCl}$. Sin embargo, en las conversiones efectuadas a 20 atmósferas con los sistemas que contienen FeCl_3 , los rendimientos exhiben una disminución notoria. El porcentaje de conversión del carbón con el sistema $\text{AlCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ a 20 atm y 300 °C fue el más alto registrado en todas las experiencias efectuadas en el presente trabajo.

Tabla 3. Rendimientos en la despolimerización del carbón a la presión de 20 atm.

Sistema	% de Conversión a 220°C (± 3%)	% de Conversión a 300°C (± 3%)
$\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$	7	3
$\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$	9	6
$\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$	61	65
$\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$	9	21
$\text{SnCl}_2\text{-KCl}$	16	18

Efecto de la composición de las sales

La composición de las sales presentes en el eutéctico es quizás la variable de mayor importancia en el rendimiento de la conversión del carbón a líquidos. El sistema de sales $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ mostró en todos los experimentos las mayores eficiencias de despolimerización, tanto a baja como alta temperatura, como a las presiones de trabajo empleadas. Se atribuye al AlCl_3 este comportamiento, por su alto poder como ácido Lewis; la presencia de los cloruros de los metales alcalinos mejora la eficiencia de la despolimerización, como ya había sido descrito antes (SONG *et al.*, 1991).

La presencia de Fe en la composición de las sales parece propiciar gasificación sobre conversión a líquidos, lo que incide sobre su bajo rendimiento, en comparación con las sales fundidas no férricas empleadas en este trabajo. Otro aspecto notorio de las mezclas de sales $\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ y $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ y su comportamiento con el carbón es la disminución de su rendimiento a alta presión, comportamiento opuesto al de las otras sales. Este resultado es desalentador para la obtención de productos líquidos; sin embargo, representa un hallazgo de interés en los procesos de gasificación, debido a los menores costos en equipos para el trabajo a bajas temperaturas y presiones, y a que las sales de hierro son económicas.

Los sistemas conteniendo SnCl_2 se caracterizan por su bajo rendimiento de conversión, a las presiones y temperaturas ensayadas en el trabajo. Estos resultados son opuestos a los hallados por TANNER & BELL (1981) quienes reportan que los ácidos más débiles SnCl_2 y ZnCl_2 son los que poseen mayor habilidad para promover la despolimerización e hidrogenación de líquidos derivados del carbón, aunque las condiciones de trabajo y el sustrato son diferentes. Por el contrario, los resultados obtenidos están en concordancia con los hallazgos de ZIELKE *et al.* (1966).

Se conoce desde hace tiempo el papel catalítico que juegan los ácidos de Lewis en la conversión del carbón a productos líquidos. Sin embargo, todavía hay lagunas acerca de la comprensión exacta de los mecanismos que intervienen en esta catálisis, y la forma en la que estos ácidos Lewis promueven la licuación (MOBLEY *et al.*, 1978). La única propiedad de los ácidos Lewis que parece correlacionar con el porcentaje de conversión a líquidos en el carbón es su carácter de ácido "blando" (ANDERSON & MIIN, 1986).

Fracción de solubles en piridina

Los productos líquidos obtenidos en cada experiencia fueron fraccionados con piridina, lo que proporciona una idea de la complejidad de la mezcla por la proporción soluble en un solvente de bajo peso molecular. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Una observación inicial de la tabla 4 muestra que en los ensayos con los sistemas de sales que contienen Fe ($\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ y $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$) la proporción de solubles en piridina es baja, siempre menor al 45%, y que esta proporción disminuye con el aumento de la presión y de la temperatura. En el resto de los casos los resultados son variables, aunque la tendencia general es a un incremento en la proporción de solubles en piridina con el aumento de la presión y de la temperatura; los valores más altos registrados fueron de 88 y 89% de solubles, utilizando $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ y $\text{SnCl}_2\text{-KCl}$ respectivamente, ambos a 300°C y 20 atm.

Tabla 4. Proporción de solubles en piridina de cada producto obtenido de la licuación de los carbones en sistemas de sales fundidas.

<i>Sistema</i>	<i>Condiciones</i>	<i>% solubles en piridina (± 5)</i>
FeCl ₃ -KCl-LiCl	220°C, 1 atm	34
	20 atm	19
	300°C, 1 atm	29
	20 atm	44
FeCl ₃ -ZnCl ₂	220°C, 1 atm	38
	20 atm	9
	300°C, 1 atm	27
	20 atm	6
AlCl ₃ -KCl-LiCl	220°C, 1 atm	77
	20 atm	67
	300°C, 1 atm	82
	20 atm	88
SnCl ₂ -ZnCl ₂	220°C, 1 atm	14
	20 atm	20
	300°C, 1 atm	52
	20 atm	32
SnCl ₂ -KCl	220°C, 1 atm	33
	20 atm	73
	300°C, 1 atm	21
	20 atm	89

Interpretación general de los resultados

El uso de diferentes mezclas de sales fundidas como solventes y a la vez catalizadores en la conversión de carbón a productos líquidos en condiciones suaves (temperaturas hasta 300°C, presiones no mayores a 20 atm) proporcionó rendimientos de licuación moderados a altos, dependiendo de la temperatura, la presión, y del sistema de sales empleado. El uso de sistemas de sales fundidas conteniendo Fe ocasiona procesos secundarios tales como gasificación y fenómenos redox, que compiten con la conversión a líquidos. Este hecho explica el conjunto de observaciones efectuadas durante las experiencias y resultados obtenidos, en los que las conversiones son relativamente bajas y disminuyen más aún con el incremento de la temperatura y la presión, pues en estas condiciones la gasificación predomina.

El sistema de sales triple AlCl₃-KCl-LiCl es en conjunto, el que mejores resultados proporcionó para el carbón de Guasare, con rendimientos mínimos de 38% (220°C, 1 atm) y máximos de 65% (300°C, 20 atm). A su vez, la proporción de solubles en piridina de los productos derivados del tratamiento de estas sales con el carbón fue siempre superior al 65 %, alcanzando el valor máximo de 88% de solubles en piridina a 300°C y 20 atm. Y aún trabajando a condiciones más suaves (300°C, 1 atm) el rendimiento de licuación es alto para

esta sal (55%) y su fracción soluble en piridina es del 82%. Estos resultados son prometedores, ya que sugieren la posibilidad de despolimerizar un carbón bituminoso con relativamente alto rendimiento (55% a presión ambiental, 65% a 20 atm) a una relativamente baja temperatura (300°C), tomando en cuenta que la gran mayoría de las licuaciones e hidrogenaciones se efectúan por encima de los 450°C.

CONCLUSIONES

La temperatura afecta la conversión del carbón en productos líquidos usando algunas sales fundidas (AlCl₃-KCl-LiCl y SnCl₂-ZnCl₂) como solvente y a la vez como catalizadores. Con el sistema SnCl₂-KCl no se aprecia cambio neto por efecto de la temperatura, mientras que en los sistemas de sales fundidas que contienen Fe (FeCl₃-KCl-LiCl y FeCl₃-ZnCl₂) la temperatura ejerce un efecto adverso.

El aumento de la presión modifica los porcentajes de conversión a líquidos para el carbón de Guasare. En las sales que no contienen Fe, tiene lugar un incremento leve a moderado del rendimiento, mientras que para los sistemas FeCl₃-KCl-LiCl y FeCl₃-ZnCl₂ se evidencia una disminución en el rendimiento de conversión. La presencia de fenómenos paralelos a la licuación, tales como gasificación y procesos redox, inciden

negativamente en el incremento de la presión (y de la temperatura) para estos sistemas de sales.

El sistema de sales $AlCl_3$ -KCl-LiCl mostró la mayor eficiencia en la despolimerización del carbón de Guasare, tanto a baja como alta temperatura, y en las presiones de trabajo empleadas. El mayor rendimiento obtenido para esta mezcla de sales fue a 300°C y 20 atm (65% de conversión a líquidos).

Con los sistemas de sales $AlCl_3$ -KCl-LiCl y $SnCl_2$ -KCl se obtuvieron productos líquidos relativamente más sencillos, al ser solubles en piridina en mayor proporción (88 y 89%, respectivamente).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto FONACIT G-2005000438.

REFERENCIAS

- ANDERSON L. & T. MIIN. 1986. Catalysis of coal conversion at mild temperatures. *Fuel Processing Technology* 12: 165-174.
- CHAWLA B. & B. DAVIS. 1989. Effect of temperature and solvent on coal extraction under mild conditions. *Fuel Processing Technology* 23: 133-148.
- HACKLEY P. & M. MARTÍNEZ. 2007. Organic Petrology of Paleocene Marcelina Formation coals, Paso Diablo mine, western Venezuela: tectonic controls on coal type. *International Journal of Coal Geology* 71: 505-526.
- KOEL M., S. LJOVIN, K. HOLLIS & J. RUBIN. 2001. Using neoteric solvents in oil shale studies. *Pure Appl. Chem* 73: 153-159.
- MARTÍNEZ M., G. GARBÁN, A. GAMBOA, C. LÓPEZ, M. ESCOBAR & I. ESTEVES. 2008. Avances en el estudio de la depolimerización de carbones venezolanos. *Jornadas 50 años de la Facultad de Ciencias, Memorias*. Caracas.
- MIYAKE M., H. SAKASHITA, M. NOMURA & S. KIKKAWA. 1982. Catalytic activities of binary molten salts composed of $ZnCl_2$ and metal chlorides for hydrocracking of phenanthrene. *Fuel* 61: 124-128.
- MOBLEY D., S. SALIM, K. TANNER, N. TAYLOR & A. BELL. 1978. Chemical changes produced in coal through the action of Lewis acid catalysts. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. Preprints* 23: 138-146.
- SHETH A., Y. YEBOAH, A. GODAVARTY, Y. XU & P. AGRAWAL. 2003. Catalytic gasification of coal using eutectic salts: reaction kinetics with binary and ternary eutectic catalysts. *Fuel* 82: 305-317.
- SONG CH., M. NOMURA & T. ONO. 1991. Catalysis of multi-component Lewis acids for coal hydroliquefaction and model reactions. *ACS Fuels* 36: 586-596.
- TANNER K. & A. BELL. 1981. Conversion of solvent-refined coal to liquid products in the presence of Lewis acids. *Fuel* 60: 52-58.
- ZIELKE C., R. STRUCK, J. EVANS, C. COSTANZA, & E. GORIN. 1966. Molten Salt Catalyst for Hydrocracking of Polynuclear Hydrocarbons. *I&EC Process Design and Development* 5: 151-157.