

## INDICE GENERAL

	Pág
	.
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
2.1.- Objetivo general.....	4
2.2.- Objetivos específicos.....	4
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	5
3.1.- Definición.....	5
3.2.- Importancia del carbón.....	5
3.3.- Origen del carbón.....	6
3.4.- Composición del carbón.....	11
3.5.- Variedades de carbón.....	13
3.6.- Clasificación del carbón.....	14
3.7.- Estructura del carbón.....	14
3.8.- Extracción con solventes.....	18
3.9.- Carbón en Venezuela.....	22
3.10.- Antecedentes históricos.....	23
3.10.1.- Antecedentes a nivel mundial.....	24
3.10.2.- Antecedentes a nivel nacional.....	25
<b>4. METOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	28
4.1.- Etapa de pre-laboratorio.....	28
4.2.- Etapa de laboratorio.....	29
4.2.1.- Tratamiento físico.....	30
4.2.2.- Tratamiento ácido.....	30
4.2.3.- Despolimerización en sistema de sales fundidas.....	30
4.3.- Parámetros en estudio.....	32
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	34
5.1.- Ensayos realizados para la extracción del carbón.....	34
5.2.- Sistema FeCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl.....	36

5.2.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización.....	37
5.2.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización.....	39
5.2.3.- Conversión de solubles en piridina.....	41
5.3.- Sistema $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ .....	42
5.3.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización.....	43
5.3.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización.....	45
5.3.3.- Conversión de solubles en piridina.....	45
5.4.- Sistema $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ .....	47
5.4.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización.....	48
5.4.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización.....	48
5.4.3.- Conversión de solubles en piridina.....	49
5.5.- Sistema $\text{KCl-SnCl}_2$ .....	51
5.5.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización.....	52
5.5.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización.....	53
5.5.3.- Conversión de solubles en piridina.....	54
5.6.- Sistema $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ .....	56
5.6.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización.....	57
5.6.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización.....	59
5.6.3.- Conversión de solubles en piridina.....	60
5.7.- Comparación entre los sistemas de sales empleados.....	62
5.8.- Interpretación general de los resultados.....	65
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>
<b>9. APÉNDICE.....</b>	<b>76</b>
9.1.- Apéndice 1. Estructuras de los solventes empleados para la cuantificación y fraccionamiento de los productos de despolimerización.....	76
9.2.- Apéndice 2. Reproducibilidad del proceso de despolimerización en sistemas de sales fundidas.....	76
9.3.- Apéndice 3. Variación de solubles e insolubles en piridina.....	77
9.4.- Apéndice 4. Estructura de los posibles complejos	

hierro – etilendiamina.....	77
9.5.- Apéndice 5. Equipo empleado en el proceso de despolimerización a presión atmosférica.....	78
9.6.- Apéndice 6. Equipo empleado en el proceso de despolimerización a presión elevada.....	78
9.7.- Apéndice 7. Equipo empleado para la destilación del solvente.....	79
9.8.- Apéndice 8. Equipo empleado para el fraccionamiento de los extractos.....	79
9.9.- Apéndice 9. Sales empleadas para la despolimerización del carbón.....	80

## INDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Etapas para la formación del carbón (modificado de [7]).....	10
<b>Figura 2.</b> Proporciones aproximadas de las dos matrices del carbón.....	11
<b>Figura 3.</b> Estructura de dos matrices del carbón.....	16
<b>Figura 4.</b> Modelo del carbón basado en la idea original de Nishioka y adaptado al carbón de Guasare.....	17
<b>Figura 5.</b> Principales manifestaciones de carbón en Venezuela (modificado de [11]).....	22
<b>Figura 6.</b> Esquema metodológico del trabajo de investigación.....	33
<b>Figura 7.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales $\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ .....	39
<b>Figura 8.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema $\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ en función de la temperatura y la presión.....	42
<b>Figura 9.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ .....	44
<b>Figura 10.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ en función de la temperatura y la presión.....	46
<b>Figura 11.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ .....	49
<b>Figura 12.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ en función de la temperatura y la presión.....	50
<b>Figura 13.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales $\text{KCl-SnCl}_2$ .....	53
<b>Figura 14.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema $\text{KCl-SnCl}_2$ en función de la temperatura y	

la presión.....	55
<b>Figura 15.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ .....	58
<b>Figura 16.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ en función de la temperatura y la presión.....	61
<b>Figura 17.</b> Rendimientos de despolimerización obtenidos para cada sistema de sales en estudio tomando en cuenta las temperaturas y presiones de trabajo.....	66
<b>Figura 18.</b> Estructura de algunos complejos octaédricos de la etilendiamina en función de la relación metal-ligando.....	77
<b>Figura 19.</b> Reactor de vidrio empleado para las experiencias de despolimerización bajo condiciones de presión atmosférica.....	78
<b>Figura 20.</b> Reactor de acero empleado para las experiencias de despolimerización bajo condiciones de presión elevada.....	78
<b>Figura 21.</b> Equipo de destilación simple.....	79
<b>Figura 22.</b> Equipo de ultrasonido.....	79
<b>Figura 23.</b> Sales empleadas para el proceso de despolimerización.....	80

## INDICE DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Características favorables del carbón como recurso energético.....	6
<b>Tabla 2.</b> Características más importantes de los tipos de carbón....	8
<b>Tabla 3.</b> Clasificación del carbón mineral de acuerdo a la ASTM.....	15
<b>Tabla 4.</b> Características geoquímicas del carbón en estudio.....	29
<b>Tabla 5.</b> Sistemas de sales con composiciones y temperaturas eutécticas.....	32
<b>Tabla 6.</b> Parámetros en estudio.....	32
<b>Tabla 7.</b> Solventes examinados para la separación del extracto de las sales empleadas.....	35
<b>Tabla 8.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales FeCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl (promedio de 3 réplicas).....	37
<b>Tabla 9.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema FeCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl en función de la temperatura y la presión.....	41
<b>Tabla 10.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales AlCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl (promedio de 3 réplicas).....	43
<b>Tabla 11.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema AlCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl en función de la temperatura y la presión.....	45
<b>Tabla 12.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales SnCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> (promedio de 3 réplicas).....	47
<b>Tabla 13.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en	

piridina para los extractos del sistema $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ en función de la temperatura y la presión.....	50
<b>Tabla 14.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales $\text{KCl-SnCl}_2$ (promedio de 3 réplicas).....	52
<b>Tabla 15.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema $\text{KCl-SnCl}_2$ en función de la temperatura y la presión.....	54
<b>Tabla 16.</b> Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ (promedio de 3 réplicas).....	57
<b>Tabla 17.</b> Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ en función de la temperatura y la presión.....	61
<b>Tabla 18.</b> Solventes empleados en el fraccionamiento y cuantificación de los extractos obtenidos.....	76
<b>Tabla 19.</b> Datos correspondientes a los ensayos empleando el sistema de sales $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ a presión atmosférica utilizando etilendiamina como solvente.....	76
<b>Tabla 20.</b> Datos correspondientes al fraccionamiento para los extractos procedentes de los ensayos empleando el sistema de sales $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ a presión atmosférica utilizando etilendiamina como solvente.....	77

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



“EVALUACIÓN DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA SOBRE LA  
DESPOLIMERIZACIÓN DE CARBONES BITUMINOSOS VENEZOLANOS EN  
SISTEMAS DE SALES FUNDIDAS”

Tutor: Prof. Manuel Martínez.

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Osmay Suzette  
Caripe Berroterán para optar al título de  
Licenciada en Química

Caracas, Julio de 2008

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: ***“Evaluación de la presión y la temperatura sobre la despolimerización de carbones bituminosos venezolanos en sistemas de sales fundidas”***. Presentado por la Br. Osmary Suzette Caripe Berroterán, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Prof. Manuel Martínez S.

(Director)

---

Prof. Grony Garban

(Jurado)

---

Prof. Williams Meléndez

(Jurado)

*A la memoria de mis abuelos y mamá Tata. Se que desde donde están tienen un enorme sonrisa dibujada y están llenos de orgullo con este sueño hoy hecho realidad. Los amaré siempre y para ustedes mi éxito.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Por supuesto en mi primer lugar a mi hermoso Dios, por no abandonarme ni en los momentos más difíciles, dándome las fuerzas y ganas para seguir adelante apostándole a mi gran sueño.

A mis padres, por darme la vida, una buena educación y su compañía. En especial a mi papi Omar Caripe por ser un enorme apoyo, no dudar ni un momento de mis capacidades y creer en mí ciegamente, a veces hasta más que yo misma.

A mi hermana María Eleana Caripe, por su compañía, su cariño, su apoyo, por aprender del carbón solo para ayudarme y por ser el motor que impulsa todo lo bueno que hago en mi vida. Hermanita sin ti no lo hubiese logrado.

A mi familia, tíos, primos, hermanos y sobrinos por estar siempre tan pendiente y creer en mí.

A Vilma Y Mireya Sosa por los conocimientos que me brindaron, por el cariño y por enseñarme lo importante que es la educación. Estuvieron presente en mis primeros años forjando en mí mis mejores valores.

A Luis Veliz, eres la primera persona a la que recurro cuando tengo algún problema porque se que de alguna forma me darás ánimos. Tu apoyo y ayuda fueron muy importantes en todo momento. Constituyes una gran parte de mi vida y para mí siempre serás muy especial.

A mi tío Chelo quien con su alegría y cariño se convirtió en un segundo padre. Se que comparte cualquiera de mis logros y son motivo de gran orgullo.

Al profesor Manuel Martínez S. por pensar y creer en mí prácticamente sin conocerme convirtiéndose en una excelente guía. Mi mayor placer fue que me permitiera trabajar y aprender a su lado.

A Luis Feo, apoyo, colaboración, guía y consejos nunca faltaron de tu parte. Gracias jefe por toda la enseñanza y la ayuda brindada.

A mi amiga Leticia quien me regalo el tesoro de su amistad incondicional y que a pesar de la distancia no me abandona en ningún momento. Siempre estás cuando mas lo necesito brindándome tu apoyo y consejos oportunos, eres única amiga.

A mis amigos Joaquín, Alicia, Rosana y Mayerling, siempre apoyándome e impulsándome a seguir. Cada uno de ustedes en forma muy particular contribuyó a forjar un camino lleno de obstáculos y maravillas que me acompañaron a superar.

A la profesora Katya Reategui por ayudarme con mi reactor y estar pendiente de mi desempeño, siempre con una sonrisa y palabras optimistas.

A todos los miembros del Laboratorio de Geoquímica Orgánica (201) del ICT, especialmente a Yenireé Guerrero quien me brindó apoyo y colaboración desinteresada, convirtiéndose en la mejor de todas las compañeras.

A TODOS... ¡¡MIL GRACIAS!!

## 1. INTRODUCCIÓN

El carbón constituye un recurso natural no renovable de gran importancia para un país debido a su versatilidad como materia prima en la producción de coque, en la industria química y como fuente de energía. <sup>[1]</sup>

El carbón ha sido ampliamente utilizado como una fuente de energía desde el siglo XVIII. Este recurso fue una pieza clave en la Revolución Industrial; entre sus grandes logros destaca el hecho de haber permitido a la civilización el abaratamiento de un metal muy importante, el hierro. <sup>[2]</sup>

A pesar que para la década de los 50 el carbón constituía el recurso energético más importante prácticamente a nivel mundial, con la Segunda Guerra Mundial este recurso se ve progresivamente desplazado por otras fuentes energéticas, siendo las más importantes petróleo y gas natural. De esta manera, el carbón ha sido relegado desde entonces como fuente de energía, si bien no ha perdido su aprecio como fuente de productos químicos valiosos, y como materia prima para la manufactura del coque metalúrgico, requerido por la industria del acero. <sup>[2]</sup>

Así, a pesar de las grandes reservas mundiales de carbón, éste no ha sido tan aprovechado como el petróleo; una de las razones que pueden explicar la anterior afirmación, es que los productos de combustión del carbón poseen un mayor número de efectos perjudiciales para el medio ambiente. <sup>[3]</sup>

En los últimos años, los yacimientos carboníferos se han convertido en el blanco de explotación de muchos países, a raíz de la disminución de las reservas de petróleo y por sus excelentes cualidades como recurso energético, capaz de suplir,

en cantidad, al crudo como combustible fósil. En la industria carboquímica, la fracción líquida del carbón es empleada para la obtención de valiosos productos como lubricantes, aceites, naftas, plásticos, cosméticos, pinturas, alquitranes, breas, asfaltos, cresoles. <sup>[4]</sup>

Venezuela cuenta con grandes yacimientos de carbón, siendo buena alternativa energética, no solo por su abundancia, sino también por lo económico de su explotación, sobre todo cuando el mercado petrolero es tan incierto. <sup>[5]</sup>

Las importantes manifestaciones de carbón en Venezuela, se encuentran en numerosos puntos de su geografía. Los principales depósitos están ubicados en los estados Anzoátegui (Formación Naricual), Falcón (Formación Cerro Pelado), Táchira (Formación Carbonera) y Zulia (Formación Marcelina). Existen otros depósitos menores en los estados Aragua, Guárico, Bolívar, además de manifestaciones aisladas (figura 5). La principal cuenca carbonífera del país, en magnitud y calidad de sus recursos de carbón, es la de Guasare, ubicada al noroeste del estado Zulia. Sus carbones han sido clasificados como bituminosos de alto volátil, tipo A y B, con bajo contenido de azufre. <sup>[6]</sup>

En base al interés creciente de las últimas décadas desde un punto de vista económico y de la industria carboquímica del aprovechamiento del carbón mediante la conversión del mismo en productos más sencillos, se han desarrollado diversas tecnologías, dentro de las cuáles destaca la extracción de la fracción orgánica soluble del carbón usando distintos solventes.

Los rendimientos de las extracciones oscilan entre 3% para solventes convencionales y 19-35% para solventes más agresivos dependiendo del rango del carbón en estudio; bajo la misma óptica se han ensayado sistemas de mezclas de solventes con y sin aditivos obteniendo resultados favorables en el rendimiento de extracción.

Es conocido que muchos de los solventes orgánicos utilizados resultan costosos y en algunos casos difíciles de manipular.

Se han estudiado de este modo otro tipo de solventes, donde aparecen los llamados solventes neotéricos tales como fluidos supercríticos y líquidos iónicos; igualmente se ha investigado la extracción de carbones en sistemas de sales fundidas. Estos sistemas han arrojado algunos resultados prometedores, pero es un campo que aún resulta nuevo y poco explorado delante de todos los estudios de extracción realizados para el carbón.

En base a lo anteriormente expuesto se plantea la necesidad del estudio de la despolimerización en carbones venezolanos bituminosos mediante la utilización de ciertos sistemas de sales fundidas tanto a condiciones de presión atmosférica como a presiones más elevadas con la finalidad de conocer las mejores condiciones de extracción, evaluando y comparando los extractos frente a los obtenidos de extracciones asistidas con solventes orgánicos. De esta manera surge el presente proyecto de investigación, planteándose los objetivos presentados a continuación:

## **2. OBJETIVOS**

### ***2.1.- OBJETIVO GENERAL***

Evaluar el efecto de las variaciones de presión, temperatura e identidad de la sal fundida sobre el rendimiento en la despolimerización de carbones bituminosos de Guasare pertenecientes a la Formación Marcelina (Paleoceno).

### ***2.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS***

- a.- Conocer el efecto de la temperatura sobre la extracción – despolimerización de carbones en sistemas de sales fundidas.
- b.- Determinar la influencia de la identidad de sal sobre la capacidad de extracción de estos sistemas.
- c.- Estudiar la composición del extracto obtenido por medio de la variación de las fracciones de solubles e insolubles en piridina.
- d.- Comparar los rendimientos de despolimerización de los sistemas de sales fundidas a presión atmosférica frente a los rendimientos obtenidos a presiones elevadas.

### **3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

En esta sección serán presentados todos los aspectos teóricos que fundamentan el presente estudio, tales como características resaltantes acerca del carbón, origen, formación, clasificación y estructura. Seguidamente se hará una breve reseña del carbón en Venezuela y técnicas de extracción, para finalmente presentar los antecedentes relacionados con la investigación.

#### **3.1.- Definición**

Se conoce bajo el nombre de carbón, todo aquel producto sólido natural, resultante de la transformación lenta de grandes cantidades de materia orgánica, principalmente de origen vegetal. Más esta definición es sumamente vaga, y tan amplia, que abarca tanto a la turba como a el grafito <sup>[1]</sup>. Una definición más apropiada la realiza Schopf (1956) quién define al carbón como una roca fácilmente combustible que contiene más del 50% en peso y más del 70% en volumen de material carbonáceo, originado por la acumulación de restos de materia orgánica vegetal, principalmente plantas superiores, depositadas en cuencas sedimentarias restringidas <sup>[5]</sup>.

#### **3.2.- Importancia del carbón**

El carbón es uno de los principales combustibles fósiles, pudiendo ser considerado como el más abundante y mejor distribuido del mundo. Este recurso ha sido usado por la humanidad como fuente de energía por muchísimos años, igualmente cobra importancia en la industria mundial de hierro y acero. En las últimas décadas existe un interés cada vez más acentuado por parte de la industria carboquímica en el carbón, debido a la posibilidad de poder transformarlo en productos líquidos, gaseosos o sólidos más sencillos aprovechables tanto desde un

punto de vista energético como económico y menos agresivo para el medio ambiente.

Sus principales cualidades como combustible son mostradas en la tabla 1:

**Tabla 1.** Características favorables del carbón como recurso energético <sup>[2]</sup>.

<b>Cualidad</b>	<b>Observaciones</b>
Abundante	Existen inmensas reservas de carbón en muchos países: es explotado en más de 60 naciones
Estable	El carbón es física y químicamente estable, en especial al compararlo con el petróleo, el gas o el uranio. Por lo tanto su manejo, transporte y uso presenta indiscutibles ventajas.
Seguro	Su abundancia en reservas garantiza a los usuarios seguridad de suministro a precios competitivos, asegurando así mismo la energía eléctrica para uso industrial y doméstico.
Limpio	Con las tecnologías adecuadas, el carbón puede ser utilizado limpiamente, compitiendo así con otros combustibles fósiles.

### **3.3.- Origen del carbón**

El carbón es el producto final derivado del enterramiento de grandes cantidades de materia vegetal durante millones de años <sup>[7]</sup>. El carbón contiene restos de una gran variedad de tejidos de plantas de diferentes estados de preservación, comúnmente identificables al microscopio y que pueden ser relacionadas con partes de plantas; estas, junto con las partículas de origen menos certero, son denominadas macerales <sup>[3]</sup>.

La etapa inicial del proceso de formación del carbón consiste en la acumulación de grandes cantidades de restos vegetales <sup>[7]</sup>. Desde el mismo

momento de la depositación de este material en la cuenca, comienza a sufrir una serie de transformaciones, que a niveles más superficiales son de tipo bioquímico y donde los principales agentes que actúan son microorganismos anaeróbicos <sup>[5]</sup>.

Se precisan condiciones especiales para que se den esas acumulaciones, porque las plantas muertas se descomponen fácilmente cuando quedan expuestas a la atmósfera o a otros ambientes ricos en oxígeno. Un ambiente importante que permite la acumulación de materia vegetal es el pantanoso <sup>[7]</sup>.

De esta forma con el pasar del tiempo y bajo condiciones de elevadas presiones y temperaturas, se origina paulatinamente el material conocido como carbón. La serie comienza con el material inalterado y no consolidado, denominado turba, posteriormente al ir incrementando los cambios aparece el lignito, carbón sub-bituminoso, bituminoso y finalmente antracita <sup>[3]</sup>. Las características más resaltantes de los principales tipos de carbón son listadas en la tabla 2.

Se diferencian dos etapas principales en la formación del carbón, las cuáles son: turbificación y carbonificación. La carbonificación a su vez puede ser subdividida en etapa bioquímica y en etapa geoquímica.

Los principales agentes durante la turbificación y carbonificación temprana (etapa bioquímica) son biológicos, y estas etapas son asociadas con la diagénesis. La carbonificación tardía (etapa geoquímica) es principalmente el resultado del aumento de la temperatura y, en menor extensión, presión, y puede ser equivalente con la catagénesis <sup>[8]</sup>.

**Tabla 2.** Características más importantes de los tipos de carbón<sup>[4]</sup>.

<b>VARIEDAD</b>	<b>Carbono fijo (%)</b>	<b>Material volátil (%)</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Cenizas (%)</b>
Turba	21	68	- - -	11
Lignito	25-31	29-32	32-39	12-13
Sub-bituminoso	40-46	33-36	18-27	4-7
Bituminoso	45-59	38-41	2-16	1-3
Semibituminoso	71-78	19-26	2-3	5-6
Antracita	81-90	3-6	5-16	4-5

El predecesor del carbón se denomina turba. Este material está constituido principalmente por acumulaciones de restos de hojas, ramas, raíces y troncos. Para que tenga lugar su formación es necesaria la presencia de una abundante vegetación, que constituye en suma el agente que proporciona el material de partida para su generación. A su vez, para que la turba se preserve, es preciso que la velocidad de acumulación de materia orgánica sea superior a la velocidad con que tiene lugar su descomposición<sup>[1]</sup>.

Menos del 10% de la producción de plantas en un ambiente típico formador de carbón es acumulada como turba, el resto es reciclado por la actividad microbial o eliminado del sistema<sup>[8]</sup>.

La turba se caracteriza por ser un material no consolidado, de color marrón, que presenta mucha agua, en esta etapa predomina la actividad de los microorganismos como principales responsables de la degradación de la materia orgánica<sup>[9]</sup>.

Una vez que el soterramiento del material constituyente de la turba en la cuenca elimina todo tipo de actividad bacteriana e inicia la etapa geoquímica, se

promueve un conjunto de cambios químicos, inducidos principalmente por la evolución térmica de la turba debido a que la materia orgánica es muy reactiva y sensible a la temperatura <sup>[10]</sup>. Las reacciones de polimerización se hacen más complejas, eliminándose grupos funcionales hidrofílicos superficiales y causando insolubilización del material orgánico <sup>[5]</sup>.

Con el avance de la diagénesis y aumento de la profundidad, disminuye la actividad microbial y predomina la compactación y mitificación, asociada al incremento de la presión y la temperatura. En esta etapa aparece la primera forma de carbón, llamado lignito, opaco y de aspecto terroso <sup>[10]</sup>. Presenta solo cierto poder energético, lo cuál hace que sea un carbón de mala calidad que presenta un alto contenido de humedad y bajo contenido de carbono fijo <sup>[11]</sup>.

A medida que aumenta la carga por el depósito de una cantidad cada vez mayor de sedimentos sobre el carbón en desarrollo, el agua y los volátiles escapan y aumenta la proporción de carbono fijo (el material combustible sólido restante). Cuanto mayor es el contenido de carbono, mayor es la energía que el carbón produce como combustible <sup>[7]</sup>.

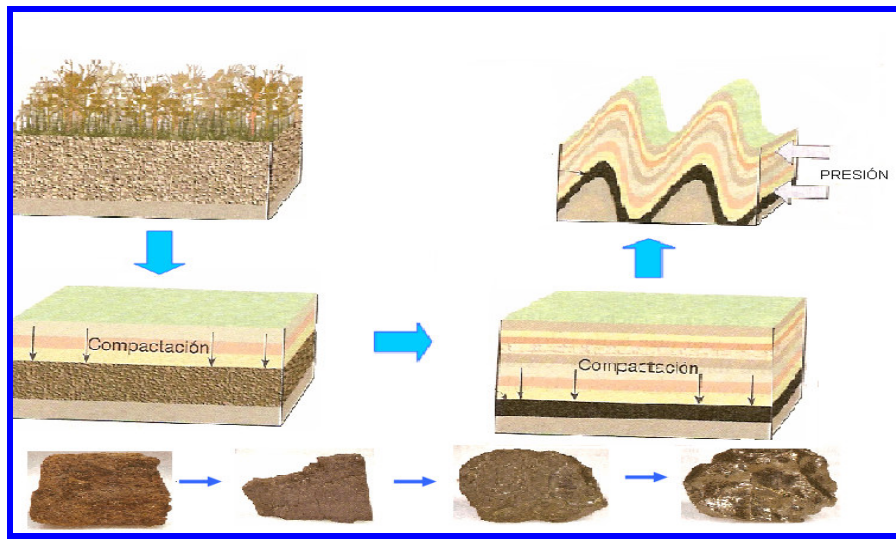
La elevación de temperatura y presión a la que es sometida la materia orgánica en su transición hacia el carbón, permite un aumento en su grado de compactación, mayor dureza y leves incrementos en la densidad del material, mientras que reacciones químicas endotérmicas, que involucran rupturas de enlaces carbono-carbono, dan paso a la aparición de los primeros hidrocarburos y otras moléculas orgánicas pequeñas, responsables del bitumen en los carbones <sup>[10]</sup>. De esta forma el lignito se transforma en lo que se conoce como hulla.

La hulla comprende a los carbones de tipo bituminoso y sub-bituminoso. Los primeros generalmente son de color negro muy brillante, mas duros y compactos, presentando gran cantidad de materia volátil (se subdividen en alto volátil, medio y

bajo volátil), mientras que los segundos, también negros pueden presentar vestigios de restos vegetales, se desmoronan por acción del aire y de la humedad y son excelentes para generar gases y alquitranes por destilación <sup>[4]</sup>.

Por último tenemos la variedad de mayor rango del carbón que es la antracita. Es negra, homogénea, de lustre vítreo y de estructura sólida y dura. Se enciende lentamente y arde a altas temperaturas sin producir humo. Es esta la razón de considerarlo un excelente combustible fósil <sup>[4]</sup>. En esta etapa, las láminas aromáticas se encuentran desorganizadas pero pueden evolucionar metamórfica y estructuralmente rearrreglándose de forma bidimensional hasta llegar al grafito <sup>[11]</sup>.

Las diferentes etapas de formación del carbón se pueden resumir gráficamente, tal como se muestra en la figura 1.



**Figura 1.** Etapas para la formación del carbón (modificado de [7]).

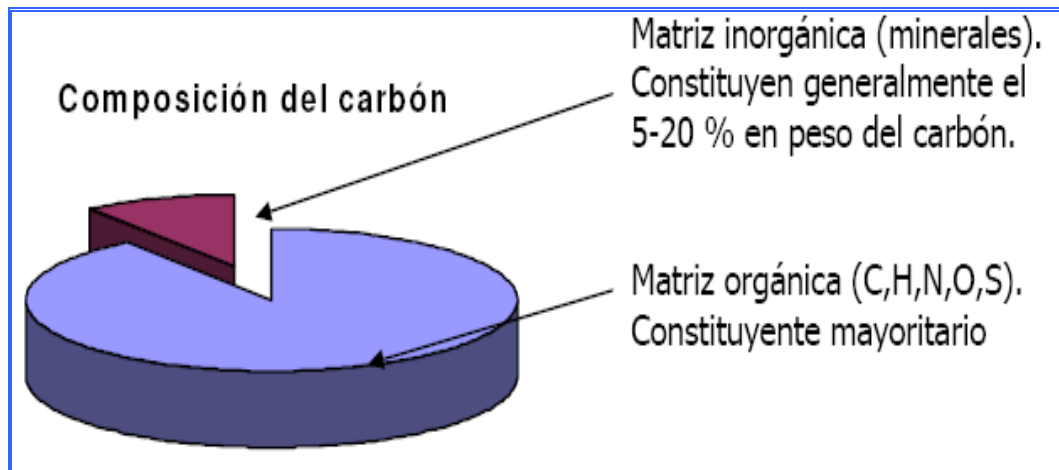
### **3.4.- Composición del carbón**

Morfológicamente el carbón está compuesto por macerales que representan principalmente restos de plantas preservados, identificables al microscopio. Los macerales son los constituyentes microscópicos más uniformes del carbón y son comparables a los minerales de otras rocas <sup>[11]</sup>

Existen tres principales grupos de macerales: vitrinitas, liptinitas e inertinitas.

Desde el punto de vista químico son dos los tipos de componentes que constituyen al carbón: los componentes orgánicos, los cuáles permiten que el carbón sea una roca y los inorgánicos que son también denominados impurezas minerales. Generalmente, la matriz inorgánica del carbón constituye solo 5-20% en peso, mientras que la orgánica el 80-85%, teniendo como elementos constituyentes carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, íntimamente combinados para formar estructuras muy complejas <sup>[5]</sup>.

**Figura 2.** Proporciones aproximadas de las dos matrices del carbón <sup>[11]</sup>



El carbono es con mucho el elemento más importante del carbón, tanto por su abundancia (es el componente químico mayoritario en todos los carbones) como por constituir la columna vertebral de la estructura orgánica del mismo. La mayor parte del elemento carbono se encuentra organizado en núcleos aromáticos policondensados como naftalenos, fenatrenos y sus derivados. Otra fracción de este elemento se halla formando parte de cadenas alifáticas lineales, ramificadas y cíclicas. El contenido de carbono varía con el tipo de carbón, incrementándose con el grado de madurez alcanzado <sup>[10]</sup>.

El hidrógeno se halla unido al carbono; en menor grado lo hace al oxígeno y nitrógeno (grupos fenólicos, carboxílicos, aminas, etc.). Los enlaces C-H, junto a los C-C, son los responsables del alto grado energético de los carbones <sup>[10]</sup>.

El oxígeno se encuentra en la estructura carbonosa como grupos hidroxilo, carbonilo, éter y carboxilo. Este último se encuentra con frecuencia en los carbones de bajo rango. Este elemento es el responsable de la alta rigidez del carbón y de su insolubilidad <sup>[4]</sup>. La cantidad de oxígeno presente en el carbón afecta sus propiedades. El aumento de este reduce el poder calorífico, disminuye el poder coquizante y conserva un porcentaje más elevado de humedad <sup>[12]</sup>.

El nitrógeno se encuentra presente principalmente formando aminas y anillos piridil heterocíclicos. El contenido de nitrógeno en los carbones varía entre 1 y 2,5%. Si se destila o carboniza el carbón, alrededor del 15% de nitrógeno se transforma en amoníaco, y más del 50% queda retenido en el coque <sup>[12]</sup>.

El azufre se encuentra en la matriz orgánica del carbón formando estructuras de tioéteres, tioles y tiofenos. Dentro de la matriz inorgánica este elemento se halla formando fases mineralógicas autógenas como la pirita <sup>[12]</sup>.

Dentro de la matriz inorgánica del carbón están presentes en menor proporción una serie de elementos como aluminio, titanio, hierro, silicio, etc. los cuáles forman parte de distintas fases minerales <sup>[10]</sup>.

En concentraciones menores del 0,1% se hallan los elementos traza, tales como vanadio, cromo, níquel, bario, rubidio, cobre, etc. Estos constituyentes pueden encontrarse tanto en la matriz orgánica como en la inorgánica, según cuál haya sido su mecanismo de incorporación al carbón <sup>[1]</sup>. Estos componentes, aún en la baja proporción que se encuentran, son muy importantes en el carbón, pues determinan en gran parte su calidad, así como su potencial como modificador ambiental. También desde el punto de vista geoquímico, los elementos traza proporcionan información valiosa acerca del origen, evolución y correlación entre mantos de carbón <sup>[10]</sup>.

### **3.5.- Variedades de carbón**

De acuerdo a su apariencia externa existen dos grandes variedades de carbón: el húmico y el sapropélico. Estas diferencias en morfología provienen de diferencias composicionales, que son a su vez reflejo de diferencias en la materia orgánica parental que los generó <sup>[10]</sup>.

Los carbones húmicos son brillantes, de color negro y con gran tendencia a fracturarse generando fragmentos cuasi-cúbicos. Constituyen la variedad más común de carbón. Son ricos en oxígeno y en componentes aromáticos. Por el contrario, los carbones sapropélicos son esencialmente alifáticos, ricos en hidrógeno y su apariencia difiere sensiblemente de los anteriores: son de brillo ceroso, fractura concoidea, muy compactos. De esta variedad de carbón proviene el azabache <sup>[10]</sup>.

### **3.6.- Clasificación del carbón**

De acuerdo al grado evolutivo o madurez alcanzada por los carbones, estos pueden ser clasificados en distintas categorías. El término “*rango*” es usado para referirse a las categorías mencionadas anteriormente que cubren desde turba, lignito, carbones bituminosos hasta llegar a la antracita.

La tendencia es que mientras mayor sea el rango del carbón, de igual forma mayor será su edad, contenido de carbono y poder calorífico; en contraste menor será el contenido de materiales volátiles e hidrógeno.

Diversos son los sistemas de clasificación para los carbones, en este proyecto se presenta el propuesto por la American Society for Testing and Materials (ASTM), el cuál toma en cuenta criterios como carbono fijo, material volátil, poder calorífico para realizar la clasificación, tal como se muestra en la tabla 3.

### **3.7.- Estructura del carbón**

La idea que el hombre tiene acerca de la estructura del carbón ha sufrido continuas modificaciones en el tiempo, en la medida que surgen nuevos datos <sup>[10]</sup>. Aún cuando casi medio siglo se ha empleado para obtener una unidad estructural promedio que represente las principales características de la materia orgánica que constituye al carbón, no se ha logrado definir un modelo que satisfaga la estructura de este material <sup>[13]</sup>.

**Tabla 3.** Clasificación del carbón mineral de acuerdo a la ASTM<sup>[4]</sup>

CLASE	GRUPO	CARBONO FIJO <sup>a</sup>	MATERIA VOLÁTIL <sup>b</sup>	PODER CALORÍFICO <sup>c</sup>	
Antracita	Meta-antracita	98	2	---	
	Antracita	92-98	2-8	---	
	Semi-antracita	86-98	8-14	---	
Bituminosos	Bajo cont. Volátiles	78-86	14-22	---	
	Medio cont. Volátiles	69-78	22-31	---	
	Alto cont. Volátiles	69	31	13000	
	Alto cont. volátiles (A)	---	---	11500-13000	
	Alto cont. volátiles (B)	---	---	10500-11500	
	Sub-bituminosos	Subbituminoso A	---	---	10500-11500
		Subbituminoso B	---	---	9500-10500
	Subbituminoso C	---	---	8300-9500	
Lignitos	Lignitos	---	---	9500 (compactos)	
	Turbas	---	---	9500 (no compactos)	

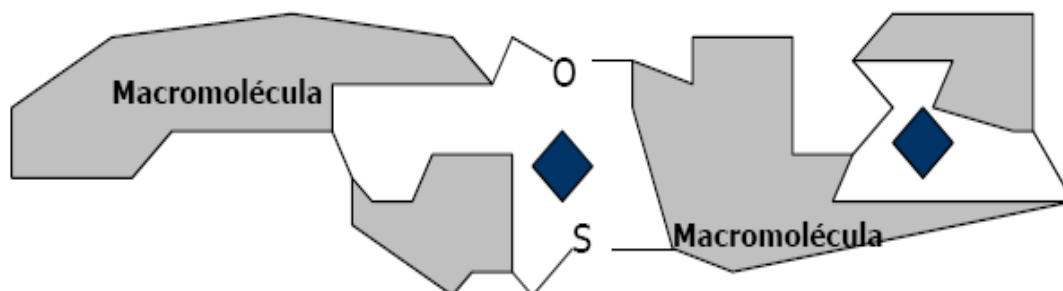
<sup>a</sup> % referido a una base exenta de volátiles

<sup>b</sup> % sobre base seca

<sup>c</sup> en BTU/lb. 1BTU: 0,252 Kcal.

Marzec, en 1984, propuso al carbón como el producto de dos grandes grupos de moléculas: una matriz macromolecular, polimérica, enlazada mediante puentes éter, tioéter y cadenas alquílicas, formando un enrejado tridimensional, poliaromático, que atrapa u ocluye a moléculas más pequeñas, de composición esencialmente alifática. Este modelo, mejorado y actualizado, puede ser apreciado en la figura 3 <sup>[10]</sup>.

**Figura 3.** Estructura de dos matrices del carbón <sup>[10]</sup>. Los rombos representan las moléculas ocluidas.



Una analogía entre los polímeros insolubles y la materia insoluble del carbón indica que los enlaces cruzados del carbón están formados por enlaces covalentes. Sin embargo, las extracciones del carbón claramente muestran que el contenido de materia insoluble depende del solvente utilizado <sup>[13]</sup>.

El modelo de Krichko y Gagarin (1990) coloca los “pedazos” de macromolécula de carbón enlazados mediante interacciones dador-aceptor de electrones <sup>[14]</sup>.

Opaprakasit (2003), propone dos tipos de modelos fundamentados en la estructura de red pero considerando en uno los enlaces covalentes y en el otro los no covalentes. Esto como resultado de la cantidad de compuestos solubles obtenidos en estudios sobre extracción con solventes realizados anteriormente <sup>[15]</sup>.

Nishioka (2004), considera que los enlaces no covalentes en el carbón incluyen fuerzas iónicas, interacciones de transferencia de carga, interacciones debidas a electrones  $\pi$  en los compuestos aromáticos policíclicos y se cree que estas interacciones pueden ser tan fuertes como enlaces de hidrógenos <sup>[16]</sup>.

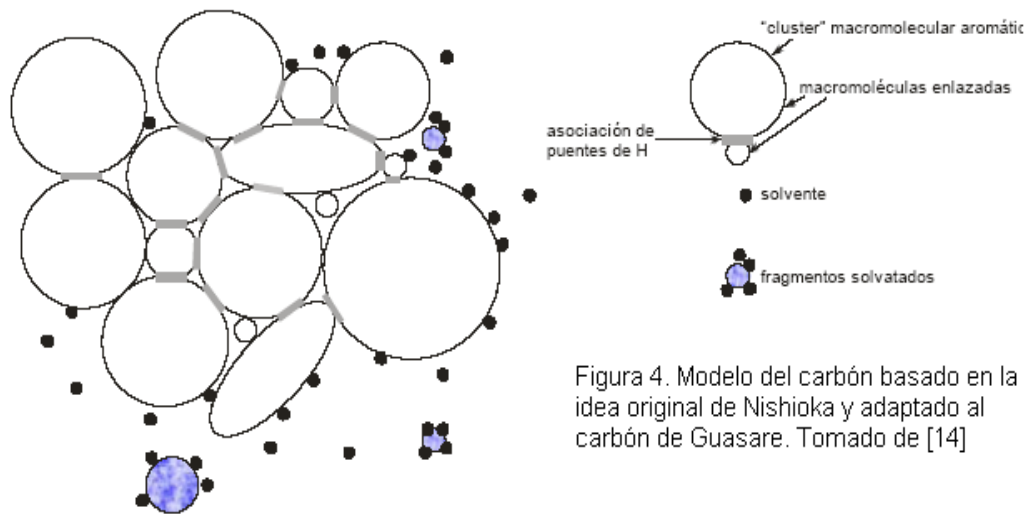


Figura 4. Modelo del carbón basado en la idea original de Nishioka y adaptado al carbón de Guasare. Tomado de [14]

La cantidad de componentes solubles presentes en el carbón, es decir, el máximo producto de extracción sin romper enlaces covalentes es uno de los puntos clave para establecer el tipo de enlace que conforma la red. Sin embargo, la existencia y el carácter de estos enlaces no ha sido definido aún <sup>[13]</sup>.

Para poder ser aprovechado en la industria carboquímica, el carbón debe ser transformado de un material complejo a uno más sencillo, es decir, hay que depolimerizarlo, hay que romper grandes estructuras y convertirlas en material más sencillo. Por esta razón el hombre ha dedicado sus esfuerzos a licuar carbón. Estas licuaciones involucran destilaciones destructivas, hidrogenaciones, procesos Fisher- Trop, extracciones de diferente naturaleza (tal como la extracción con solventes) y combinaciones de estas transformaciones <sup>[10]</sup>.

### **3.8.- Extracción con solventes**

La naturaleza insoluble del carbón impide llevar este material a solución y analizarlo en una fase más sencilla como es la líquida. La razón de este comportamiento estriba en la naturaleza macromolecular, ya citada, del material, que impide que un solvente determinado pueda solvatar efectivamente su estructura compleja, tridimensional e intrincada <sup>[10]</sup>.

Los primeros experimentos sistemáticos de extracción de carbón con solventes datan de 1860, en que De Marsilly extrajo carbones con benceno hirviendo, alcohol, éter, cloroformo y disulfuro de carbono. Él observó que las propiedades coquizantes del carbón disminuyen luego de la extracción <sup>[10]</sup>.

Fremy, en 1861, fue el primero en usar piridina como solvente, reportando rendimientos de extracción cercanos al 20%. Luego de este ensayo, muchos trabajos se efectuaron con piridina como solvente. Vignon (1914) obtuvo rendimientos todavía mayores (casi un 50%) usando quinoleína en un carbón coquizante <sup>[10]</sup>.

Dryen encontró que un buen solvente es aquel que posee átomos de nitrógeno u oxígeno <sup>[8]</sup>. Shui (2005) establece que la N-metil-2-pirrolidona (NMP) es un buen solvente para la extracción de carbones bituminosos ya que el anillo de la pirrolidona interacciona fuertemente con anillos aromáticos, especialmente con los compuestos aromáticos policondensados. En su trabajo obtiene productos de extracción que varían entre 1,6 y 31,4% <sup>[17]</sup>. Wang *et. al.* (2005) asocia el alto rendimiento de extracción de este solvente al fuerte carácter polar que presenta <sup>[17]</sup>.

Los rendimientos en las extracciones del carbón han sido reportados dependientes de la capacidad de penetración que posea el solvente dentro de su estructura y la difusión de los extractos en el mismo, la cuál puede estar asociada a la viscosidad del solvente y a la naturaleza del carbón. Una de las complicaciones en

el uso de NMP es su alta viscosidad, lo que trae como consecuencia una disminución en la velocidad de extracción. Es por esta razón que numerosos autores investigaron el área de mezcla de solventes <sup>[18]</sup>.

lino *et al.* (1988) encontraron que el uso de la mezcla disulfuro de carbono-N-metil-2-pirrolidona (CS<sub>2</sub>-NMP) incrementa los porcentajes en los rendimientos de extracción en 45-78% a temperatura ambiente. Una de las razones que explica este aumento en los porcentajes de la extracción es el hecho de que CS<sub>2</sub> disminuye la viscosidad de la NMP <sup>[18]</sup>.

Estudios recientes han ensayado la adición de ciertos compuestos para evaluar cambios en los porcentajes de rendimientos de extracción de carbones. Tal es el caso de Chen *et al.* (1999) quienes reportaron que el tetracianoetileno (TCNE) es un aditivo efectivo en el mejoramiento de la solubilidad del carbón en la mezcla de solventes NMP-CS<sub>2</sub> (1:1, v/v), incrementando el rendimiento de extracción de 60-65% aproximadamente a 85%, el incremento se debe posiblemente a la formación de un complejo de transferencia de carga <sup>[19]</sup>.

Otros aditivos empleados fueron 7,7,8,8,8 tetracianoquinodimetano (TCQN) y p-fenilendiamina (PDA), para el cuál se obtuvo un incremento en el rendimiento de 51% a 81%. Tanto el TCNE como TCNQ son fuertes aceptores de electrones, mientras que el p-PDA es un fuerte dador de electrones, por lo que las interacciones aceptor-dador de electrones con el carbón no son las responsables de los rompimientos en las asociaciones internas del material <sup>[20]</sup>.

Los solventes utilizados en la extracción de carbón han sido clasificados. Dryden, en 1952, desarrollo una interesante clasificación de líquidos con respecto a su capacidad de extracción en carbón <sup>[10]</sup>, estableciendo los siguientes grupos: Grupo I, asociado a solventes que extraen poco material como lo son el hexano, éter, cloroformo, metanol, acetona y benceno. Grupo II y III, corresponden a solventes con capacidad extractiva intermedia como el nitrobenzono, anilina y

formamida. Grupo IV y V, son solventes con gran capacidad extractiva, como quinoleína, glicol, fenol, piridina y etilendiamina <sup>[9]</sup>.

Aspectos que inciden en el rendimiento de las extracciones son, además de la naturaleza del solvente y del rango del carbón:

- ★ Temperatura de extracción (a mayor temperatura, mayor rendimiento).
- ★ Tensión superficial del solvente (a mayor tensión, menor rendimiento).
- ★ Humedad del carbón (si el carbón es secado previamente, mayor rendimiento).

Aunque es la tendencia general la de usar solventes orgánicos, últimamente se ha ensayado con otros líquidos, como los denominados solventes neotéricos (Koel *et al.*, 2001) o sales inorgánicas fundidas (Yamamoto *et al.*, 1994; Nomura *et al.*, 1995; Takahashi *et al.*, 2001) <sup>[21]</sup>.

El Profesor Kenneth ha introducido el término “*solventes neotéricos*”, refiriéndose a líquidos iónicos y fluidos supercríticos con notables propiedades nuevas, que ofrecen potenciales aplicaciones industriales. Estos solventes neotéricos se caracterizan por sus propiedades físicas y químicas que pueden ser afinadas para un rango de aplicaciones por variación de sus constituyentes químicos en el caso de líquidos iónicos y por variación de sus parámetros físicos en el caso de fluidos supercríticos. Los solventes de fluidos supercríticos ya están siendo usados industrialmente en importantes procesos, pero los líquidos iónicos están siendo solo recientemente aplicados en esta área <sup>[22]</sup>.

El uso de nuevos sistemas de solventes, representa nuevas vías en la búsqueda de tecnologías que sean favorables al medio ambiente <sup>[22]</sup>.

El uso de estos solventes gana importancia hoy día en el área de extracción de carbón; en especial la investigación en sistemas de sales fundidas, hacia donde apunta el presente proyecto de investigación.

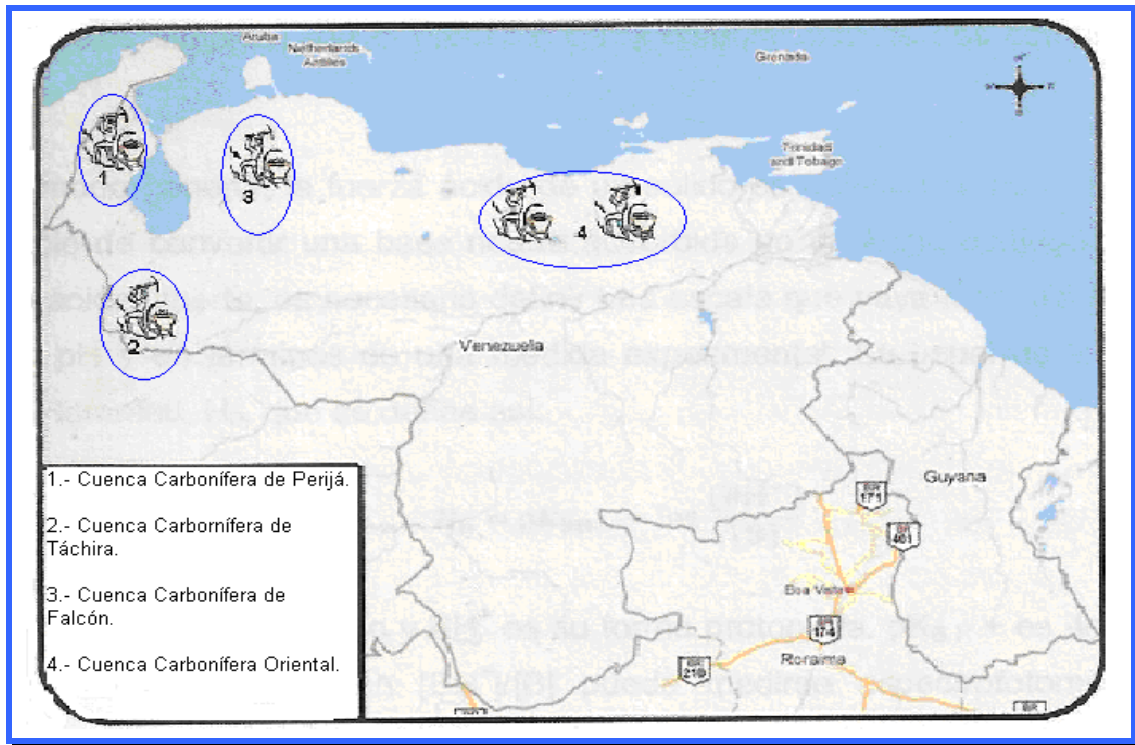
Ahora bien, para la operación de extracción del carbón, es posible distinguir cuatro procesos citados a continuación:

- ★ Extracciones no específicas: no más que un poco del porcentaje del carbón es disuelto, preferiblemente a baja temperatura ( $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), el extracto es considerado que está formado por resinas y ceras <sup>[9]</sup>.
- ★ Extracción específica: entre 20-40% del carbón es extraído, preferiblemente a temperaturas  $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por lo general la naturaleza del extracto es muy parecida a la del carbón parental <sup>[9]</sup>.
- ★ Degradación extractiva: como una regla, esta operación es llevada a cabo a altas temperaturas ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), puede generar grandes cantidades de producto extraído <sup>[9]</sup>.
- ★ Degradación química extractiva: los solventes empleados son en su mayoría donadores de hidrógeno, su composición química es afectada durante este proceso. Las temperaturas de extracción son normalmente altas ( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) <sup>[9]</sup>.

### **3.9.- Carbón en Venezuela**

Venezuela ocupa el decimoctavo lugar en reservas de carbón a nivel mundial, las cuáles están ubicadas en zonas occidentales y orientales del país y distribuidas principalmente dentro de los estados Zulia, Táchira, Falcón y Anzoátegui

**Figura 5.** Principales manifestaciones de carbón en Venezuela (modificado de [11]).



Dentro de la cuenca carbonífera de Táchira-Tarra (estado Táchira) existen varias manifestaciones importantes de carbón, ubicadas dentro de la formación los Cuervos de edad Paleoceno-Eoceno Inferior y Carbonera de edad Eoceno. Estos han sido clasificados siguiendo las normas ASTM como bituminoso de alto volátil A [23].

Los carbones más jóvenes de Venezuela (Mioceno medio) se encuentran en el estado Falcón ubicados en la Formación Cerro Pelado. Estos han sido clasificados, según las normas ASTM, como sub-bituminoso, energéticos sin propiedades coquizantes [6].

Los carbones de la cuenca carbonífera Oriental (estado Anzoátegui), han sido clasificados como bituminosos de alto volátil C [24].

La Cuenca Carbonífera de Guasare, representa la manifestación de carbón más importante del país, debido a la magnitud y calidad de sus recursos <sup>[6]</sup>. Representa el 83,1% del total de las reservas carboníferas de Venezuela y han sido clasificados como bituminosos de alto volátil tipo A <sup>[6]</sup>. Están ubicados al noreste del estado Zulia, en la zona de Perijá dentro de la Formación Marcelina de edad Paleoceno, a esta pertenecen las muestras que serán analizadas en el estudio del presente proyecto.

Además de estas importantes manifestaciones carboníferas existen otras, distribuidas en otras regiones del país como: los carbones de Taguay en el estado Aragua, los carbones ubicados en el estado Guárico y algunas manifestaciones aisladas <sup>[6]</sup>.

### **3.10.- Antecedentes históricos**

En un principio los estudios sobre el carbón estuvieron apuntados a el conocimiento de las principales características geoquímicas de las manifestaciones carboníferas, para ello se realizaron análisis inmediatos y elementales con la finalidad de dar a conocer origen, condiciones y aspectos concernientes a la formación de este importante recurso energético.

Estudios más recientes muestran interés por obtener mejores y favorables condiciones de extracción en función del rendimiento de la fracción soluble del carbón, para ello se han utilizado solventes orgánicos, sistemas binarios y en menor grado sistemas de sales fundidas. Algunos antecedentes relacionados con la investigación se muestran a continuación.

#### **3.10.1.- Antecedentes a nivel mundial**

Variados han sido los investigadores que han realizado estudios para la conversión del carbón en productos menos complejos, por medio de diferentes

procedimientos, se citan algunos de los más resaltantes que sirven como referencia para este proyecto.

Nomura *et al.* (1995) <sup>[25]</sup> realizaron la licuefacción de carbones bituminosos Japoneses en presencia de sales fundidas bajo atmósfera de hidrógeno o deuterio a 400 °C. Sus resultados indican que las sales fundidas actúan como un dispersante de especies intermedias de materiales orgánicos del carbón y materiales catalíticos. Proponen que tanto un mecanismo iónico como de radicales contribuye para la licuefacción en ácidos de Lewis tipo sales fundidas como SnCl<sub>2</sub>-KCl y ZnCl<sub>2</sub>-KCl.

Koel *et al.* (2001) <sup>[22]</sup> hacen referencia al estudio de la licuación de carbones bituminosos con cloruros fundidos, el procedimiento se llevó a cabo con la mezcla cloruro de estaño-cloruro de potasio (SnCl<sub>2</sub>-KCl) y toma lugar a altas temperaturas (aproximadamente 400 °C), reportan que los cloruros actúan como catalizadores y que están siendo usados en aplicaciones de hidrocrqueo. Mencionan que el cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) es bien conocido como catalizador de varias reacciones y resulta un solvente interesante en la licuación de carbón.

Takahashi *et al.* (2001) <sup>[27]</sup> estudiaron el efecto de la adición de varias sales fundidas sobre la extracción de carbón con la mezcla disulfuro de carbono-N-metil-2-pirrolidona (CS<sub>2</sub>-NMP) afirmando que la densidad de carga del anión es determinante en el rendimiento de extracción.

Sheth *et al.* (2003) <sup>[26]</sup> llevaron a cabo la gasificación catalítica de carbones usando sistemas binarios y ternarios de sales eutécticas en un reactor. Los sistemas eutécticos utilizados fueron Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (29-71%) y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43,5-31,5-25% respectivamente); encontrando que el eutéctico ternario se vio favorecido a las altas temperaturas de gasificación comparado con el sistema binario y las sales de metales alcalinos solas. Sugirieron que las sales fundidas como catalizador permitieron una mejor penetración en la estructura del carbón, mejorando la accesibilidad a los sitios no disponibles del material.

Shui *et al.* (2005) <sup>[17]</sup> realizaron estudios, a nivel mundial, de extracción del bitumen del carbón para optimizar la capacidad de extracción de los solventes, utilizando mezcla de compuestos para incrementar el rendimiento y el efecto sobre la estructura del carbón.

### 3.10.2.- Antecedentes a nivel nacional

Se presentan algunos estudios sobre carbones venezolanos que sirven como reseñas a esta investigación.

Martínez (1984) <sup>[4]</sup> llevó a cabo estudios de las características del material orgánico soluble en carbones procedentes de la cuenca de Guasare mediante el empleo de técnicas espectroscópicas. Para el proceso de extracción utilizó solventes como hexano, benceno, diclorometano, acetona, etanol y piridina, comparando su poder de extracción interpretando los espectros de <sup>1</sup>HRMN (Resonancia Magnética Nuclear de protones) y <sup>13</sup>CRMN (Resonancia Magnética Nuclear de carbono) emitidos por los productos extraídos.

Balza (2006) <sup>[9]</sup> Estudió el efecto del tratamiento térmico sobre carbones de distinto rango, previo a la extracción con solventes; utilizó solventes no degradativos como el diclorometano (DCM) y degradativos como la N-metil-2-pirrolidona (NMP). Obtuvo que el precalentamiento de las muestras favorece la extracción con DCM más no genera cambios importantes al utilizar NMP.

Pinto (2007) <sup>[11]</sup> realizó la evaluación extractiva y de conversión de la licuación de un carbón bituminoso proveniente de la Formación Marcelina en Guasare asistida por N,N-dimetilformamida (DMF) y la tetralina con un catalizador súper ácido. Sus resultados reportan que la tetralina (ácido Brönsted) mostró mayor capacidad extractiva que la DMF (base Lewis). Posiblemente el aumento en el rendimiento de extracción fue producto de la mezcla del catalizador y la tetralina actuando como ácido de Lewis y como ácido Brönsted simultáneamente.

Von der Brelje (2008) <sup>[30]</sup> evaluó el efecto de la despolimerización asistida con solvente sobre mezclas carbón - polímero a diferentes temperaturas, utilizando como aditivos una amina y un catalizador. Los polímeros ensayados fueron caucho, poliestireno y polipropileno. Se observaron efectos de sinergia con los polímeros ensayados, obteniendo los mayores porcentajes de conversión para el caucho y encontrando que los aditivos solo ejercen efectos positivos sobre el sistema a bajas temperaturas.

Quintero *et al.* (2008) <sup>[21]</sup> reportaron la despolimerización de carbón de Guasare en sistemas eutécticos a presión atmosférica y temperaturas menores a 220 °C, obteniendo rendimientos de hasta 28% aproximadamente. Sugirieron que el mecanismo de despolimerización en sistemas de sales fundidas está relacionado con el papel de las sales como ácidos de Lewis, y no es relevante el anión.

Luego de examinar los antecedentes presentados llama la atención varios factores, dentro de los cuáles merecen ser destacados:

En primer lugar son pocos los trabajos realizados en carbón utilizando sistemas de sales fundidas.

En la mayoría de los trabajos se utilizan procesos tales como licuación o gasificación del carbón, más no se evalúa la extracción usando sistemas de sales como solventes.

Se reportan como factores de interés las características de ácidos de Lewis o catalíticas de los sistemas empleados, esto resulta interesante ante los solventes usualmente empleados que poseen características de donador de electrones o bases de Lewis.

Prácticamente no se han estudiado los carbones venezolanos bajo sistemas de sales fundidas.

De todas estas observaciones nace la importancia del presente trabajo donde se evalúa no solo la naturaleza de la sal y su influencia en la despolimerización sino también factores como presión y temperatura.

Seguidamente se presenta la metodología experimental desarrollada para el cumplimiento de los objetivos planteados.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el apartado que se presenta a continuación se pretende dar una visión general de la metodología empleada en la realización del presente trabajo de investigación.

Para desarrollar los objetivos planteados se dividió la parte experimental en dos etapas principales, una primera etapa de pre-laboratorio donde fueron obtenidas e identificadas las muestras a utilizar, y una segunda etapa de laboratorio que comprendió lo relacionado con el tratamiento físico y químico de estas muestras para cada uno de los ensayos correspondientes.

### **4.1.- Etapa de pre-laboratorio**

Las muestras empleadas en la realización del trabajo de investigación fueron aportadas por el Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela. Estas provenían de muestreos realizados con anterioridad para ser utilizadas en diferentes trabajos de investigación; estatigráficamente las muestras de carbón pertenecen al Yacimiento Paso Diablo, de la Formación Marcelina de edad Paleoceno, ubicada en Guasare, estado Zulia.

Estos carbones han sido clasificados según las normas ASTM como bituminosos de alto volátil tipo A <sup>[6]</sup>. Igualmente presentan una excelente calidad debido a su reducido contenido en cenizas y azufre <sup>[3]</sup>, suelen ser negros brillantes, macizos y óptimos para la generación de energía.

En la tabla 4, se pueden apreciar algunas de sus principales características geoquímicas que resultan de interés.

**Tabla 4.** Características geoquímicas del carbón en estudio (modificado de <sup>[28]</sup>)

<b>Formación</b>	<b>Humedad *</b> <b>(%)</b>	<b>Cenizas</b> <b>(%)</b>	<b>Materia</b> <b>Volátil (%)</b>	<b>Carbono</b> <b>Fijo (%)</b>	<b>Azufre</b> <b>Total (%)</b>
Marcelina	(1,3 ± 0,1)	(1,1 ± 0,1)	(41,5 ± 0,1)	(56,6 ± 0,1)	(0,6 ± 0,1)

\*Sobre la base seca.

Los datos corresponden a la mediana

#### **4.2.- Etapa de laboratorio**

Las muestras de carbón fueron sometidas a un tratamiento físico, donde primeramente fueron lavadas, secadas y disgregadas, para posteriormente ser tamizadas; esto con la finalidad que se encontrasen en las condiciones óptimas para la realización del estudio. Posteriormente se inició el tratamiento químico de las muestras, que incluyó tratamiento ácido para su demineralización; siguiendo este procedimiento en base a lo ya reportado por Quintero <sup>[21]</sup> previo a la despolimerización en sistemas de sales.

Una vez que el carbón se encontró debidamente tamizado y demineralizado fue sometido al proceso de despolimerización, utilizando diferentes sistemas de sales fundidas en un reactor, variando los parámetros temperatura y presión. El extracto obtenido fue separado y finalmente fraccionado utilizando como solvente piridina. El diseño experimental es descrito a continuación y las cantidades utilizadas se tomaron en base de la experiencia realizada por Quintero <sup>[21]</sup> que sirve como único antecedente a este tipo de estudio en carbones venezolanos.

#### 4.2.1.- Tratamiento físico

Las muestras fueron lavadas con agua, con el fin de eliminar cualquier impureza que pudiera estar presente en las misma, y dejadas secar al aire durante aproximadamente 24 horas, para de esta manera igualar la humedad muestra-laboratorio.

Una vez secas se procedió a la pulverización y homogenización de las mismas, mediante un equipo "Shatter Box". Luego fueron tamizadas para lo cuál se escogió un tamaño de grano comprendido entre la fracción de 60 -100 mallas.

#### 4.2.2.- Tratamiento ácido

El carbón fue llevado a un sistema que contenía 70 mL de ácido metanosulfónico 2M durante 24 horas y con adición de 10 mL de etanol, para incrementar de esta forma su mojabilidad. El sistema se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El tratamiento en conjunto fue realizado con el fin de demineralizar el carbón para su posterior estudio.

Una vez transcurrido el tiempo necesario, el sistema fue filtrado, lavado con agua destilada y dejado secar al aire por aproximadamente 24 horas.

#### 4.2.3.- Despolimerización en sistemas de sales fundidas

Para llevar a cabo la despolimerización del carbón fueron usados en principio dos reactores, un reactor de vidrio para trabajar a presión atmosférica y variar el parámetro temperatura y otro reactor de acero inoxidable que permitió trabajar a presiones más elevadas y fijando las temperaturas que se deseaban estudiar.

El diseño experimental fue tal que fueron evaluadas dos temperaturas, la primera de ellas por encima de la temperatura del eutéctico de cada uno de los

sistemas en estudio, tratando de asegurar de esta manera que se trabajará con un sistema fundido, de acuerdo a los datos de la tabla 5 se escogió la temperatura de 220 °C, la segunda fue de 300 °C. De la misma forma se realizaron las experiencias a presión atmosférica y una presión más elevada, logrando esto por la adición al sistema de un componente que no participó ni afectó el proceso de extracción y cuyo único objetivo era lograr un aumento de presión en el sistema.

Se colocaron 0,60 g de carbón en un recipiente, añadiendo las sales en la composición molar determinada (eutéctica), de tal manera que la masa total de las sales fuera aproximadamente de 10 g, este sistema fue llevado a un reactor de vidrio, bajo agitación constante y monitoreando la temperatura se calentó hasta alcanzar una temperatura de 220 °C (temperatura uno), una vez estabilizado el sistema fundido se dejó bajo agitación continua durante un periodo de cuatro (4) horas. Luego fue repetida la misma experiencia pero en esta oportunidad calentando hasta alcanzar una temperatura de 300 °C (temperatura dos). En el caso del reactor de acero se repitió el procedimiento anterior con la variable que se añadió el componente que fue utilizado para generar una mayor presión, estudiando ambas temperaturas, uno y dos. Luego de transcurrido el tiempo se dejó enfriar el sistema, disolviendo posteriormente las sales con agua destilada. El extracto fue separado y disuelto en etilendiamina (EDA), la fracción soluble fue filtrada, llevada a balones previamente pesados y destilado el solvente para finalmente ser secado con la finalidad de remover cualquier residuo del mismo, posteriormente fueron cuantificados los extractos.

Por último los productos fueron fraccionados utilizando piridina como solvente, por medio del empleo de ultrasonido a temperatura ambiente por un periodo de dos (2) horas y a una potencia de 40%.

Los sistemas de sales que fueron probados, son presentan a continuación:

**Tabla 5.** Sistemas de sales con composiciones y temperaturas eutécticas.

<b>Nº</b>	<b>Sistema</b>	<b>Composición (% molar)</b>	<b>Temperatura eutéctica (°C)</b>
1	FeCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl	52-16-32	109
2	AlCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl	50-13-37	117
3	SnCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub>	56-44	171
4	KCl-SnCl <sub>2</sub>	52-48	176
5	FeCl <sub>3</sub> -ZnCl <sub>2</sub>	30-70	214

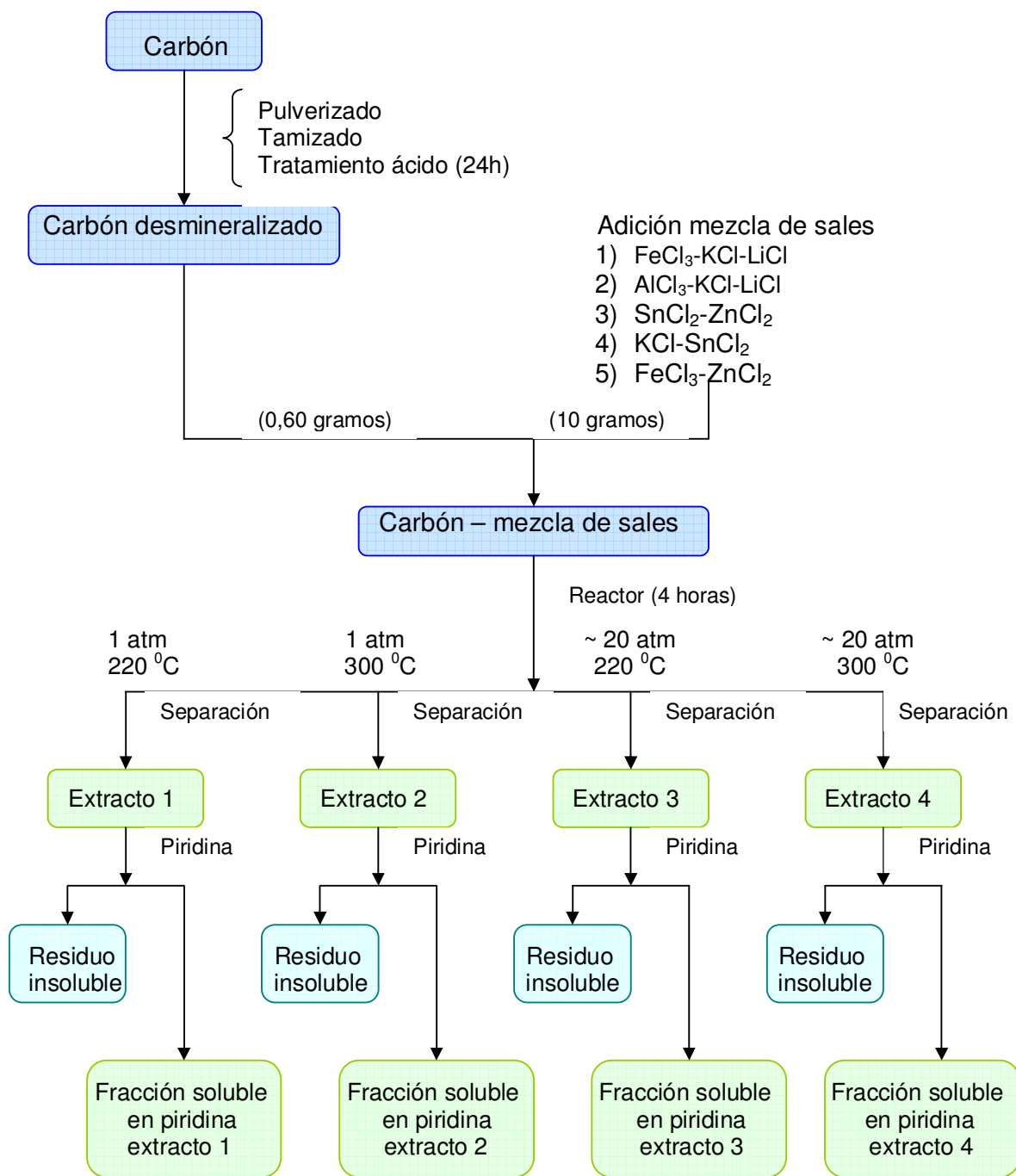
#### **4.3.- Parámetros en estudio**

En la siguiente tabla, están reflejados los parámetros variados así como los que fueron dejados fijos en el desarrollo de este trabajo de investigación:

**Tabla 6.** Parámetros en estudio

<b>Parámetros Variables</b>	<b>Parámetros Fijos</b>
* Temperatura	* Rango del carbón
* Presión	* Tiempo de reacción
* Identidad de la sal	* Solvente

En la figura 6 se muestra un esquema que ilustra la metodología que se llevó a cabo para el desarrollo de la presente investigación.



**Figura 6.** Esquema metodológico del trabajo de investigación

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la sección que se presenta a continuación serán mostrados los resultados experimentales arrojados por la investigación con sus correspondientes discusiones. El apartado fue estructurado de tal manera que en primer lugar son presentados los ensayos previos que condujeron a la elección de la mejor técnica para la separación carbón original-carbón tratado, posteriormente serán presentados los rendimientos obtenidos para cada sistema de sales empleado discutiendo sobre los efectos ejercidos por la temperatura y la presión, así como el fraccionamiento de los extractos. Por último, con el fin de englobar los resultados se realizará una comparación entre los conjuntos de sales utilizados, presentando una interpretación general de los mismos.

### **5.1.- Ensayos realizados para la extracción del carbón**

En vista que en el presente trabajo de investigación se trató el carbón con mezcla de sales las cuales antes de ser utilizadas en el proceso de despolimerización se encontraban en estado sólido y una vez realizado dicho proceso retomaban su estado físico inicial, es decir, solidificaban, el primer punto en el trabajo experimental estuvo constituido por una serie de ensayos dirigidos a encontrar la técnica más efectiva que permitiera la separación óptima de carbón original, sales y carbón tratado; así como la cuantificación del producto obtenido.

En esta óptica se ensayaron diferentes solventes, técnicas de separación, tiempo de reacción e incluso masa de carbón para cada experiencia. A continuación son presentados los ensayos realizados.

Se trató de eluir el producto de reacción haciendo uso de una columna cromatográfica y con una serie de solventes de distinta polaridad, más no se obtuvieron resultados favorables en ningún caso, bien sea porque no hubo elución o se presentó la formación de sólidos viscosos en la columna luego de la interacción

muestra solvente que impedía el paso de este último así como elución del solvente pero sin disolución de la muestra, en vista de los resultados desfavorables esta técnica fue desechada.

Se probó la disolución directa del producto de reacción con un solvente, obteniéndose rendimientos superiores a 100%, que fue atribuido a la presencia de sales aún en el extracto.

De esta forma se retomó la idea original de agregar agua al producto para disolver las sales, seguido de unas gotas de ácido concentrado para evitar hidrólisis y disolver cualquier posible óxido, tratando el residuo insoluble con un solvente determinado y destilando a sequedad el filtrado para ser cuantificado. Los solventes ensayados y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Solventes examinados para la separación del extracto de las sales empleadas

<b>Solvente</b>	<b>% Rendimiento ( ±2)</b>
N,N – DMF*	33
Etanol	< 2
Etilendiamina	39
Tetrahidrofurano	6
m - cresol	- - -

\*DMF: dimetilformamida

El extracto procedente del empleo de m – cresol como solvente no fue posible cuantificarlo debido a que luego de destilar aparentemente a sequedad y reservar, se observó que el extracto tendía a pasar a fase líquida hasta casi su totalidad, posiblemente debido algún tipo de interacción entre el extracto y restos del solvente, aunque esta afirmación solo sigue siendo una hipótesis.

En base a los resultados se decidió escoger como solvente etilendiamina. Otro parámetro variado fue la masa de carbón, empleando finalmente 0,60 g de este para mejor manipulación, tratando de igual forma disminuir los errores asociados a la cuantificación y todo esto con un periodo de reacción de cuatro (4) horas para cada una de las experiencias.

### **5.2.- Sistema $FeCl_3$ -KCl-LiCl**

El conjunto de sales que conforman este sistema  $FeCl_3$ , KCl y LiCl posiblemente no arrojó resultados cuantitativos de tanto interés como las observaciones cualitativas que pudieron realizarse del mismo.

Este sistema de sales tuvo la particularidad de mostrar durante el proceso de reacción cambios de fase, así como variaciones notorias en la coloración del producto de reacción y aparición de un fuerte burbujeo en el seno del líquido, comportamiento que no se observó en ninguno del resto de los sistemas de sales ensayados en esta investigación.

Pese a que la temperatura eutéctica reportada para el conjunto de sales de composición dada (ver tabla 5) es de 109 °C, alrededor de los 95-100 °C el sistema fundía por completo generando un líquido de color amarillo muy intenso, este proceso venía acompañado de desprendimiento de vapor, comportamiento que se atribuye a la naturaleza tan higroscópica de las sales que aquí se empleaban, en especial el  $FeCl_3$  que fue el causante de la coloración. Al proseguir el calentamiento se formaba en el seno del material un gran burbujeo, similar a una efervescencia que se acompañaba con un cambio del material a un color verde muy intenso, el burbujeo cesaba al aproximarse a los 200 °C. Se supone que el proceso pudo ser producto de reacciones de reducción del  $Fe^{3+}$  (en base a la coloración observada) en conjunto con alguna especie de gasificación que se podría estar llevando a cabo, tomando como antecedente lo reportado por Sheth *et al* <sup>[26]</sup> quienes llevaron a cabo la gasificación de carbón catalizada por sistemas eutécticos de sales, reportando

que los eutécticos que funden a temperaturas menores que sus sales constituyentes puras, resultan en el mejoramiento de la actividad catalítica para procesos de gasificación a bajas temperaturas, logrado por una mejor dispersión de las sales sobre el sustrato carbonaceo.

Por otra parte una vez desaparecido el burbujeo y aproximadamente a los treinta (30) minutos de reacción el sistema solidificaba por completo tomando una coloración rojiza; los productos de las experiencias a presión atmosférica presentaron esta misma coloración, mientras que los productos de los experimentos llevados a cabo a mayor presión mostraron una fuerte coloración verde, estos resultados hacen pensar que fueron mecanismos distintos los que intervinieron al realizar un aumento de presión en el sistema.

En pro de conocer los rendimientos obtenidos en el proceso de despolimerización y como éstos fueron afectados por las variables presión y temperatura, a continuación se muestran los resultados tabulados.

**Tabla 8.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $FeCl_3$ -KCl-LiCl (promedio de 3 réplicas)

		<i>Presión atmosférica</i>	<i>Presión elevada</i>
<i>Sistema de sales</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% Rendimiento (± 4)</i>	<i>% Rendimiento (± 3)</i>
$FeCl_3$ -KCl-LiCl	220	13	7
	300	10	3

5.2.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización

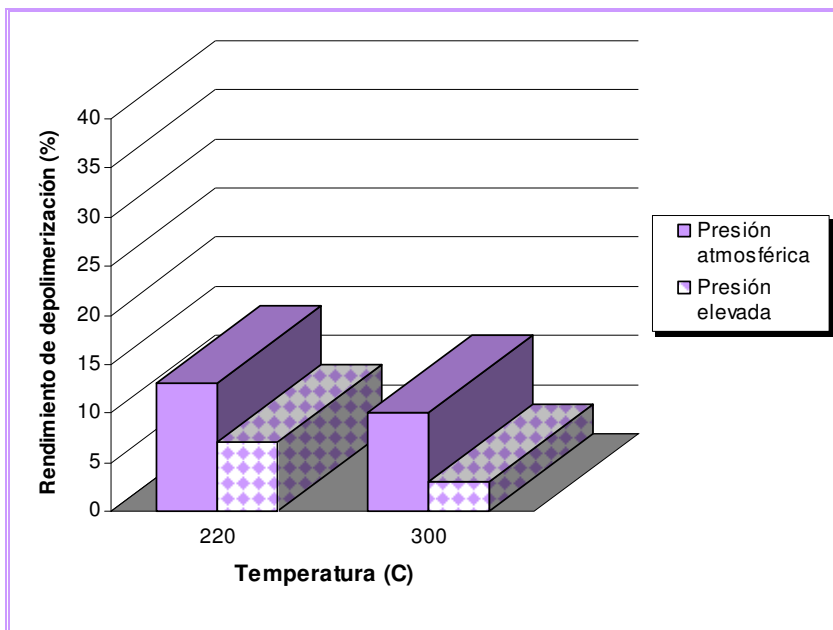
Tal como se observa en la figura 7 la temperatura no favorece el proceso de despolimerización del carbón bajo este sistema de sales ya que las experiencias

realizadas a mayor temperatura exhiben los porcentajes más bajos de rendimiento. En todo caso las variaciones no son significativas.

El mecanismo que opera al poner en contacto el carbón con las sales empleadas en esta oportunidad más que verse favorecido por un aumento en la energía del sistema para la interacción sales-carbón, da indicios de funcionar de forma diferente a la tendencia que por lo general se sigue en extracción con solventes.

En vista de los cambios que pudieron observarse en el sistema, por lo menos en las experiencias a presión atmosférica y que se cree igualmente ocurrieron a presión elevada (aunque posiblemente en menor magnitud), es posible explicar el efecto ejercido por la temperatura. Durante el proceso de burbujeo que experimentó el sistema, que como fue mencionado con anterioridad podría ser una especie de gasificación catalizada por la presencia de las sales, en conjunto con procesos de oxido-reducción del ión  $\text{Fe}^{3+}$ , se obtuvo la mayor interacción generadora de cambios en la macroestructura del carbón. Se asume que durante ese proceso se logró la posible ruptura de enlaces y la mayor remoción del material, una vez culminado el burbujeo y al sistema solidificar la interacción sales-carbón disminuyó, a pesar de incrementar la temperatura no fue posible favorecer nuevamente estas interacciones.

No se puede olvidar que luego del proceso de cambios que experimentó el sistema el cuál se llevó a cabo antes de ambas temperaturas de reacción, éste solidificó lo que también puede explicar que a pesar de trabajar a mayor temperatura los rendimientos no se vieron afectados de forma favorable. Miyake *et al.* <sup>[30]</sup> quienes estudiaron la actividad catalítica de sistemas de sales fundidas en el hidrocraqueo de fenantreno (como compuesto modelo) sugieren que la actividad para algunos sistemas de sales puede verse disminuida cuando estos se encuentran en forma sólida.



**Figura 7.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $FeCl_3$ -KCl-LiCl

Sumado a los factores mencionados anteriormente, se presume la existencia de productos de oxidación que influyen de forma desfavorable en los rendimientos de extracción.

En resumen, la temperatura no favorece la despolimerización del carbón en este sistema de sales.

### 5.2.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización

En base a los resultados mostrados por la figura 7, es posible notar que un aumento de presión no favorece o no genera cambios positivos sobre los rendimientos de despolimerización; de porcentajes de rendimiento de 10-13% a presión atmosférica, se tiene una disminución de 7-3% a presión elevada.

Cabe resaltar que los productos de reacción obtenidos al trabajar bajo condiciones de presión atmosférica muestran una diferencia principal de aquellos obtenidos a mayor presión, esta no es más que la coloración; los primeros (presión atmosférica) exhibieron una especie de color marrón con tonalidades rojizas, mientras que los segundos (presión elevada) eran de color verde; esta observación cualitativa se transforma en que posiblemente los cationes mayormente responsables de la despolimerización del carbón fueron distintos en una y otra circunstancia.

A presión atmosférica, debido a la coloración observada se piensa que principalmente el  $\text{Fe}^{3+}$  fue el responsable de los rendimientos obtenidos, los cuales se ven disminuidos a mayor presión donde el principal responsable de los cambios generados al carbón fue el  $\text{Fe}^{2+}$ . El catión  $\text{Fe}^{3+}$  es más efectivo en la interacción con el carbón, logrando remover mayor material debido a la suma de sus características no solo de catalizador sino también de ácido de Lewis.

Las sales de acuerdo a su fuerza ácida, podrían generar diversas reacciones dentro del carbón que no solo van dirigidas hacia su despolimerización, sino a reacciones que implican isomerizaciones, de acuerdo a lo reportado por Miyake *et al* <sup>[30]</sup> donde incluso los iones pudiesen quedar unidos a la estructura carbonosa.

De esta forma no se descarta la posibilidad de la influencia sobre los resultados obtenidos, de la formación de complejos entre el solvente escogido para remover el material despolimerizado y el hierro (presente de alguna forma en el extracto). El solvente utilizado etilendiamina (EDA) posee pares de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno capaces de coordinarse con el hierro formado un complejo (ver apéndice 4), este hecho es capaz de disminuir la capacidad de la EDA para remover o solubilizar material del carbón; como se evalúa solo la fracción depolimerizada soluble en EDA, es posible que no todo el material que se logró remover de la estructura inicial del carbón halla sido cuantificado.

### 5.2.3.- Conversión de solubles en piridina

Se muestra de forma esquemática en la tabla 9 los rendimientos obtenidos para la fracción de solubles en piridina correspondientes al producto del sistema FeCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl.

**Tabla 9.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema FeCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl en función de la temperatura y la presión

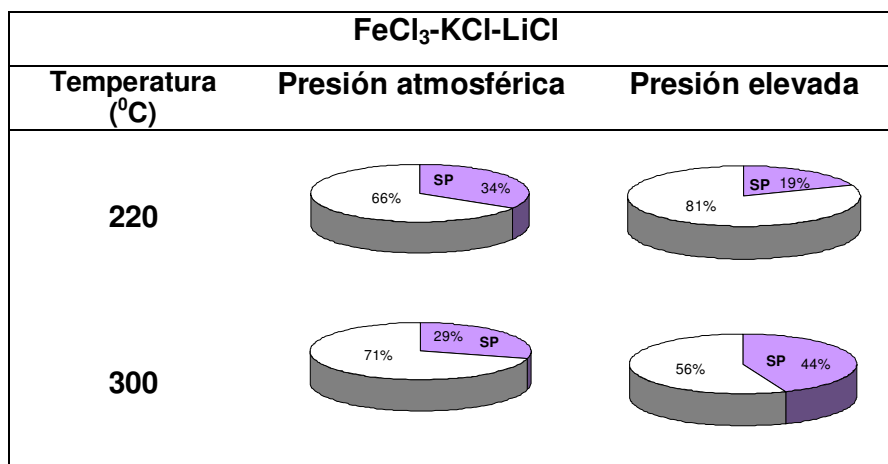
		<i>Presión atmosférica</i>	<i>Presión elevada</i>
<i>Sistema de sales</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Solubles en piridina % (± 2)</i>	<i>Solubles en piridina % (± 2)</i>
FeCl <sub>3</sub> -KCl-LiCl	220	34	19
	300	29	44

En la figura 8 se observa que de acuerdo a la distribución de las fracciones obtenidas el producto de despolimerización del carbón de Guasare con las sales FeCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl muestra en general una conversión de solubles a piridina menor del 50% bajo las condiciones en estudio.

El producto de extracción en su mayoría estuvo conformado de estructuras que la piridina no pudo solvatar, posiblemente estructuras aromáticas y de mayor complejidad que resultaron solubles en EDA más no en piridina.

Cabe resaltar que en los experimentos a presión atmosférica la temperatura no genera cambios importantes en la proporción de solubles e insolubles en piridina, a diferencia de los resultados a mayor presión donde se observa que el aumento de temperatura genera un efecto favorable en los porcentajes de solubles en piridina. En otras palabras, el aumento de la temperatura no favorece los rendimientos de

despolimerización, pero promueve la remoción de material menos complejo a condiciones de presión elevada, al emplear este sistema de sales.



**Figura 8.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema FeCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl en función de la temperatura y la presión

### **5.3.- Sistema AlCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl**

El sistema conformado por la combinación de estas sales, tuvo la particularidad de no mostrar cambios físicos importantes durante el periodo de reacción, a diferencia del sistema anterior. En todas las experiencias realizadas a presión atmosférica, se pudo observar claramente como el sistema sales-carbón se mantenía totalmente sólido durante las cuatro horas de reacción, más allá que un leve desprendimiento de vapor al inicio de la experiencia, que se asume pérdida de agua ya que la mayoría de las sales se encontraban hidratadas y la aparición de una coloración blanca tanto en las paredes del recipiente de reacción, como en la superficie de las sales, atribuida al suministro de calor al sistema, no se percibió mayor cambio.

En cuanto a las experiencias llevadas a cabo en el reactor de acero, el producto igualmente mostró apariencia sólida, poco homogénea que hacía concluir

que los sólidos no fundieron durante la reacción. El residuo insoluble obtenido a lo largo de la experimentación con este conjunto de sales se caracterizó por una apariencia viscosa y pastosa que dificultó su manipulación, e igualmente por presentar coloración entre gris y verde muy diferente a la coloración del producto inicial de reacción.

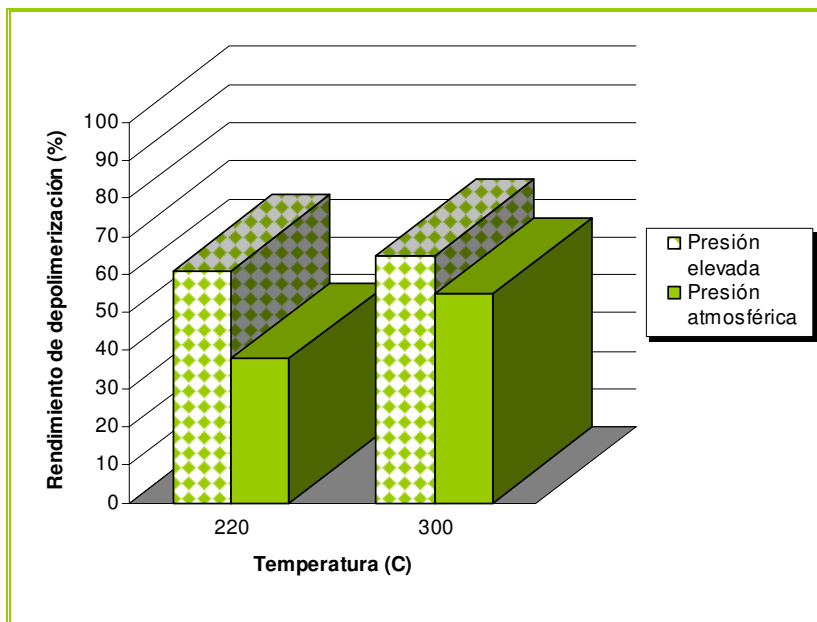
Se muestran a continuación los porcentajes de rendimiento obtenidos para la despolimerización del carbón de Guasare en el sistema de sales  $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  utilizando EDA como solvente a las dos temperaturas de trabajo así como a presión atmosférica y presión elevada.

**Tabla 10.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  (promedio de 3 réplicas)

		<b>Presión atmosférica</b>	<b>Presión elevada</b>
<b>Sistema de sales</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% Rendimiento (± 2)</b>	<b>% Rendimiento (± 2)</b>
$\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$	220	38	61
	300	55	65

### 5.3.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización

Como es posible apreciar en la tabla 10 en líneas generales la temperatura genera un efecto positivo sobre el rendimiento en el proceso de despolimerización del carbón en este sistema de sales, ya que los resultados muestran que tanto a presión atmosférica como a presión elevada la tendencia es la de aumentar el rendimiento de extracción al aumentar la temperatura.



**Figura 9.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $AlCl_3$ - $KCl$ - $LiCl$

Es importante resaltar que este efecto favorable de la temperatura pareciera tener mayor incidencia a presión atmosférica ya que el rendimiento se vio aumentado de 38% a 220 °C hasta 58% con un aumento de la temperatura a 300 °C, a diferencia de las experiencias a presión elevada donde si bien hubo un aumento en el rendimiento de extracción con el aumento de temperatura de 61% a 220 °C, se obtuvo un valor de 65% a 300 °C, no fue tan notorio como la variación mencionada anteriormente.

Este hecho sostiene lo reportado anteriormente por Chawla <sup>[31]</sup> y Koel <sup>[22]</sup> en el área de extracción con solventes, por lo general un aumento de temperatura se transforma en un aumento del rendimiento de extracción, lo que es aplicable a este sistema de sales. Al aumentar el calor y la energía del sistema se facilita la interacción entre estas sales y la macroestructura del carbón logrando remover mayor material soluble.

### 5.3.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización

En cuanto al parámetro presión tal como se puede apreciar en la tabla 10, el efecto es igualmente favorable, los experimentos realizados a presión mayor que la atmosférica en el reactor de acero muestran porcentajes de despolimerización más altos que ambas experiencias a presión atmosférica (220 y 300 °C). Es notorio el hecho de que los porcentajes de rendimiento para el caso de presión elevada no se ven grandemente afectados por la temperatura, como se observa en la figura 9 a diferencia de los porcentajes obtenidos en el caso de presión atmosférica, este hecho permite inferir que el aumento en el material extraído es atribuible principalmente al aumento de presión; al trabajar bajo condiciones de mayor presión se logró facilitar la interacción entre las sales y el carbón y este parámetro parece ser por si solo más relevante que el hecho de aumentar la temperatura de trabajo, bajo las condiciones de esta investigación.

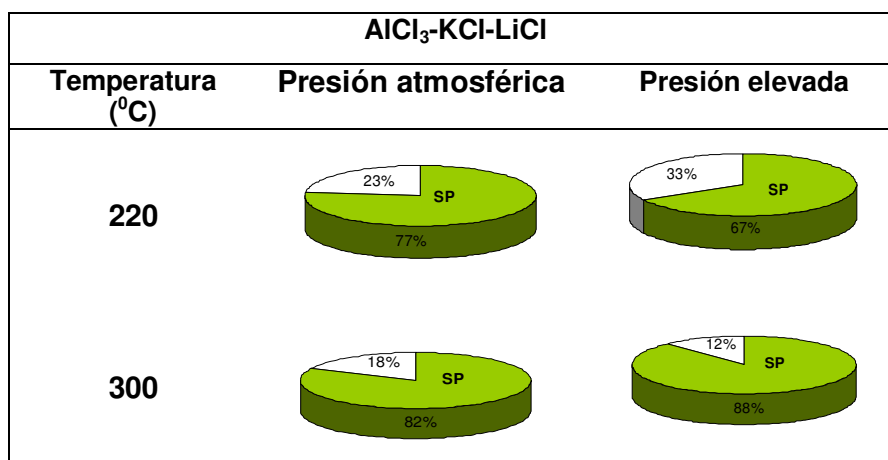
### 5.3.3.- Conversión de solubles en piridina

Los resultados obtenidos luego del fraccionamiento de los extractos solubles en etilendiamina producto del tratamiento carbón-  $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  se presentan en la tabla 11, tomando en cuenta los parámetros en estudio.

**Tabla 11.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema  $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  en función de la temperatura y la presión

		<b>Presión atmosférica</b>	<b>Presión elevada</b>
<b>Sistema de sales</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Solubles en piridina % (<math>\pm 1</math>)</b>	<b>Solubles en piridina % (<math>\pm 2</math>)</b>
$\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$	220	77	67
	300	82	88

Como puede observarse en dicha tabla, en general este conjunto de sales proporciona una conversión de solubles en piridina (SP) mayor del 50%, del material obtenido (soluble en etilendiamina) la mayor parte resultó soluble en piridina, entonces el producto está conformado en su mayoría por el material menos complejo del carbón. Este hecho sostiene lo reportado por Miyake *et al* [30] quienes reportan al  $AlCl_3$  como productor predominantemente de materiales sencillos.



**Figura 10.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema  $AlCl_3$ -KCl-LiCl en función de la temperatura y la presión

Es resaltante el hecho de que al aumentar la temperatura tanto al trabajar a presión atmosférica como al hacerlo a mayor presión, se produjo un aumento en los porcentajes de solubles en piridina, tal como puede observarse en la figura 10. Este efecto positivo que genera el aumento de temperatura sobre la conversión de solubles en piridina se ve acentuado en los productos provenientes de las experiencias a presión elevada, aún cuando en estas condiciones, el aumento de la temperatura no genera un incremento sustancial en los porcentajes de despolimerización.

#### **5.4.- Sistema SnCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>**

El sistema binario de sales SnCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> fue el único de todas las sales utilizadas que se mostró fundido durante todo el periodo de reacción.

Al aproximarse a los 200 °C todas las experiencias realizadas a presión atmosférica se mostraron fundidas por completo y de color muy oscuro.

Los experimentos de despolimerización llevados a cabo bajo el sistema Sn/Zn no atravesaron por cambios importantes más allá de un leve burbujeo en el seno del líquido que cesaba al alcanzar los 220 o 300 °C según fuese el caso.

Los productos de reacción a presión elevada fueron materiales de diferente aspecto físico dependiendo de la temperatura de trabajo. Mientras los productos de la reacción a 220 °C eran de consistencia viscosa y pastosa, con coloración oscura en la superficie y más clara al fondo; aquellos procedentes del trabajo a 300 °C fueron totalmente sólidos, muy oscuros, cementados al fondo del reactor. Se atribuyen estas diferencias a las condiciones de trabajo.

A continuación se presentan los rendimientos de despolimerización en función de los parámetros temperatura y presión bajo estudio, considerando el producto soluble en etilendiamina (EDA).

**Tabla 12.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales SnCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> (promedio de 3 réplicas)

		<b>Presión atmosférica</b>	<b>Presión elevada</b>
<b>Sistema de sales</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% Rendimiento (± 2)</b>	<b>% Rendimiento (± 2)</b>
SnCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub>	220	6	9
	300	14	21

#### 5.4.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización

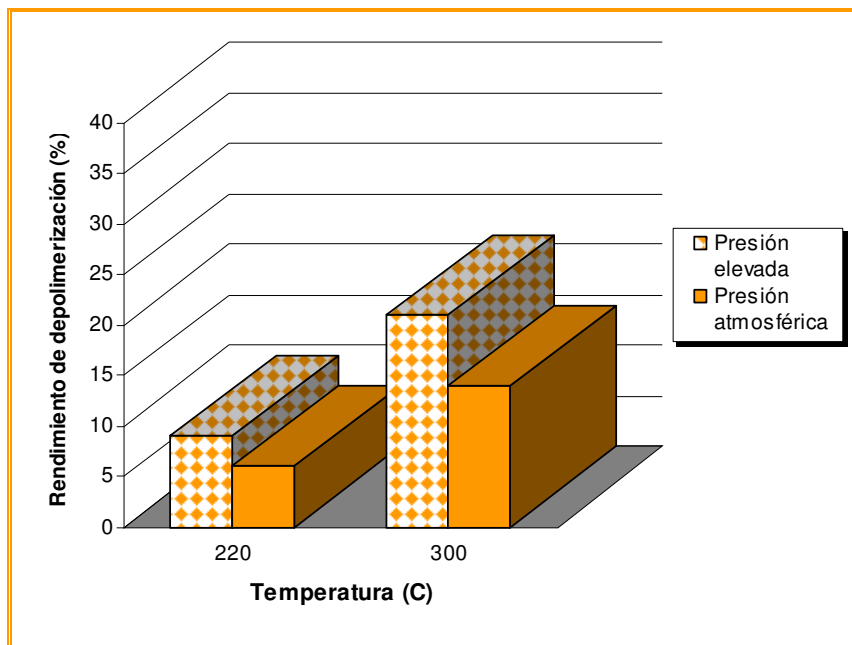
Como es posible apreciar en la tabla 12 la temperatura favorece el proceso de despolimerización del carbón de Guasare al utilizar el conjunto de sales  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ , debido a que tanto a presión atmosférica como a presión elevada, con el aumento de temperatura los rendimientos se vieron incrementados.

El mecanismo de la combinación Sn-Zn a pesar de no producir rendimientos muy elevados, incluso menores al 10% al trabajar a 220 °C, se vio favorecido con las experiencias a 300 °C, a tal punto de incrementar en más del doble los rendimientos de despolimerización en ambas experiencias, tanto a presión atmosférica como a condiciones de presión más elevada.

De acuerdo a los resultados obtenidos, trabajar a temperaturas mayores facilita y optimiza la penetración o el mecanismo de interacción entre estas sales y la estructura del carbón, logrando remover de forma más efectiva el material de este último. Igualmente se piensa que las interacciones de tipo ácido-base entre el sistema de sales y el carbón fueron mayores a 300 °C, considerando la naturaleza ácida (ácidos de Lewis) de las sales empleadas en esta oportunidad, en particular el  $\text{ZnCl}_2$  el cual es considerado como uno de los catalizadores más efectivos para obtención de derivados del carbón, según Miyake *et al.* <sup>[30]</sup>, logrando de esta forma posiblemente la mayor ruptura de enlaces o extracción de material carbonaceo.

#### 5.4.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización

El parámetro presión al igual que la temperatura genera un efecto positivo o favorable sobre los rendimientos de despolimerización, ya que de rendimientos de 6 y 14% (a 220 y 300 °C respectivamente) a presión atmosférica se obtuvieron valores de 9 y 21% al aumentar la presión de trabajo, tal como se observa en la figura 11.



**Figura 11.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$

Sin embargo, el efecto ejercido por la presión sobre los rendimientos obtenidos no pareciera ser tan relevante como el efecto de la temperatura, es decir, si bien hubo un incremento en los rendimientos debido al aumento de la presión, este no fue tan significativo al ser considerado el parámetro presión por sí solo. A pesar de que el mejor resultado para la despolimerización fue obtenido a condiciones de presión elevada y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hecho atribuido a la mezcla de condiciones mayor temperatura y mayor presión, pareciera que los porcentajes son mayormente dependientes de la temperatura a la cuál fueron llevados a cabo los experimentos.

#### 5.4.3.- Conversión de solubles en piridina

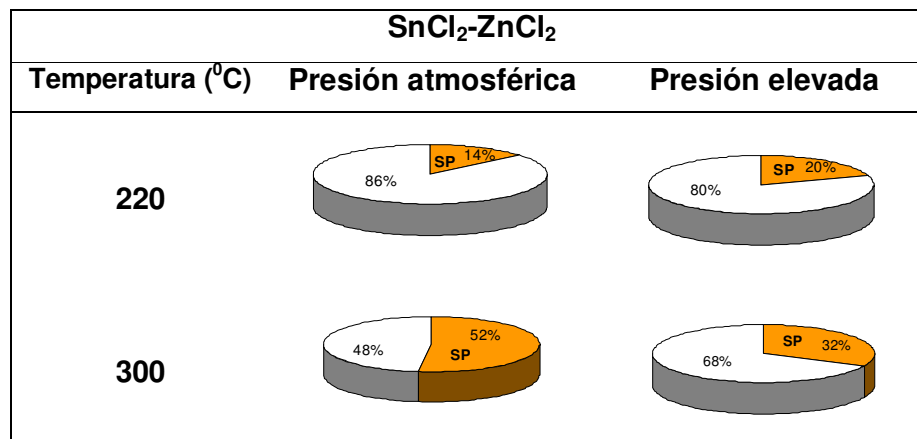
En la tabla 13 son mostrados los resultados de solubles e insolubles en piridina, luego del fraccionamiento de los extractos provenientes del tratamiento del

carbón con el sistema de sales  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ , en función de la temperatura y la presión.

**Tabla 13.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$  en función de la temperatura y la presión

Sistema de sales	Temperatura (°C)	Presión atmosférica	Presión elevada
		Solubles en piridina % ( $\pm 2$ )	Solubles en piridina % ( $\pm 2$ )
$\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$	220	14	20
	300	52	32

Bajo las condiciones en estudio y de acuerdo a la distribución de las fracciones obtenidas, tal como lo muestra la figura 12, la tendencia para este sistema es la de conversión de solubles en piridina (SP) menores al 50%.



**Figura 12.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$  en función de la temperatura y la presión

En base a los resultados del fraccionamiento, el producto de despolimerización fue en su mayoría material de baja complejidad.

Al observar la figura 12 resalta el hecho de que la temperatura ejerce un efecto positivo sobre los porcentajes de solubles en piridina, es decir, con incrementos de temperatura no solo se favorece la cantidad de material removido, sino que también se varía la composición de este, al estar conformado por material de menor complejidad.

Este efecto favorable de la temperatura tiene incidencia a presión atmosférica. Más aún, la experiencia a presión atmosférica y 300 °C, genera un extracto de composición distinta al resto de los extractos, evidenciado por un porcentaje de solubles en piridina de 52% (figura 12). A pesar de que a presión elevada y 300 °C se obtuvo la mayor remoción del carbón al trabajar a esta misma temperatura pero en condiciones de presión atmosférica se logró remover material del carbón de composición menos compleja, al ser comparado con el resto de los productos.

### **5.5.- Sistema KCl-SnCl<sub>2</sub>**

Las experiencias correspondientes a la despolimerización del carbón de Guasare utilizando el conjunto de sales KCl-SnCl<sub>2</sub> mostraron pocos cambios durante el proceso de reacción, la observación más relevante es que el sistema se mantuvo sólido.

A pesar que en algunos casos de los experimentos a presión atmosférica fue posible observar fusión cercano a concluir el periodo de reacción, el común denominador de los experimentos mostraron desprendimiento de vapor cercano a los 100 °C, que se presume pérdida de agua al encontrarse hidratadas las sales y al aproximarse a los 180 °C, el sistema parecía fundir, homogeneizándose y tomando una coloración gris oscuro muy brillante debido a la presencia de estaño (Sn), igualmente se formaban burbujas de aire en el seno del material pero este se

mantenía sólido. Se piensa que este comportamiento fue consecuencia de haber alcanzado la temperatura eutéctica, más no fue posible la fusión del sistema.

En cuanto a las experiencias a presión elevada, produjeron un sólido duro y compacto, como se había observado al utilizar otros sistemas de sales como  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ ; de color oscuro y al fondo partes claras posiblemente restos de las mismas sales empleadas.

En función de conocer los rendimientos de despolimerización y como se vieron afectados por la temperatura y la presión bajo las condiciones en estudio, a continuación son esquematizados los resultados obtenidos.

**Tabla 14.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $\text{KCl-SnCl}_2$  (promedio de 3 réplicas)

		<i>Presión atmosférica</i>	<i>Presión elevada</i>
<i>Sistema de sales</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% Rendimiento (± 4)</i>	<i>% Rendimiento (± 3)</i>
KCl-SnCl <sub>2</sub>	220	7	16
	300	6*	18

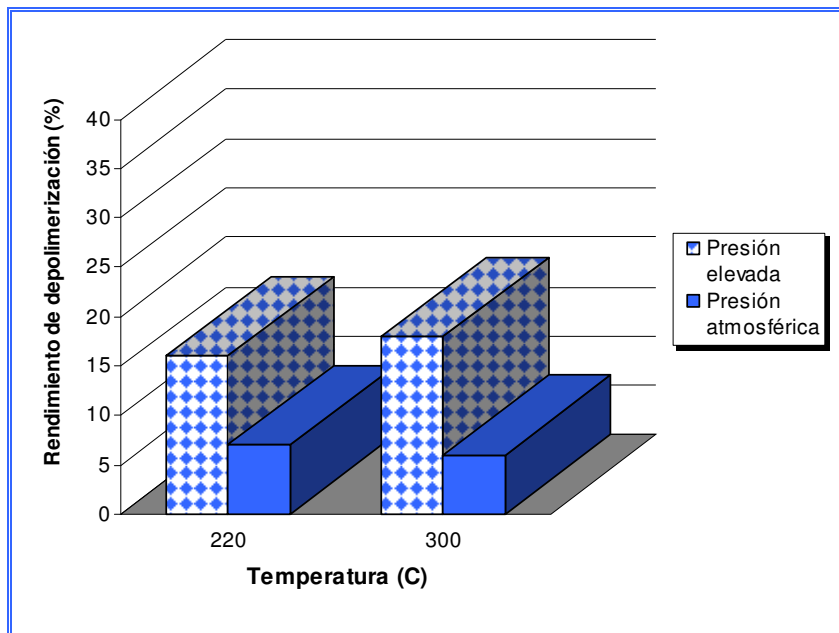
\* El error asociado a estas experiencias es menor alrededor de  $\pm 1$

### 5.5.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 14 la temperatura parece no influir sobre el proceso de despolimerización al emplear la mezcla de sales  $\text{KCl-SnCl}_2$ .

Al observar los porcentajes de rendimiento se puede notar que estos se mantienen prácticamente invariables en ambos casos, presión atmosférica y presión elevada. El mecanismo mediante el cuál interaccionan las sales con el carbón, no es

dependiente de la temperatura. Posiblemente al mantenerse el sistema en estado sólido durante el proceso y no haber fundido aún al trabajar a 300 °C, conlleva a que este sistema no haya mostrado dependencia con la temperatura. Aparte no se descarta la posibilidad de que las dos temperaturas usadas no fueron lo suficientemente distantes como para mostrar influencia sobre la despolimerización en esta oportunidad.



**Figura 13.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $KCl-SnCl_2$

#### 5.5.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización

A diferencia de la temperatura que parece no influir sobre la despolimerización bajo las condiciones en la que se desarrollo la presente investigación, el parámetro presión si es favorable para el proceso de despolimerización del carbón de Guasare en el sistema de sales  $KCl-SnCl_2$ .

Como se muestra en la figura 13, al aumentar la presión los rendimientos se vieron incrementados de 6-7% a 16-18%. Al incrementar la presión se favorece la ruptura de enlaces y la remoción de material de la macroestructura carbonosa a tal punto que los rendimientos aumentan al doble.

A pesar que el SnCl<sub>2</sub>-KCl es mencionado por Nomura *et al.* [32] como un sistema fundido que actúa como catalizador de moderada fuerza ácida, su capacidad se ve favorecida principalmente por aumentos de presión más que de temperatura bajo las condiciones en estudio.

Posiblemente el mayor responsable de los rendimientos de despolimerización sea el cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>) generando interacciones que si bien no son dependientes de la temperatura de trabajo, mejoran su efectividad a condiciones de presión elevada ya que estas potencian la acción del SnCl<sub>2</sub>.

### 5.5.3.- Conversión de solubles en piridina

Los resultados para la fracción de solubles en piridina del producto de despolimerización del carbón con la mezcla de sales KCl-SnCl<sub>2</sub>, en función de la temperatura y la presión se muestran en la tabla 15.

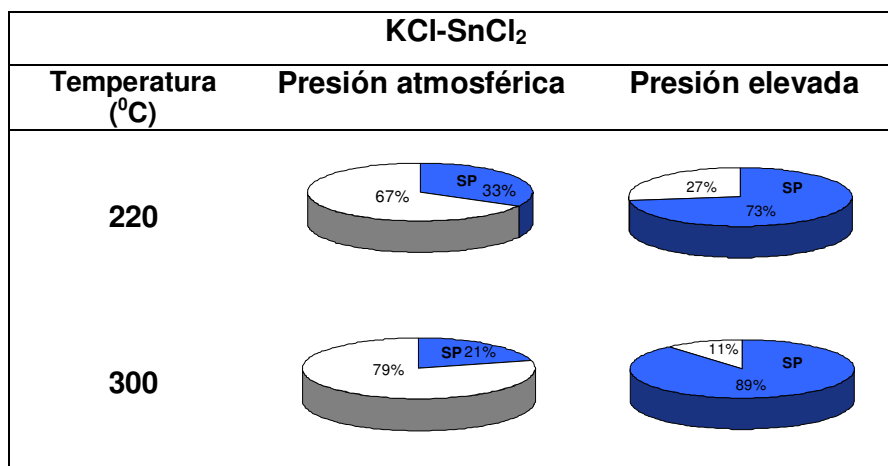
**Tabla 15.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema KCl-SnCl<sub>2</sub> en función de la temperatura y la presión

		<b>Presión atmosférica</b>	<b>Presión elevada</b>
<b>Sistema de sales</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Solubles en piridina % (± 5)</b>	<b>Solubles en piridina % (± 2)</b>
KCl-SnCl <sub>2</sub>	220	33	73
	300	21*	89

\* El error asociado a estas experiencias es menor alrededor de ± 1

La distribución de las fracciones resulta interesante ya que se observan porcentajes de conversión de solubles a piridina (SP) mayores de 50% para los extractos provenientes de los experimentos a presión elevada, mientras que aquellos provenientes de los realizados a presión atmosférica exhiben en general conversión menores del 50%.

Como se dijo anteriormente resulta de interés que no solo los rendimientos de despolimerización dependan de la presión, sino también la composición del material es fuertemente dependiente de este parámetro, es decir, a condiciones de mayor presión no solo se logró remover mayor cantidad de la estructura del carbón, el producto es de composición más sencilla (mayormente soluble en piridina) en comparación con los materiales obtenidos a presión atmosférica.



**Figura 14.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema KCl-SnCl<sub>2</sub> en función de la temperatura y la presión

Cabe resaltar que a pesar de que el aumento de temperatura parece no influir sobre los rendimientos de los productos, si pareciera ejercer influencia en la composición de los mismos, tanto a condiciones de presión atmosférica como a presión más elevada. Estos efectos muestran tendencias contrarias ya que mientras la temperatura disminuye un poco el porcentaje de conversión de solubles en

piridina a presión atmosférica, es decir, un aumento de temperatura se tradujo en la extracción de compuestos un poco más complejos; a presión elevada la temperatura ejerció efectos positivos favoreciendo la remoción de material más sencillo en cuanto a composición del material total extraído del carbón.

### **5.6.- Sistema FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub>**

El último de los sistemas de sales ensayados en la despolimerización del carbón, fue el conformado por FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>; al igual que el sistema anterior que contenía hierro fue posible observar cambios físicos que no fueron experimentados por el reto de las sales empleadas y diferencias apreciables entre los productos derivados de las experiencias a presión atmosférica y presión elevada.

Alrededor de los 90 °C el sistema se observaba fundido con coloración amarilla muy intensa igual al FeCl<sub>3</sub>, se supone que a pesar de que este sistema era el que poseía la mayor temperatura eutéctica 214 °C (ver tabla 5), la fusión del sistema estuvo cercana a los 100 °C debido al gran contenido de agua de las sales involucradas. En todas las experiencias realizadas por lo menos a presión atmosférica, igualmente se observó un fuerte burbujeo o efervescencia en el seno del líquido (aún mayor que para el conjunto FeCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl) acompañado de un cambio de coloración a verde muy intenso que por lo general cesaba cercano a los 200 °C. Luego de este proceso el sistema sales-carbón solidificaba, experimentando nuevamente cambio de coloración a marrón-rojizo. Como ya había sido mencionado este proceso se asocia a una posible gasificación en el material, en conjunto con reacciones oxido-reducción atribuidas a la presencia del FeCl<sub>3</sub> dentro del sistema en vista que el comportamiento anteriormente descrito fue común solo a los sistemas que contenían dicha sal.

En esta oportunidad se observó que algunas de las experiencias (igualmente a presión atmosférica) tendían a pasar a estado líquido luego de ser dejadas en

reposo por varios días, lo que se podría atribuir a un posible proceso de hidratación de las sales.

Una vez más tanto los productos de la despolimerización como los residuos insolubles de los mismos en condiciones de presión atmosférica o presión elevada mostraron como principal diferencia su coloración; los primeros de color rojizo y los segundos sólidos muy duros de color verde.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la despolimerización del carbón de Guasare en el sistema de sales  $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$  en función de las variaciones de temperatura y presión.

**Tabla 16.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$  (promedio de 3 réplicas)

		<b>Presión atmosférica</b>	<b>Presión elevada</b>
<b>Sistema de sales</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% Rendimiento (± 6)</b>	<b>% Rendimiento (± 3)</b>
$\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$	220	38*	9
	300	27	6

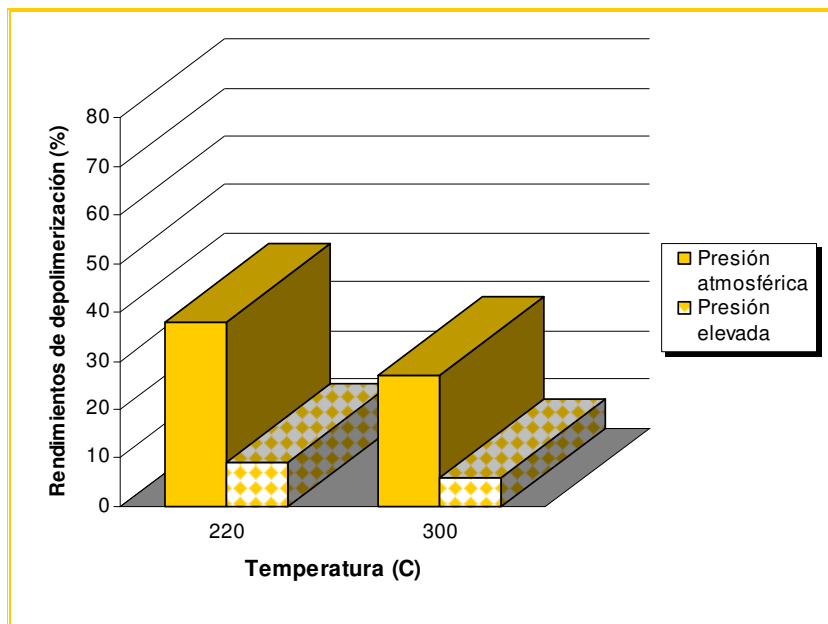
\* El error asociado a estas experiencias es menor alrededor de  $\pm 3$

#### 5.6.1.- Efecto de la temperatura sobre la despolimerización

En función de los resultados mostrados anteriormente, es posible concluir que en líneas generales la temperatura no favorece los porcentajes de rendimientos en el proceso de despolimerización.

Tanto a presión atmosférica como a presión elevada existen disminuciones de los rendimientos acompañados de incrementos de temperatura. A presión atmosférica se observó la mayor diferencia aproximadamente de un 10% en

comparación con las experiencias a presión elevada donde la disminución no fue tan brusca; sin embargo, cabe resaltar que este sistema de sales tuvo la particularidad de presentar los resultados menos reproducibles por lo que se piensa que los valores obtenidos a presión elevada se encuentren dentro del error asociado, siendo así, la temperatura en este caso en particular no mostraría influencia dentro del proceso.



**Figura 15.** Porcentaje de rendimiento para la despolimerización de las muestras de carbón al emplear el sistema de sales  $FeCl_3-ZnCl_2$

Los cambios físicos observados y los resultados mostrados permiten afirmar que se generaron cambios dentro del carbón, más estos no se ven favorecidos por aumentos de temperatura, en base a que estos cambios ocurrieron previos a ambas temperaturas de reacción (220 y 300 °C) y que incluso antes de que estas fueran alcanzadas el sistema tendía a solidificarse, se piensa que los resultados obtenidos fueron producto en su mayoría del proceso de burbujeo y la presencia de los iones  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en procesos oxido-reducción, capaces de posibles rompimientos de enlaces de la macroestructura, pero que disminuyen su interacción luego de

culminado el proceso aún más al sistema solidificar, sin importar que se aumente la temperatura de trabajo, siendo este efecto mucho más notorio a presión atmosférica. No se descarta de la posibilidad que productos de oxidación estén influyendo sobre los resultados.

Es de hacer notar que ambos sistemas donde fue utilizado el hierro, muestran las mismas tendencias, no viéndose favorecidos por la temperatura, más para el conjunto de sales  $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$  los rendimientos obtenidos son mucho mayores que para el conjunto  $\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ , observando de manera clara que la presencia del  $\text{ZnCl}_2$  posee influencia positiva en el proceso de despolimerización combinado con el  $\text{FeCl}_3$ .

La acidez Lewis del  $\text{ZnCl}_2$  ha sido considerada por Miyake *et al.* <sup>[30]</sup> como un factor importante en la alta actividad para procesos de hidrocraqueo, se observa que igualmente resulta un factor de importancia para los fines de la presente investigación y que su actividad sobre el proceso de despolimerización aumenta al combinarse con otros ácidos de Lewis como el  $\text{FeCl}_3$ .

#### 5.6.2.- Efecto de la presión sobre la despolimerización

En la figura 15 se aprecia como el parámetro presión ejerce un efecto negativo o desfavorable sobre los resultados obtenidos para el presente sistema de sales, se observa una disminución importante de 38-27% a presión atmosférica hasta 6-9% al trabajar a mayor presión.

Los productos de ambas experiencias mostraron coloraciones muy diferentes, lo que hace presumir mecanismos distintos en ambos casos. A presión atmosférica basándose en la coloración rojiza de los extractos, se supone la acción del catión  $\text{Fe}^{3+}$  el cuál fue capaz de interaccionar de forma mucho más efectiva (recordamos su acción como catalizador de varias reacciones) con el carbón logrando rendimientos de conversión hasta de un 38%, por su parte los extractos verdes procedentes de

las experiencias a presión elevada, se creen productos principalmente del catión  $\text{Fe}^{2+}$  el cuál muestra interacción mucho más pobre con la estructura carbonosa disminuyendo de esta forma los rendimientos de despolimerización de este, más sin embargo, no se atribuye por completo los resultados obtenidos a la presencia de los cationes de hierro, se piensa que el  $\text{Zn}^{2+}$  igualmente mostró actividad favoreciendo la conversión del carbón y que los bajos rendimientos a presión elevada se pudieron ver influenciados igualmente por la disminución de la actividad de este.

Como fue mencionado anteriormente es posible que la formación de algún tipo de complejo entre la etilendiamina y el hierro (ver apéndice 4), inhibiera la acción de la EDA impidiendo solubilizar parte del material removido del carbón, existiendo así la posibilidad de que este no haya sido cuantificado por completo.

A pesar de los factores mencionados anteriormente, es resaltante el hecho de que se lograron rendimientos de despolimerización hasta de 38%, por encima de los valores reportados por Quintero<sup>[21]</sup> para este sistema de sales (que sirven como único antecedente del tratamiento de carbones venezolanos bajo estos sistemas), lo que despierta el interés para ahondar estudios en esta área.

### 5.6.3.- Conversión de solubles en piridina

En función de conocer la distribución de las fracciones de solubles e insolubles en piridina, seguidamente son tabulados y graficados los resultados para los productos del sistema de sales  $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ .

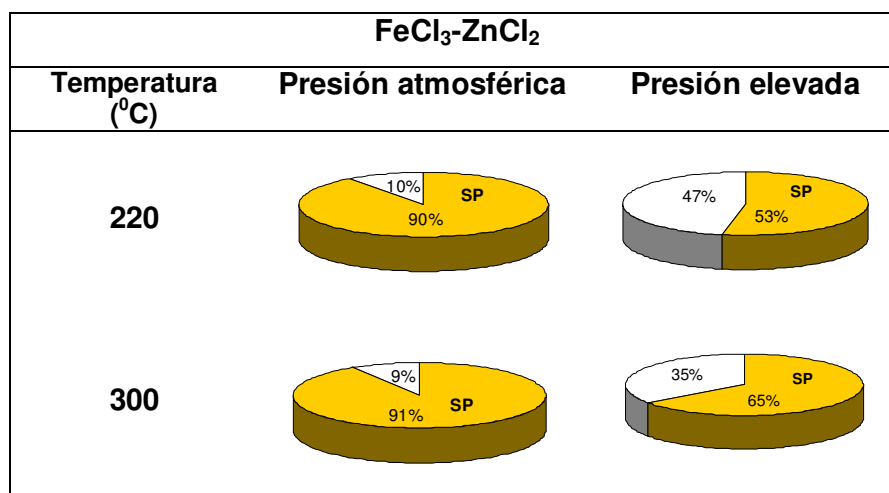
Lo primero que se aprecia en la figura 16, es que el sistema de sales empleado en esta oportunidad genera productos solubles en piridina mayores al 50%, para todos los casos en estudio.

**Tabla 17.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema  $FeCl_3-ZnCl_2$  en función de la temperatura y la presión

Sistema de sales	Temperatura (°C)	Presión atmosférica	Presión elevada
		Solubles en piridina % ( $\pm 3$ )	Solubles en piridina % ( $\pm 2$ )
$FeCl_3-ZnCl_2$	220	90*	53
	300	91	65

\* El error asociado a estas experiencias es menor alrededor de  $\pm 2$

La composición de los extractos es dependiente de la presión, mientras que casi la totalidad del material obtenido a presión atmosférica resulta soluble en piridina (90-91%), este hecho disminuye notablemente a presión elevada (53-65%), la presión no solo está ejerciendo un efecto desfavorable para los rendimientos de despolimerización igualmente es capaz de cambiar la composición de los extractos.



**Figura 16.** Distribución porcentual de las fracciones solubles en piridina para los extractos del sistema  $FeCl_3-ZnCl_2$  en función de la temperatura y la presión

Por su parte la temperatura que no favorece la despolimerización, logra un efecto positivo sobre los porcentajes de conversión de solubles en piridina (SP) a condiciones de presión elevada, favoreciendo la remoción de productos de composición menos compleja a mayor temperatura, a diferencia de condiciones de presión atmosférica donde variaciones de temperatura no mostraron influencia sobre la composición del material extraído.

### **5.7.- Comparación entre los sistemas de sales empleados**

En base a los resultados derivados de cada uno de los sistemas de sales que fueron utilizados y de acuerdo a la conformación de los mismos se presenta una breve comparación con el fin de determinar la influencia de la identidad de la sal sobre la capacidad extractiva de cada uno de ellos.

Al analizar los sistemas 1 ( $\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ ) y sistema 2 ( $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ ) es posible notar que a pesar de que los conjuntos de sales son los que presentan mayor similitud, diferenciándose solo en uno de sus componentes, esto generó grandes cambios en los resultados obtenidos. Para el primer sistema Fe/K/Li se obtuvo que ni la temperatura ni la presión favorecen el proceso de despolimerización, mientras que el conjunto Al/K/Li se ve favorecido por ambas variables, generando porcentajes de rendimiento mucho más elevados. Igualmente la composición de las fracciones obtenidas fue diferente, en el caso Al/K/Li de manera general se obtuvo conversión de solubles a piridina mayor de 50%, logrando remover producto del carbón de composición menos compleja que el proveniente del trío Fe/K/Li donde la tendencia fue menor al 50% para solubles en piridina en cada uno de los casos estudiados.

De acuerdo a la conformación de los sistemas de sales es posible atribuir en su mayoría las diferencias arrojadas a los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , siendo este último mucho más efectivo como ácido de Lewis y posible catalizador en su interacción con

la estructura carbonosa aún cuando el  $\text{Fe}^{3+}$  es ampliamente conocido como catalizador de muchas reacciones.

Comparando los dos sistemas de sales que contenían cloruro de hierro (III),  $\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  y  $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$ , se tiene la tendencia general de no estar favorecidas por la variables en estudio temperatura y presión, en ambos casos aumentos de temperatura y presión se transformaron en disminuciones de los rendimientos de despolimerización, lo que pudo ser ocasionado, como fue explicado con anterioridad por la presencia del catión  $\text{Fe}^{2+}$ , que resulta mucho menos efectivo delante de la acción y poder catalítico del  $\text{Fe}^{3+}$ .

En contraste los rendimientos obtenidos para Fe/Zn fueron significativamente mayores que para la mezcla Fe/K/Li (aún más a presión atmosférica) lo que lleva a concluir que la mezcla  $\text{Fe}^{3+}$  en combinación con el  $\text{Zn}^{2+}$  es capaz de generar interacciones posiblemente de tipo ácido-base con la estructura del carbón debido a la actividad como ácido de Lewis de ambas sales, sin olvidar una posible actividad catalítica por parte del  $\text{Fe}^{3+}$ , esto ya había sido mencionado por Quintero<sup>[21]</sup> en el 2007, obteniendo resultados casi de 30% para el mismo carbón; más para el presente trabajo es posible observar no solo mayores porcentajes de rendimiento sino que en efecto existe una actividad conjunta de ambos cationes que no resulta comparable delante de la acción del  $\text{Fe}^{3+}$  con metales alcalinos, al no presentar estos las características descritas anteriormente.

Prestando atención a los sistemas  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$  se asume que si puede existir una cierta actividad catalítica del  $\text{Fe}^{3+}$ , incluso pensar que el poder ácido del conjunto Fe/Zn es más efectivo delante de la mezcla Sn/Zn para la despolimerización del carbón utilizado.

Sin tomar en cuenta que al elevar la presión los rendimientos para Fe/Zn disminuyeron notablemente, a presión atmosférica las conversiones del carbón mostraron rendimientos de 27-38% significativos al ser comparadas con los valores

de 6-21% obtenidos para Sn/Zn. De alguna forma fue potenciada debido a una mejor interacción sales-carbón el aumento en la remoción de material para el primero de los sistemas, en vista de que el Zn también forma parte del segundo de los sistemas en comparación, se atribuye este incremento a la presencia del  $\text{Fe}^{3+}$ ; de igual manera no solo se obtuvieron mayores rendimientos también el material obtenido fue de composición diferente.

Entre los conjuntos K/Sn y Sn/Zn, se aprecian diferencias de interés tales como que en el primero de ellos se tiene dependencia con la presión más no con la temperatura, en cambio para Sn/Zn la presión parece tener influencia sutil mientras que la temperatura es de gran importancia favoreciendo los rendimientos; en cuanto a composición del material extraído resultó en su mayoría con conversiones de solubles en piridina menores de 50%, por su parte para K/Sn es dependiente de la presión que no solo es capaz de aumentar los rendimientos sino también variar la complejidad y composición del material extraído. Como se observa ambos sistemas muestran comportamientos muy distintos bajo las condiciones en las que se llevó a cabo la despolimerización mostrando rendimientos máximos alrededor de 20% (ver tablas 12 y 14) siendo estos afectados por parámetros diferentes. Resulta difícil realizar una comparación entre cuál de ambos sistemas posee interacción más efectiva con el carbón porque los mecanismos parecen ser distintos. En base a algunos de los resultados anteriores se piensa que la presencia de metales alcalinos no genera mayor efecto para la conversión del carbón, incluso la presencia de estos es capaz de disminuir la capacidad como ácidos de Lewis de las sales involucradas como fue reportado por Nomura *et al.* <sup>[32]</sup>. Para este caso en particular esto no se podría asegurar, mas la variación entre  $\text{K}^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$  promueve ataques a la estructura carbonosa de diferente naturaleza que generan las consecuencias mencionadas con anterioridad.

### **5.8.- Interpretación general de los resultados**

Luego del estudio del alcance de la despolimerización en distintos sistemas de sales para el carbón de Guasare los resultados y rendimientos obtenidos pueden ser resumidos de acuerdo como se muestra en la figura 17.

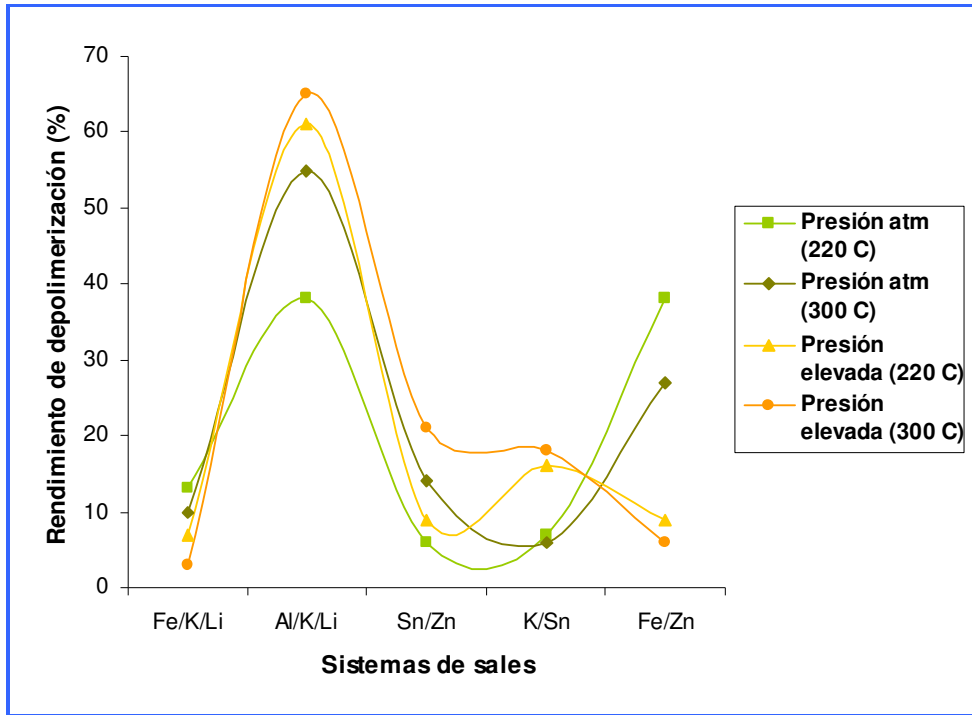
Fueron evaluados efectos de presión y temperatura sobre la despolimerización del carbón, pero como es posible observar no existe una tendencia determinada para la influencia de ambos parámetros sobre el proceso de despolimerización bajo las condiciones empleadas en este trabajo.

Los rendimientos en cada uno de los casos se vieron favorecidos o no por las condiciones de trabajo dependiendo de la naturaleza e identidad de las sales empleadas en cada oportunidad, las variaciones de temperatura y presión influyeron de manera diferente en cada sistema de sales ensayado, por lo que no es posible determinar una tendencia general sobre su influencia en el proceso de despolimerización mas si es posible afirmar que tanto rendimiento, composición de los extractos como efecto generado por la presión y la temperatura son fuertemente dependientes de la identidad de sal empleada; más aún en vista de que en el presente trabajo solo fueron variados los cationes dejando fijo el anión (Cl<sup>-</sup>) en todos los sistemas, se pudo observar que la variación de uno de los cationes en un conjunto de sales es capaz de generar grandes cambios en los resultados.

Los mejores rendimientos de despolimerización fueron obtenidos en primer lugar para el trío AlCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl bajo condiciones de mayor temperatura y mayor presión seguido por el sistema binario FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub> a condiciones de presión atmosférica (ver figura 17).

El conjunto Al/K/Li se vio favorecido tanto por aumentos de temperatura como de presión, con conversiones de solubles en piridina mayor del 50% en todos los casos; en contraste el sistema Fe/Zn no estuvo favorecido por la temperatura ni por

la presión al punto tal que los mejores resultados derivaron de la combinación de experiencias a presión atmosférica y 220 °C viéndose los rendimientos apreciablemente disminuidos bajo condiciones de presión elevada, igualmente favorecida la fracción soluble en piridina.



**Figura 17.** Rendimientos de despolimerización obtenidos para cada sistema de sales en estudio tomando en cuenta las temperaturas y presiones de trabajo.

En base a los planteamientos anteriores se tiene que el efecto de las variaciones de temperatura y presión en el proceso de despolimerización del carbón en sistemas de sales está influenciado de manera directa con la naturaleza de los cationes involucrados, la combinación que se realice de las sales empleadas y como estas se ven afectadas por las condiciones de trabajo.

En investigaciones previas Miyake *et al.* [30] estudiaron la actividad catalítica de cloruros de sales fundidas sobre el hidrocrqueo de fenantreno (como un

compuesto modelo para evaluar la aplicabilidad a estructuras como la del carbón). Los autores sugieren que las sales podrían estar involucradas en reacciones que impliquen isomerizaciones, incluso admiten que existe la posibilidad que algunos de los iones quedase unido a la estructura carbonosa.

Así las variación de parámetros como presión y temperatura son capaces de influir sobre la extensión de estas reacciones por lo que posiblemente las disminuciones en los rendimientos implicaban que las sales se encontraban comprometidas catalizando otro tipo de reacciones.

Al evaluar los rendimientos en base solo a la fracción soluble en etilendiamina (EDA) existe la posibilidad de que no todo el material extraído del carbón haya sido cuantificado, como también que la disminución en los porcentajes de rendimiento sea producto de generar extractos de diferentes naturaleza, que la EDA no fue capaz de solubilizar.

Bajo las herramientas y condiciones desarrolladas en este estudio no es posible aclarar los factores anteriormente mencionados, pero los resultados obtenidos aún más en comparación con los obtenidos por Quintero<sup>[21]</sup> (como único antecedente nacional) abren nuevas líneas de interés para la investigación del carbón en el área de sistemas de sales.

## 6. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos luego de la realización del trabajo de investigación, se generan las conclusiones planteadas a continuación.

- ★ El efecto generado por la temperatura sobre la despolimerización depende fuertemente de la identidad y combinación de las sales a emplear. Así, en algunos sistemas ( $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$ ,  $\text{SnCl}_2\text{-KCl}$ ) la temperatura favorece la despolimerización, en tanto que en otros casos el efecto es adverso.
- ★ El mecanismo de despolimerización del carbón en sistemas de sales fundidas, es fuertemente dependiente de la naturaleza, identidad y combinación de los cationes involucrados. Se observó que los sistemas que contienen  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{AlCl}_3$  fueron en general los más reactivos.
- ★ La composición en cuanto a estructura y complejidad del material extraído igualmente mostró dependencia con la naturaleza de las sales involucradas en el proceso, obteniéndose la mayor fracción de solubles en piridina para el sistema  $\text{FeCl}_3\text{-ZnCl}_2$  a presión atmosférica.
- ★ No es posible establecer una tendencia general acerca de la influencia de la presión en el proceso de conversión del carbón en estos sistemas, ya que su efecto varió de acuerdo al sistema de sales en estudio.

- ★ La despolimerización para el carbón de Guasare en sistemas de sales fundidas muestra amplio rango de rendimientos, con valores que van desde 3% hasta 65% bajo las condiciones empleadas en el presente trabajo.
  
- ★ Los mejores rendimientos para la despolimerización del carbón se obtuvieron al emplear el sistema  $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  (65%), bajo condiciones de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y presión elevada con conversión de solubles en piridina mayor de 50%. La acción de los metales alcalinos no es determinante, siendo el principal responsable de los rendimientos obtenidos el catión  $\text{Al}^{3+}$ .
  
- ★ Los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  parecen mostrar el comportamiento más eficaz al interaccionar con la estructura carbonosa, destacando no solo sus características como ácidos de Lewis sino también como posibles catalizadores de la despolimerización.
  
- ★ Los resultados obtenidos, sugieren que los productos derivados del tratamiento con sistema de sales son diferentes composicionalmente a los obtenidos por medio de solventes nitrogenados de acuerdo a lo reportado en la literatura para el carbón de Guasare. Este hecho obliga a pensar en un mecanismo diferente para el proceso de despolimerización.

## 7. RECOMENACIONES

- ★ Continuar el estudio del alcance de la despolimerización de carbones venezolanos en sistemas de sales, ensayando sistemas donde se evalúe la influencia de la identidad de los aniones, posiblemente nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), yoduros ( $\text{I}^-$ ), entre otros, sobre el proceso.
  
- ★ Evaluar el efecto del tratamiento con sales fundidas sobre el rango o madurez de los carbones venezolanos.
  
- ★ Ensayar otros solventes para la etapa de separación del carbón extraído o despolimerizado con el fin de comparar los rendimientos de despolimerización con los presentados en este estudio.
  
- ★ Examinar la conversión del carbón en sistemas de sales que contengan metales de transición tales como cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), cobalto (Co), entre otros, en distintos estados de oxidación.
  
- ★ Intentar otras técnicas para la separación y cuantificación del material extraído en función de mejorar la variabilidad de los resultados.
  
- ★ Utilizar métodos espectroscópicos y cromatográficos que permitan separar y caracterizar los productos obtenidos en la despolimerización del carbón por las técnicas utilizadas en este trabajo.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MARTÍNEZ, M. (1987). Caracterización geoquímica del carbón de Fila Maestra a través de la concentración y distribución de elementos traza. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asistente, 140 pp.

[2] MARTÍNEZ, M. (2004). Aportes a la Geoquímica del carbón en Venezuela. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, 209 pp.

[3] QUINTERO, K. (2005). Geoquímica orgánica de los carbones del yacimiento Paso Diablo (Formación Marcelina-Paleoceno), estado Zulia, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, 91 pp.

[4] MARTÍNEZ, M. (1984). Caracterización espectroscópica de materiales orgánicos solubles en carbones venezolanos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Trabajo Especial de Grado, 116 pp.

[5] MORENO, O. (1990). Caracterización geoquímica del carbón de Fila Maestra, Estado Anzoátegui. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Trabajo Especial de Grado, 118 pp.

[6] ESCOBAR, M., MARTÍNEZ, M. (1993). Los depósitos de carbón en Venezuela. *Interciencia* 18 (5), 224-229 pp.

[7] TARBUCK, E. J. y LUTGENS, F. K. (1999). *Ciencias de la Tierra*. Sexta edición, Prentice Hall, 616 pp.

[8] KILLOPS, S. D y KILLOPS, V. J. (1993). An introduction to organic geochemistry. Jhon Wiley & Sons. New York, 393 pp.

[9] BALZA, L. (2006). Evaluación del rendimiento de extracción con solventes orgánicos en carbones venezolanos térmicamente tratados. Trabajo Especial de Grado. Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 85 pp.

[10] MARTÍNEZ, M. (2001). Geología y geoquímica del carbón mineral. Curso de extensión. Coordinación de extensión. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

[11] PINTO, A. (2007). Licuación de carbones bituminosos mediada por solventes orgánicos y catalizada por un sistema de óxido de titanio tratado con ión sulfato. Tratado Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 56 pp.

[12] BARRERA, J. L. (2000). Distribución de azufre en carbones y sus fracciones obtenidas por extracción con los respectivos productos de pirólisis. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Trabajo Especial de Grado, 84 pp.

[13] MARZEC, A. (2002). Towards an understanding of the coal structure: a review. Fuel Processing Technology 77-78, 25-32 pp.

[14] MARTÍNEZ, M., GABÁN, G., QUINTERO, K., GAMBOA, A., LÓPEZ, C., ESTEVES, I., ESCOBAR, M. (2007). Efecto del rango sobre la depolimerización de carbón asistida por solventes: revisión de los modelos moleculares. Congreso Venezolano de Química.

- [15] OPAPRAKASIT, P. (2003). Interaction and the structures of coal. The Pennsylvania State University. Department of Materials Science and Engineering. Thesis submitted in parcial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- [16] NISHIOKA, M. (2001). Dependence of solvent swelling on coal concentration: A theoretical investigation. *Energy & Fuels* 15, 1270-1275 pp.
- [17] SHUI, H., WANG, Z & GAO, J. (2005). Examination of the role of CS<sub>2</sub> in the CS<sub>2</sub>/NMP mixed solvents to coal extraction. *Fuel Processing Technology*. Article in Press.
- [18] 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 pp.
- [19] CHEN, C., KUROSE, H., IINO, M. (1999). Pathway of TCNE interaction with coal to enhance its solubility in the NMP-CS<sub>2</sub> mixed solvent. *Energy & Fuels* 13, 1180-1183 pp.
- [20] GIRAY, E. S. V., CHEN, C., TAKANOHASHI, T., IINO, M. (1999). Increase of the extraction yields of coals by the addition of aromatic amines. *Fuel* 79, 1553-1538 pp.
- [21] QUINTERO, K., MARTÍNEZ, M., GARBÁN, G., GONZÁLEZ, C. (2007). Depolimerización de carbón de Guasare en sistemas eutécticos: comparación con las extracciones Soxhlet. Congreso Venezolano de Química.
- [22] KOEL, M., LJOVIN, S., HOLLIS, K., RUBIN, J. (2001). Using neoteric solvents in oil shale studies. *Pure Appl. Chem* 73, 153-159 pp.

- [23] ESCOBAR, N.M., MARTÍNEZ, M., ALCIATURI, C. (1997). Investigaciones sobre el carbón mineral en Venezuela: calidad, uso y proyección futura. *Interciencia* 22 (1), 10-23 pp.
- [24] MORENO, O., MARTÍNEZ, M., ESCOBAR, M. (1995). Geoquímica orgánica de los carbones de Fila Maestra, Estado Anzoátegui, Venezuela. *Journal of South American Earth Sciences* (8), 201-208 pp.
- [25] NOMURA, M., MURATANI, T., TAJIMA, Y., MURATA, S. (1995). Liquefaction of Japanese bituminous Akabira coal catalyzed by molten salts under D<sub>2</sub> atmosphere. *Fuel Processing Technology* 43, 213-225 pp.
- [26] SHETH, A., YEBOAH, Y., GODAVARTY, A., XU, Y., AGRAWAL, P. (2003). Catalytic gasification of coal using eutectic salts: reaction kinetics with binary and ternary eutectic catalysts. *Fuel* 82, 305-317 pp.
- [27] TAKAHASHI, K., NORINAGA, K., MASUI, Y., IINO, M. (2001). Effect of addition of various salts of coal extraction with carbon disulfide/N-methyl-2-pyrrolidinone. *Energy & Fuels* 15, 141-146 pp.
- [28] MACEDO, A. (2007). Evaluación del efecto de la adición de aminas sobre el rendimiento de extracción en carbones venezolanos de diferente rango. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 70 pp.
- [29] VON DER BRELJE, N. (2008). Depolimerización asistida con solventes de mezclas de carbón – polímero a diferentes temperaturas. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 60 pp.

[30] MIYAKE, M., SAKASHITA, H., NOMURA, M., KIKKAWA, S. (1982). Catalytic activities of binary molten salts composed of  $ZnCl_2$  and metal chlorides for hydrocracking of phenanthrene. *Fuel* 61, 124-128 pp.


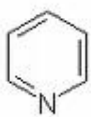
[31] CHAWLA, B., DAVIS, B. (1989). Effect of temperature and solvent on coal extraction under mild conditions. *Fuel Processing Technology* 23, 133-148 pp.

[32] NOMURA, M., KIMURA, K., KIKKAWA, S. (1982). Effectiveness of both  $ZnCl_2$ - and  $SnCl_2$ - containing molten salt catalysts for hydrogenation of Big Ben coal in the absence of a solvent. *Fuel* 61, 1119-1123 pp.

[33] PAOLETTI, P. (1984). Formation of metal complexes with ethylenediamine: a critical survey of equilibrium constants, enthalpy and entropy values. *Pure & Appl. Chem* 56, 491-522 pp.

## 9. APÉNDICE

**9.1.- Apéndice 1.** Estructuras de los solventes empleados para la cuantificación y fraccionamiento de los productos de despolimerización

Solvente	Estructura	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Etilendiamina		11	117
Piridina		- 42	115

**Tabla 18.** Solventes empleados en el fraccionamiento y cuantificación de los extractos obtenidos

**9.2.- Apéndice 2.** Reproducibilidad del proceso de despolimerización en sistemas de sales fundidas

Sistemas de sales	Temperatura (°C)	% Rendimiento
<b><i>FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub></i></b>	220	35
	220	40
	220	39
	<b>Promedio</b>	<b>38</b>
	<b>Desviación estándar</b>	<b>3</b>
<b><i>FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub></i></b>	300	25
	300	35
	300	23
	<b>Promedio</b>	<b>27</b>
	<b>Desviación estándar</b>	<b>6</b>

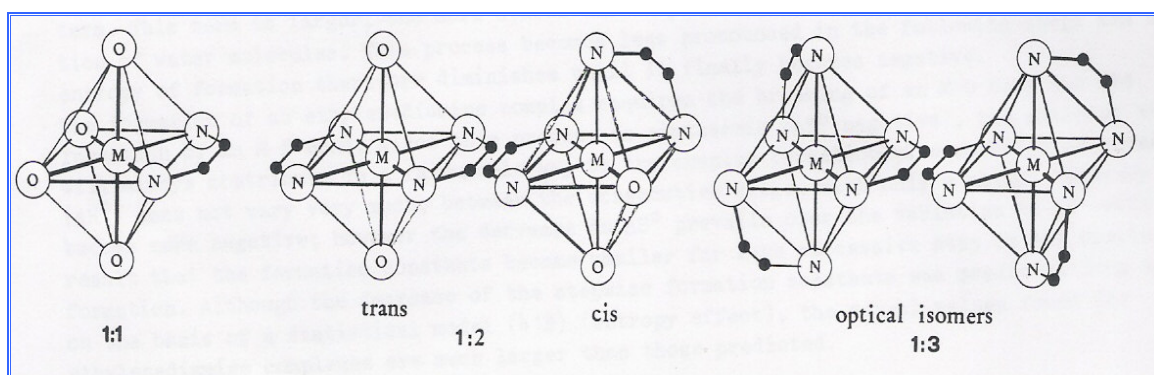
**Tabla 19.** Datos correspondientes a los ensayos empleando el sistema de sales *FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub>* a presión atmosférica utilizando etilendiamina como solvente

**9.3.- Apéndice 3.** Variación de solubles e insolubles en piridina

Sistemas de sales	Temperatura (°C)	% Solubles en piridina
<b><i>FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub></i></b>	220	90
	220	88
	220	91
	<b>Promedio</b>	<b>90</b>
	<b>Desviación estándar</b>	<b>2</b>
<b><i>FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub></i></b>	300	89
	300	91
	300	94
	<b>Promedio</b>	<b>91</b>
	<b>Desviación estándar</b>	<b>3</b>

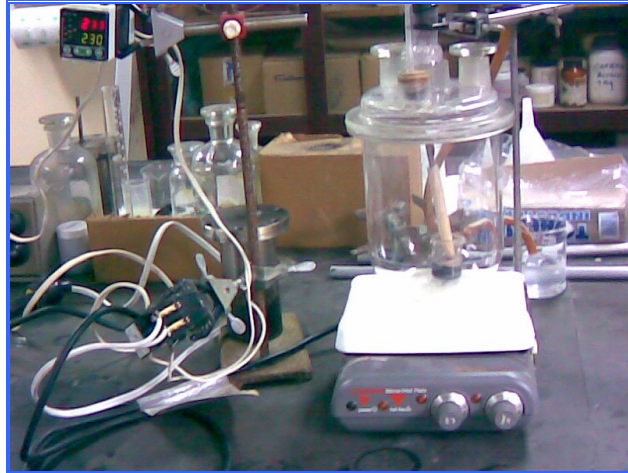
**Tabla 20.** Datos correspondientes al fraccionamiento para los extractos procedentes de los ensayos empleando el sistema de sales  $FeCl_3-ZnCl_2$  a presión atmosférica utilizando etilendiamina como solvente

**9.4.- Apéndice 4.** Estructura de los posibles complejos hierro – etilendiamina



**Figura 18.** Estructura de algunos complejos octaédricos de la etilendiamina en función de la relación metal-ligando (modificado de <sup>[33]</sup>)

**9.5.- Apéndice 5.** Equipo empleado en el proceso de despolimerización a presión atmosférica



*Figura 19. Reactor de vidrio empleado para las experiencias de despolimerización bajo condiciones de presión atmosférica*

**9.6.- Apéndice 6.** Equipo empleado en el proceso de despolimerización a presión elevada



*Figura 20. Reactor de acero empleado para las experiencias de despolimerización bajo condiciones de presión elevada*

**9.7.- Apéndice 7.** Equipo empleado para la destilación del solvente



***Figura 21. Equipo de destilación simple***

**9.8.- Apéndice 8.** Equipo empleado para el fraccionamiento de los extractos



***Figura 22. Equipo de ultrasonido***

**9.9.- Apéndice 9.** Sales empleadas para la despolimerización del carbón



**Figura 23.** Sales empleadas para el proceso de despolimerización

## RESUMEN

Fue evaluado el efecto de la presión y la temperatura sobre la despolimerización de muestras de carbones de Guasare, pertenecientes a la Formación Marcelina (Paleoceno) en diferentes sistemas de sales de composición eutéctica. Para tal fin se realizó un diseño experimental empleando dos temperaturas (220 y 300 °C) durante cuatro horas a condiciones de presión atmosférica así como también a condiciones de mayor presión generada en un reactor. De igual manera, con el fin de estudiar la composición del material obtenido, éste fue fraccionado utilizando como solvente piridina por medio del empleo de ultrasonido. Los rendimientos de despolimerización obtenidos oscilan en un rango de 3% hasta 65%, dependiendo del conjunto de sales y las condiciones de trabajo. Los rendimientos más bajos fueron obtenidos a condiciones de presión elevada para la mezcla de sales  $\text{FeCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  (7-3%) con conversiones de solubles en piridina menores de 50%; en contraste los mayores rendimientos fueron exhibidos por los sistemas  $\text{AlCl}_3\text{-KCl-LiCl}$  (61-65%) bajo condiciones de mayor presión con conversiones de solubles en piridina mayores del 50%. De acuerdo a los resultados no fue posible establecer una tendencia general sobre la influencia de la presión y la temperatura sobre el proceso, ya que cada sistema ensayado fue afectado de manera diferente. El rendimiento, composición de los extractos y efecto generado por presión y temperatura dependen directamente no sólo de la naturaleza e identidad de sales sino también de la combinación que se realice de las mismas, destacando sus características como ácidos de Lewis y posibles catalizadores de la reacción.