

# Licuefacción de Carbón del Cerrejón Utilizando Breas Hidrogenadas como Solvente Donor de Hidrógeno

\* José María Rincón, Edgar Cifuentes y \* Arturo Jiménez

\* Profesores Departamento de Química  
Universidad Nacional, Bogotá, Colombia, S.A.

## RESUMEN

Carbón del Cerrejón y breas hidrogenadas se someten a interacción a 440°C y tiempos de residencia de 10, 30, 60 minutos. Los resultados muestran que la brea Ashland 240 hidrogenada es mejor solvente que el Aceite Antracénico hidrogenado y demás breas utilizadas. La Brea de Petróleo hidrogenada no presentó producción de preasfaltenos, los cuales se incrementan con el tiempo de residencia en los demás casos. Se propone una secuencia de rompimiento de la estructura del carbón en asfaltenos y aceites. Los preasfaltenos serían el resultado de reacciones de repolimerización.

## ABSTRACTS

Interaction of Cerrejón coal and hydrogenated pitches were carried out at 440 C with residence time of 10, 30 and 60 minutes. The results shows that the hydrogenated Ashland 240 gives the best conversion. The petroleum pitch does not gives preasphaltenes. The preasphaltenes increases with the residence time in the other cases. In order to study the mechanism pattern it is shown that the asphaltenes and oils are formed from the free radicals quenched by the hydrogen transfer while the preasphaltenes are formed from the repolimerization reaction of asphaltenes.

Colombia es en Latino América el país con mayores reservas de carbón. Su calidad varía desde la antracita hasta los lignitos, siendo los bituminosos los más estudiados hasta el presente. De las reservas conocidas en carbones bituminosos, las más abundantes y mejor estudiadas son las del Cerrejón que llegan a ser superiores a los 3.6 billones de toneladas métricas, localizadas en mantos horizontales que van desde 0.5 hasta 26 metros de espesor. Este hecho, junto con sus excepcionales calidades (1), hace necesario conocer las propiedades de este carbón hacia los diferentes procesos de transformación.

El carbón es un material de naturaleza poliaromática (2); además de su aromaticidad (fa), el carbón se caracteriza por el número de anillos condensados (Rn) unidos, especialmente, mediante grupos metilénicos, éter y tioéter (3-4).

Cuando el carbón se somete a un tratamiento térmico, su estructura química sufre, inicialmente, termólisis de las uniones de menor energía de enlace para formar fragmentos reactivos (radicales libres) de bajo peso molecular (3,5,6), junto con

moléculas de estructuras menos complejas que por destilación forman los alquitranes y gases.

La reactividad de estos radicales libres será menor a medida que aumenta la aromaticidad y el número de anillos condensados, y aumenta a medida que incrementa el contenido de heteroátomos en el carbón. Las propiedades de estos fragmentos son la clave para el manejo de los procesos de licuefacción y carbonización (7).

Tales fragmentos en ausencia de otros reactivos pueden polimerizarse para dar lugar al semicoque (8). En presencia de reactivos de bajo peso molecular ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ) reaccionan para dar fragmentos de peso molecular intermedio, primera etapa de licuefacción (9). La obtención de hidrógeno radical es quizá el problema más importante de la licuefacción del carbón. La vía más económica, hoy en día, es a través de la descomposición térmica de moléculas orgánicas con hidrógeno labil, justo a la temperatura de pirólisis del carbón. La estructura de estas moléculas normalmente es de naturaleza hidroaromática del tipo, tetralina y dihidroantraceno (10-11). Dos son las propiedades que se buscan en los compuestos donores de hidrógeno, la una que sea de naturaleza poliaromática con el fin de disolver los fragmentos reactivos del carbón (12) y la segunda que la generación del hidrógeno radical ocurra justo a la temperatura de termólisis del carbón (13). De aquí, que la escogencia de estos solventes donores de hidrógeno es tema de especial importancia práctica y científica pues no existe en la actualidad una teoría que permita predecir las propiedades de un solvente hacia la licuefacción de un carbón determinado.

Este trabajo tiene por objeto analizar las propiedades de diferentes breas hidrogenadas hacia la primera etapa de licuefacción del carbón del Cerrejón.

## **EXPERIMENTACION**

### **Materiales.**

Se utilizó carbón del Cerrejón (CC) suministrado por Carbocol, brea Ashland 240 (A240) suministrada por la compañía Ashland, brea de petróleo (BP) suministrada por Ecopetrol, brea de carbón (BC) y aceite antracénico (AA), suministrados por Carboquímica. El análisis elemental de los materiales utilizados se presenta en la tabla 1.

### **Hidrogenación de breas.**

Las breas se hidrogenaron de acuerdo con el método de Birch y adaptado en nuestros laboratorios en trabajo previo (14). Los análisis de las breas y aceite hidrogenado (BCH, AAH, BPH, y A240H) se presentan en la tabla 1.

### **Ensayos de transferencia.**

Los ensayos de transferencia de hidrógeno se realizaron en un reactor tipo tubo bomba, construido en acero inoxidable 304, sellado herméticamente en sus extremos con capacidad de 20ml., agitado mecánicamente a 120 ciclos por minuto y calentado con un horno eléctrico a una velocidad de 10-12°C/min. y tiempos de residencia de 10, 30, y 60 minutos a 440°C.

### **Fraccionamiento.**

El producto de la interacción resultante se sometió a extracción soxhlet por 48 horas o hasta claridad total del filtrado, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente. Los porcentajes de conversión se calcularon de acuerdo con la siguiente definición.

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Peso de carbón (1hc)} - \text{Peso residuo (1hc)}}{\text{Peso de carbón (1hc)}}$$

Donde 1hc significa, libre de humedad y cenizas.

El producto de la interacción resultante se sometió a fraccionamiento en: Aceites (A), Asfaltenos (As) y Preasfaltenos (P); utilizando éter de petróleo 40-60, tolueno y tetrahidrofurano como solventes. La metodología utilizada es la presentada en trabajo previo (15).

Con el fin de averiguar las propiedades de las fracciones se determinó su composición elemental.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La relación H/C es quizá el dato de mayor interés en los estudios del carbón y sus derivados, pues se ha encontrado que, una baja relación indica una alta aromaticidad mientras que lo contrario es indicativo de estructuras nafténicas y alifáticas (16).

De los aditivos sin hidrogenar, BC es la que presenta mayor aromaticidad seguido de AA, mientras que BP es la menos aromática. La aromaticidad de A240 es similar a la de AA. Estos resultados nos indican que durante la hidrogenación los productos con mayor concentración de hidroaromáticos serán los obtenidos a partir de BC, AA y A240; en consecuencia, éstos serán los mejores solventes donores de hidrógeno. Sin embargo, los resultados de conversión, muestran que cuando se utiliza BCH se obtienen los más bajos rendimientos mientras que con A240H se observan las mejores conversiones seguidas del AAH y de BPH, tabla 2. La capacidad de aceptar hidrógeno de la BC y AA, es similar de acuerdo con los datos presentados en la tabla 1. Según esto, la cantidad de hidroaromáticos en estas dos sustancias serán probablemente parecidas, pero, el número de anillos condensados (Rn) es mayor para BC que para AA, de aquí que la reactividad de BCH sea menor, que la de AAH. Otro factor que podría colaborar en la explicación de los bajos rendimientos obtenidos con BCH sería la baja solubilidad que presenten los productos de fragmentación de la pirólisis del carbón en BCH.

TABLA 1

DATOS ANALITICOS DE CARBON Y ADITIVOS

	CC	BC	BP	AA	A240	BCH	BPH	AAH	A240H
%C	76.5	92.5	89.6	90.9	90.6	88.5	83.5	75.0	87.7
%H	5.3	4.7	8.6	5.5	5.8	6.8	10.5	7.6	7.5
%S	0.7	0.6	2.5	1.0	2.6	0.2	1.8	1.2	1.3
Hum	3.0	0.3	0.3	--	0.1				
Cen	2.1	0.3	0.2	--	0.1				
H/C	0.8	0.6	1.1	0.7	0.8	0.9	1.5	1.2	1.0

Donde: Hum., humedad; Cen., Cenizas.

Algunos autores sostienen (17) que las estructuras nafténicas no son buenos donores de hidrógeno; parece que esto no es del todo cierto cuando se trabaja con mezclas tan complejas como las presentadas en las breas (15, 18, 19). Esto, se confirma al observar los rendimientos con BPH, los cuales son mejores que los obtenidos con BCH.

Los rendimientos con A240H son los mejores de los ensayos realizados. A pesar de no conocerse el aspecto estructural de esta brea, se sabe que es materia prima para la producción de electrodos y probablemente, sea una mezcla de compuestos aromáticos y nafténicos (20). En trabajos previos (15, 18, 19) se ha demostrado que la mezcla de estructuras aromáticas con nafténicas, presenta un efecto sinérgico durante la conversión del carbón del Cerrejón. Un comportamiento similar explicaría los mayores porcentajes de conversión obtenidos con A240H.

La interacción CC-BPH no presenta conversión a preasfaltenos, los cuales son significativamente altos cuanto se realiza con BCH y A240H. El porcentaje de preasfaltenos incrementa con el tiempo de residencia. Esta observación nos da pie para proponer un posible mecanismo de rompimiento de la siguiente manera: Durante la pirólisis la estructura molecular del carbón sufre termólisis a estructuras pequeñas las cuales pueden reaccionar con hidrógeno naciente proveniente de los solventes donores y así dar lugar a los asfaltenos y aceites. Cuando exista deficiencia de hidrógeno transferible es posible que se presenten recombinaciones moleculares para dar lugar a los preasfaltenos.

**TABLA 2**

PORCENTAJE DE CONVERSION DE CARBON DEL CERREJON  
UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES DONORES DE HIDROGENO  
Y SU DISTRIBUCION RELATIVA EN ACEITES ASFALTENOS,  
Y PREASFALTENOS

T.R.	AAH				A240H				BPH				BCH			
	C	%A	%As	%P	C	%A	%As	%P	C	%A	%As	%P	C	%A	%As	%P
10	60	71	20	9	86	73	10	17	43	72	28	-	35	63	20	11
30	71	74	17	9	81	72	7	21	60	75	25	-	46	63	17	20
60	63	68	17	15	73	65	10	25	47	81	19	-	23	62	15	23

Donde: T.R., tiempo de residencia en minutos; C, % de conversión; A, aceites; As, asfaltenos; P, preasfaltenos.

Este mecanismo explica los altos rendimientos de aceites y asfaltenos encontrados por otros autores cuando trabajan con hidrógeno naciente proveniente de fuentes diferentes tales como metanol (21). El incremento de preasfaltenos, cuando se presenta +, con el tiempo de residencia, confirma el mecanismo propuesto.

El análisis elemental de aceites, asfaltenos y preasfaltenos, tabla 3, muestra que los aceites son las fracciones de menor aromaticidad y los preasfaltenos, los de mayor.

Normalmente el análisis elemental de estas sustancias es esencialmente C, H, N, S y O. El contenido de nitrógeno es aproximadamente, constante. En consecuencia, la diferencia de  $100 - [\%C + \%H]$  será un indicativo del porcentaje de heteroátomos en las fracciones. De acuerdo con esto, se observa que el porcentaje de heteroátomos es mayor para los preasfaltenos, indicativo de que éstos son el resultado de las reacciones de radicales libres con alto contenido de heteroátomos. Estos radicales localizarían su carga electrónica sobre el heteroátomo y en consecuencia, aumenta su reactividad y la probabilidad de formación de preasfaltenos de acuerdo con el mecanismo propuesto.

**TABLA 3**

**ANALISIS ELEMENTAL DE LAS FRACCIONES DE INTERACCION SOLVENTE DONOR DE HIDROGENO - CARBON DEL CERREJON**

TR	EI	AAH			A240H			BPH			BCH		
		A	As	P	A	As	P	A	As	A	As	P	
10	C	90.4	85.7	81.0	86.8	87.8	86.2	87.5	81.7	89.5	81.1	82.2	
	H	7.4	5.2	6.0	8.1	6.9	5.6	9.6	7.7	9.2	6.8	5.6	
	S	0.4	--	0.5	0.5	0.6	0.7	2.0	2.2	0.3	--	0.4	
	H/C	1.0	0.7	0.9	1.2	0.9	0.8	1.3	1.1	1.2	1.0	0.8	
30	C	88.0	82.8	81.1	86.4	87.1	86.5	85.2	83.9	87.2	96.7	89.1	
	H	8.0	5.2	6.0	7.7	6.3	5.2	10.6	7.5	8.5	7.4	5.8	
	S	0.4	--	0.4	1.1	0.5	0.7	1.8	2.0	1.2	0.3	0.2	
	H/C	1.1	1.0	0.9	1.1	0.9	0.7	1.5	1.1	1.2	1.0	0.8	
60	C	88.9	89.4	84.1	87.2	88.2	89.4	84.9	84.0	88.3	84.4	86.5	
	H	7.2	6.3	5.6	7.6	6.1	4.4	9.8	6.4	7.7	7.0	5.1	
	S	0.4	0.5	0.3	0.2	0.5	0.7	--	1.8	--	0.2	0.2	
	H/C	1.0	0.8	0.8	1.0	0.8	0.6	1.5	0.9	1.0	1.0	0.7	

Donde: TR, tiempo de residencia en minutos; EI, elemento; A, aceites; As, asfaltenos; P, preasfaltenos.

**AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen la colaboración de: Laboratorio Químico de Ingeominas al permitir la realización de los análisis, al ICFES y CINDEC- UN por la colaboración económica, a Carboacol, Ecopetrol, Carboquímica y Ashland por las muestras facilitadas y a PAVCO S.A. por el obsequio del THF.

**BIBLIOGRAFIA**

1. CARBOCOL, Boletín informativo, (1984).
2. H. L. REDCOFSKY, Coal Science, (Ed. M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, y I. Wender), Vol. 1, pp. 43-82, Academic Press, New York, (1982).
3. P. H., GIVEN. Coal Science, (Ed. M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, y I. Wender), Vol. 3, pp. 63-252, Academic Press, New York, (1984).
4. C. L. SPIRO y P. G. KOSKY, Fuel, 61, 1080, (1982).
5. L. PETRAKIS y D. W. GRANDY, Free Radicals in Coals and Synthetic Fuels, Cap. 2, Elsevier, Amsterdam, (1983).
6. J. M. RINCON, R. CARVAJAL y L. PACHECO, Fuel, 64, 119, (1985).
7. J. M. RINCON, H. LOPEZ, Proceeding, International Conference on Coal Science, International Energy Agency, pp. 550-53, Pittsburgh, (1983)
8. L. PETRAKISSY y D.W. GRANDY, Div. Anal. Chem. 50, 303 (1978)

9. J. W. ROSENTHAL, A. J. DAHLBERG, C. W. KUEHLER, D. R. CASH y W. FREEDMAN, *Fuel*, 61, 1045, (1982)
10. K. C. KWVON, *Fuel*, 64, 747, (1985)
11. A. A. AWADALLA, D. J. COOKSONY B. E. SMITH, *Fuel*, 64, 1097, (1985)
12. M. P. KLOTZKIN, *Fuel*, 64, 1092, (1985)
13. F. J. DERBYSHIRE y D. D. WHITERHURST. *Fuel*, 60, 655, (1981)
14. F. BEREND, Tesis Química U. N. Bogotá, 1983
15. J.M. RINCON y R. ANGULO, *Fuel*, 65, .889 (1986).
16. C. E. SNAPE y W. LADNER, *Fuel Processing Tehnology*, 8, 155, (1984)
17. T. OBARA YOKONO y., SANADA Y., *Fuel*, 62, 813 (1983)
18. C. TORRES, Tesis, Química, (1986)
19. J. M. RINCON, L. BOUCHER Y J. REASONER, Trabajo en publicación en *Fuel*
20. I. MOCHIDA, Y. MORIGUCHI, T. SHIMOHARA, Y. KORAI, H. FUHITSU y K. TAKESHITA, *Fuel*, 61, 1014, (1982)
21. Y. ŌSAKI, F. MONDRAGON, M. MAKABE, H. ITOH, y K. OUCHI, *Fuel*, 64, 767, (1985).