

Influencia de la naturaleza química del solvente sobre la composición de productos de la licuefacción del carbón

Por
Magdalena Urhán R.*

RESUMEN

El craqueo térmico de una mezcla de un compuesto modelo de la estructura del carbón, el dibencilo y un agente donador de hidrógeno, tal como la tetralina de naturaleza hidroaromática y la decalina de naturaleza nafténica, se efectuó en un reactor tubular en régimen dinámico en presencia del vapor de agua, en un rango de T entre 600 y 750°C.

Los resultados del craqueo muestran que la distribución de productos obtenidos depende de la estructura del agente donador de hidrógeno pero no es función del compuesto modelo.

Productos valorizables tales que el etileno y la mezcla BTX (benceno, tolueno y xileno) son los compuestos predominantes obtenidos por craqueo de la mezcla dibencilo-decalina. Ellos son formados por rupturas sucesivas de tipo β en un proceso monomolecular. Por el contrario un poliaromático, el naftaleno, formado por una reacción de deshidrogenación es el producto más importante cuando el dibencilo es disuelto en la tetralina, el solvente utilizado industrialmente en la licuefacción del carbón.

ABSTRACT

The steam cracking of a coal structure model compound, such as Dibenzyl dissolved in an hydrogen donor: tetralin an hydroaromatic solvent and decalin a naphtenic compound, was investigated in a laboratory apparatus.

The experiments were carried out in a tubular silica reactor in the temperature range of 600 to 750°C.

The cracking results show that the cracked products composition depends on the hydrogen donor nature but it does not of the model compound. The useful compounds: ethylene and mixture BTX (benzene, toluene, xylene) are the dominant products by cracking the mixture dibenzyl-decalin. They are obtained by β scissions in a monomolecular pathway.

But a poliaromatic, napthalene, is the main product by cracking of the mixture dibenzyl-tetralin, obtained by hydrogen abstraction from tetralin.

* Docteur Ingénieur
Ecole Centrale des Arts et Manufactures
París
Profesor Asociado
Centro del Carbón

1. INTRODUCCION

Esta publicación se articula en torno a la licuefacción del carbón, uno de los ejes, que con la gasificación y la combustión del mineral conforman las tres vías de progresión de las investigaciones sobre la transformación del carbón.

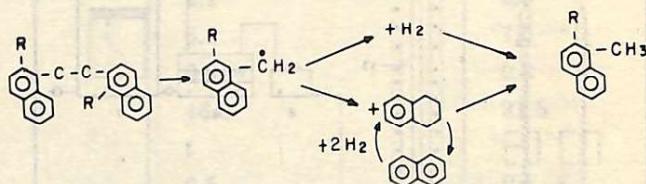
El principio general de la operación de licuefacción del carbón consiste en tratar el carbón por el hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 425 - 450°C. El hidrógeno puede ser suministrado directamente o por un agente donador (proceso EXXON).

En el curso de esta operación que conduce a la obtención de un fuel satisfactorio de las normas anti-polución, (clean fuel), el azufre es eliminado y recuperado así como las cenizas contenidas en el producto licuado.

La producción de gasolina y productos livianos requiere un consumo de hidrógeno mucho más importante y es por eso más costosa, pero el consumo de hidrógeno es también una función del tipo de carbón. Los procesos actualmente en curso, utilizan carbones bituminosos.

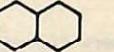
Se ha admitido después de mucho tiempo (1,2) que el carbón sufre por calentamiento una desintegración térmica con producción de fragmentos activos que se estabilizan por acción del hidrógeno o se repolimerizan dando los asfaltenos.

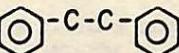
Curran y Coll (3,4), Neavel (5) confirmaron la importancia de la estabilización de los radicales libres por acción del hidrógeno, que impide así la coquefacción (6). Un esquema simplificado del proceso global sería el siguiente:



La cinética de la licuefacción es muy compleja y la interpretación de los mecanismos de reacción posibles es difícil por problemas en la identificación de productos.

Para aproximarse a esta interpretación, en recientes investigaciones se han estudiado, en las condiciones de presión y temperatura específicas de la licuefacción del carbón, las reacciones entre un solvente donador de hidrógeno y un compuesto puro cuya estructura es representativa de los diferentes enlaces característicos de la estructura del carbón (7, 8, 9).

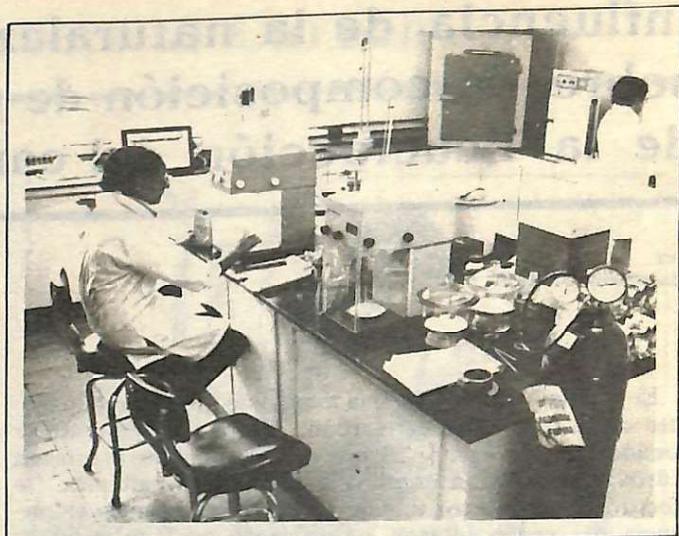
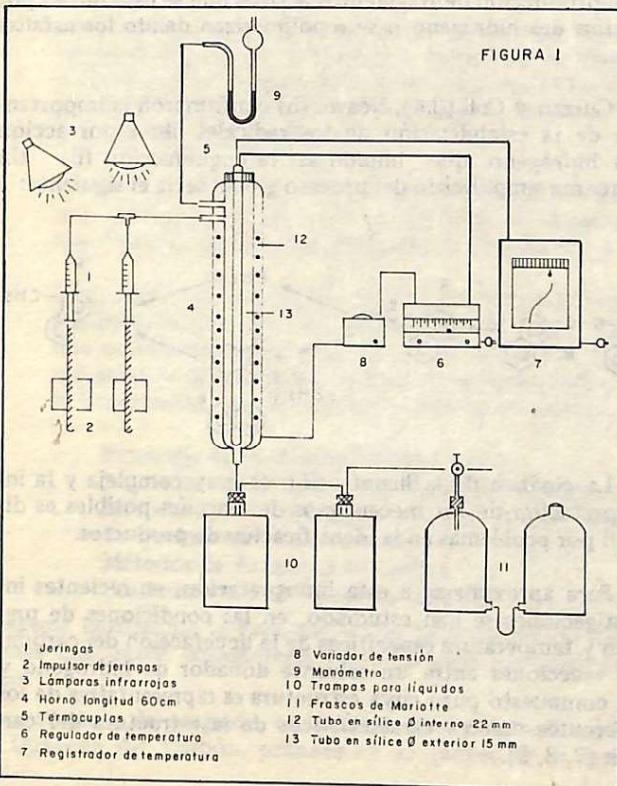
En esta perspectiva, el artículo que presentamos intenta un examen de la influencia de la naturaleza del solvente, un hidroaromático para el caso de la tetralina,  y un nafténico para el caso de la decalina , sobre la distribución de productos obtenidos por craqueo térmico de las mezclas dibencilo-tetralina y dibencilodecalina.

El dibencilo (difenil-etano)  -C-C- escogido como compuesto modelo, presenta en su estructura dos puentes metilénicos unidos a dos anillos bencénicos; el cracking homolítico para dar dos radicales bencil  , se efectúa a una temperatura entre 400 y 450°C; esta temperatura es específica de la licuefacción del carbón.

En la discusión de los resultados, utilizaremos el término "solvente" para referirnos a la tetralina y la decalina, propio de las reacciones en fase líquida. Hacemos esta anotación pues somos conscientes de lo inadecuado del término para nuestras condiciones operatorias en fase gaseosa. En una segunda publicación iniciaremos la interpretación de los mecanismos de descomposición de los dos solventes empleados, la tetralina y la decalina, y discutiremos la esencia de algunos, según los resultados de nuestras experiencias sobre la distribución de productos obtenidos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias de vapocraqueo se realizaron en régimen dinámico a presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 600 y 750°C. Los ensayos se efectuaron en un reactor tubular en sílice, constituido por dos tubos cilíndricos coaxiales. (Fig. 1.).



La inyección de la carga se hace en la parte superior del reactor por medio de una jeringa impulsada regularmente por un "arrastra-jeringa" provisto de motor; el agua es inyectada por una bomba peristáltica que permite variar el flujo.

El análisis de los productos de craqueo es efectuado por cromatografía en fase gaseosa C.P.V. Los gases como el hidrógeno y el metano son analizados con ayuda de un catrómetro; los otros con un detector a ionización de llama.

Algunos líquidos que presentan tiempos de retención muy cercanos, fueron analizados por espectrometría de masas acoplada al análisis cromatográfico.

3. RESULTADOS — DISCUSIÓN

3.1 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

La composición cuantitativa y cualitativa de los productos de craqueo de las mezclas dibencilo-tetralina y dibencilo-decalina aparece sobre las tablas 1 y 2, para las siguientes condiciones:

T: 700°C; relaciones de dilución: 0,0 0,55 y 1,82;
flujo de carga (constante): 22,63 g/hora
Composición de carga: 10% dibencilo; 90% solvente (% en peso)

$$\text{Relación de dilución} = \frac{\text{peso de } \text{H}_2\text{O}}{\text{peso de mezcla}}$$

La tabla No. 1 muestra que el rendimiento en gases por craqueo de la mezcla dibencilo-tetralina es muy pequeño en relación al rendimiento en líquidos. Entre éstos se observa una producción elevada en naftaleno, verificándose así la capacidad de la tetralina como buen donador de hidrógeno. Esta producción es considerablemente más baja, si la decalina actúa como solvente. Tabla No. 2.

Pero la formación de gases, y entre ellos el etileno, es muy superior por el craqueo de la mezcla dibencilo-decalina; el % de la fracción BTX (benceno, tolueno, xileno) es también superior cuando la decalina actúa como solvente.

Un hidroaromático cuyo rendimiento es bien importante en los productos de craqueo de la mezcla dibencilo-tetralina, pero no detectado en el craqueo de la mezcla dibencilo-decalina es el indeno. Una interpretación de los mecanismos de su formación así como de la descomposición de los solventes mismos, será presentada en un segundo artículo. En la distribución de productos de craqueo de la mezcla dibencilo-tetralina, no se detectó la decalina, tal como

había sido informado en algunas investigaciones (10, 11). Nosotros detectamos en cambio el metil-indano con un tiempo de retención en CPV casi idéntico al de la decalina, lo que exigió la identificación por espectrometría de masas.

Las figuras 2 y 3 presentan la distribución de productos principales, a 700°C y sin dilución, por craqueo del dibencilo disuelto en los dos agentes.

TABLA 1. Craqueo de la Mezcla Dibencilo-Tetralina

	700	700 Principales	700
Temperatura (°C)	C ₁₀ α	C ₁₀ α	C ₁₀ α
Solvente	0.0	0.55	1.82
Relación de dilución	0.0	71.8	61.9
Conversión de reactivos (% peso)	89.5	2.1	0.9
Tiempo de contacto (sec)	5.2		
Gases (% peso)	6.3	5.8	5.3
CH ₄	3.2	1.8	2.0
H ₂	1.6	1.1	0.9
C ₂ H ₆	0.7	1.2	1.0
C ₂ H ₄	0.7	1.3	1.3
C ₃ H ₈	0.0	0.1	0.0
C ₃ H ₆	0.06	0.3	0.1
Butadieno	t	t	t
Líquidos (% peso)	83.2	66.0	56.6
Benceno	4.2	1.1	2.0
Tolueno	14.0	6.2	8.7
Etil-benceno	2.5	1.7	2.0
Estireno	4.2	2.1	3.0
Indeno	15.8	6.1	7.5
Metil - indano	0.0	0.8	0.9
Naftaleno	40.4	46.8	31.5
Metil-naftaleno	1.4	t	—
Difenilo	0.0	0.5	0.4
Antraceno	0.7	0.7	0.6

TABLA 2. Craqueo de la Mezcla Dibencilo - Decalina

	700 C ₁₀ α	700 C ₁₀ α	700 C ₁₀ α
Temperatura (°C)	700	700	700
Solvente	C ₁₀ α	C ₁₀ α	C ₁₀ α
Relación de dilución	0.0	0.55	1.82
Conversión de reactivos (% peso)	93.8	83.9	73.8
Tiempo de contacto (sec)	4.9	1.8	1.1
Gases (% peso)	32.2	21.4	22.7
CH ₄	11.1	7.0	5.8
H ₂	1.0	0.6	0.7
C ₂ H ₆	3.9	1.7	1.7
C ₂ H ₄	10.6	7.2	9.1
C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₆	4.0	3.0	3.3
1 C ₄ H ₈	0.3	0.3	0.3
2 T C ₄ H ₈	0.2	0.2	0.2
Butadieno	1.1	1.4	1.6
Líquidos (% peso)	61.6	62.5	51.1
C ₄ - C ₆	1.9	0.7	1.9
C ₈ H ₁₆	0.0	1.0	2.2
C ₈ Isómeros	0.0	0.3	0.4
Benceno	20.0	20.5	13.9
Tolueno	22.5	29.0	18.6
Etil-benceno	1.0	0.9	1.4
Metil-xileno	1.4	0.6	0.9
Estireno	3.3	2.2	2.6
Propil-benceno	0.0	0.4	0.6
Indeno	1.5	0.8	1.7
Tetralina	0.9	1.4	1.9
Naftaleno	4.9	2.0	2.9
Metil-naftaleno	1.4	1.0	0.8
Difenilo	0.4	0.3	0.2
Etil-naftaleno	0.5	0.4	0.4
Acenafteno	0.4	0.1	0.2
Fluoreno	0.3	0.2	t
Etilbenceno	0.1	0.4	0.1
Antraceno	1.1	0.3	0.4

3.2 CALCULOS ESTEQUIOMETRICOS

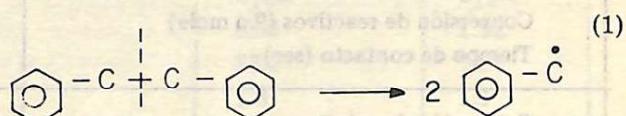
Los cálculos estequiométricos expresan la conversión de los reactivos y la formación de compuestos como el hidrógeno, el tolueno y el naftaleno por 100 moles de alimentación de la carga.

La interpretación de estos cálculos presentados en las tablas 3 y 4, es posible considerando las reacciones denominadas en la literatura, reacciones principales (12) y que conciernen la transferencia del hidrógeno de la parte del solvente al compuesto modelo. Otro tipo de reacciones, las secundarias, cuya interpretación implica un estudio sobre la descomposición y craqueo de los solventes mismos y que son objeto de investigaciones por su complejidad, serán examinadas en una segunda publicación.

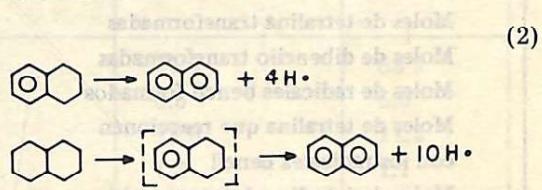
3.2.1 Reacciones Principales

Propuestas por Cronauer y Col (12) en sus estudios en régimen estático, suponen la deshidrogenación total del solvente y comprenden dos etapas:

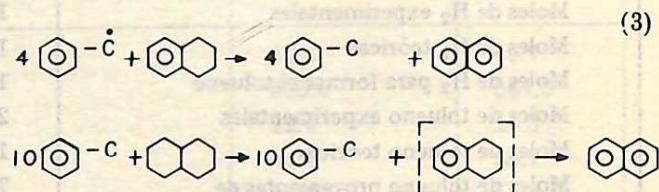
a) Formación de radicales libres del dibencilo por una ruptura homolítica:



b) Transferencia de hidrógeno de parte del agente donador, a los radicales formados:



Estos radicales hidrógenos neutralizan los radicales bencíl formados en la reacción (1), y las reacciones globales serían representadas así:



De la estequimetría de las reacciones 2 y 3 se muestra que cuatro moles de radicales bencíl reaccionan con una mol de tetralina pero diez moles de estos radicales "aceptarían" los hidrógenos donados por una mol de decalina para producir siempre el tolueno y el naftaleno como productos principales.

Las moles previstas por la estequimetría de estas reacciones, son llamadas moles teóricas y las tablas 3 y 4 estable-

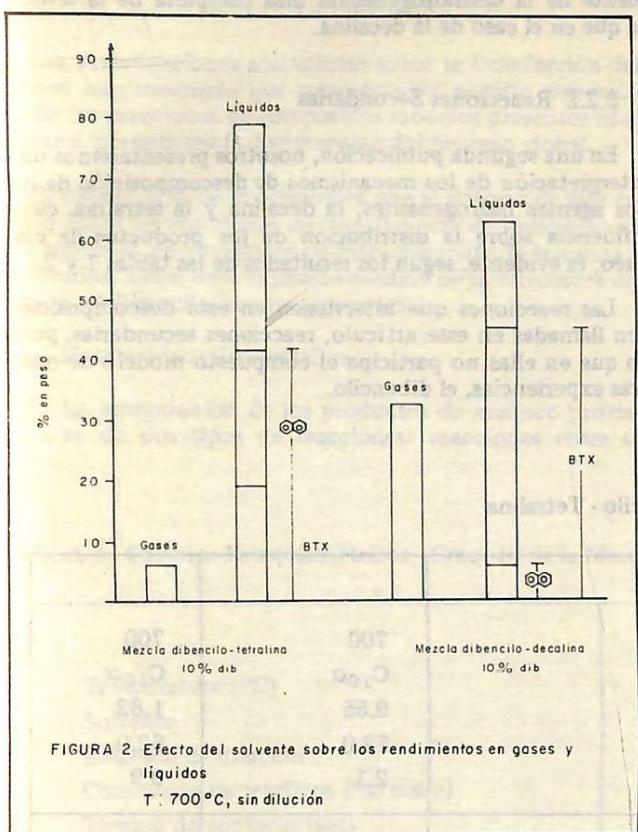


FIGURA 2 Efecto del solvente sobre los rendimientos en gases y líquidos
T: 700°C, sin dilución

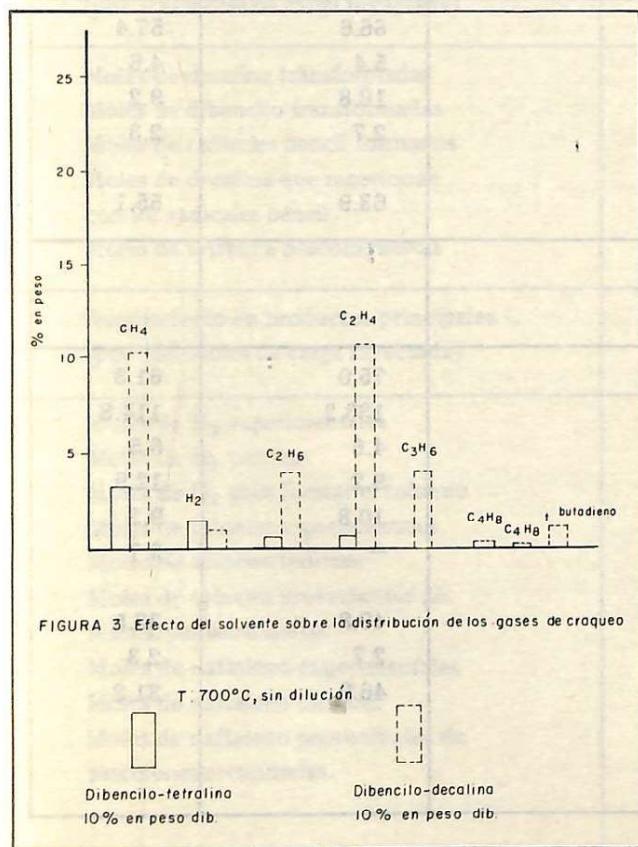


FIGURA 3 Efecto del solvente sobre la distribución de los gases de craqueo
T: 700°C, sin dilución

cen una comparación entre estas moles teóricas y las moles experimentales encontradas según los cálculos efectuados a partir de las tablas 1 y 2.

Así, para el hidrógeno se encuentra que las moles experimentales son inferiores a las moles teóricas lo que indica una deshidrogenación parcial del agente donador; debe remarcarse sin embargo, que esta diferencia es mucho más importante para el caso del craqueo en presencia de la decalina, tabla 4, lo que indica una deshidrogenación menos avanzada del hidrocarburo nafténico, respecto al hidrocarburo hidroaromático, la tetralina.

Las moles experimentales de naftaleno muy superiores a las moles teóricas, tabla 3, es también un resultado conse-

cuentre de la deshidrogenación más completa de la tetralina que en el caso de la decalina.

3.2.2 Reacciones Secundarias

En una segunda publicación, nosotros presentaremos una interpretación de los mecanismos de descomposición de los dos agentes hidrogenantes, la decalina y la tetralina, cuya influencia sobre la distribución de los productos de craqueo, es evidente, según los resultados de las tablas 1 y 2.

Las reacciones que intervienen en esta descomposición son llamadas en este artículo, reacciones secundarias, puesto que en ellas no participa el compuesto modelo de nuestras experiencias, el dibencilo.

TABLA 3. Cálculos Estequiométricos - Craqueo de la Mezcla Dibencilo - Tetralina

	700 C ₁₀ ^α	700 C ₁₀ ^α	700 C ₁₀ ^α
Temperatura (°C)			
Solvente			
Relación de dilución	0.0	0.55	1.82
Conversión de reactivos (% mole)	89.7	72.0	62.0
Tiempo de contacto (sec)	5.2	2.1	0.9
Conversión de reactivos (por 100 moles de carga inyectada)			
Moles de tetralina transformadas	83.0	66.6	57.4
Moles de dibencilo transformadas	6.7	5.4	4.6
Moles de radicales bencil formados	13.4	10.8	9.2
Moles de tetralina que reaccionan con los radicales bencil	3.4	2.7	2.3
Moles de tetralina descompuestas	79.6	63.9	55.1
Rendimiento en productos principales (por 100 moles de carga inyectada)			
Moles de H ₂ experimentales	109.1	75.0	61.3
Moles de H ₂ teóricas	166.0	133.2	114.8
Moles de H ₂ para formar eltolueno	10.4	4.6	6.5
Moles de tolueno experimentales	20.7	9.2	12.9
Moles de tolueno teóricas	13.4	10.8	9.2
Moles de tolueno provenientes de reacciones secundarias	7.3	—	3.7
Moles de naftaleno experimentales	43.0	49.8	33.5
Moles de naftaleno teóricas	3.4	2.7	2.3
Moles de naftaleno provenientes de reacciones secundarias	39.6	46.9	31.2

4. CONCLUSIONES

Las investigaciones adelantadas sobre la licuefacción del carbón han mostrado que solamente un estudio sistemático de las reacciones de compuestos modelos presentes en el mineral, permitirían la comprensión del proceso global.

El primer tipo de conclusiones que se derivan de este estudio sobre las reacciones de transferencia de hidrógeno de dos solventes de naturaleza química diferente, la tetralina y la decalina, sobre un compuesto modelo de la estructura del carbón, el dibencilo, son las siguientes:

1. Mezcla dibencilo - tetralina.

1.1. La composición de los productos de craqueo proviene de dos tipos de reacciones: reacciones entre el

dibencilo y la tetralina, y reacciones de descomposición de la tetralina, independientes de las primeras.

- 1.2. Los productos predominantes del craqueo son el tolueno, el naftaleno y el indeno.
- 1.3. La capacidad de la tetralina, como buen donador de hidrógeno, ha sido verificada por el rendimiento elevado en naftaleno.
- 1.4. La formación de compuestos valorables como el etileno, el metano y la mezcla BTX es siempre inferior a la obtención de naftaleno.

TABLA 4. Cálculos Estequiométricos - Craqueo de la Mezcla Dibencilo - Decalina

	700 C ₁₀ ^α	700 C ₁₀ ^α	700 C ₁₀ ^α
Temperatura (°C)	700	700	700
Solvente	C ₁₀ ^α	C ₁₀ ^α	C ₁₀ ^α
Relación de dilución	0.0	0.55	1.82
Conversión de reactivos (% mole)	93.9	83.5	74.7
Tiempo de contacto (sec)	4.9	1.8	1.1
Conversión de reactivos (por 100 moles de carga inyectada)			
Moles de decalina transformadas	86.5	77.0	68.9
Moles de dibencilo transformadas	7.4	6.5	5.6
Moles de radicales bencil formados	14.8	13.0	11.2
Moles de decalina que reaccionan con los radicales bencil	1.5	1.3	1.1
Moles de tetralina descompuestas	85.0	75.7	67.8
Rendimiento en productos principales (por 100 moles de carga inyectada)			
Moles de H ₂ experimentales	71.0	42.6	49.7
Moles de H ₂ teóricas	432.5	385.0	344.5
Moles de H ₂ para formar el tolueno	18.9	22.4	14.3
Moles de tolueno experimentales	34.7	44.7	28.7
Moles de tolueno teóricas	11.0	13.0	11.2
Moles de tolueno provenientes de reacciones secundarias	23.7	31.7	17.5
Moles de naftaleno experimentales	5.4	2.2	3.2
Moles de naftaleno teóricas	1.5	1.3	1.1
Moles de naftaleno provenientes de reacciones secundarias.	2.9	0.9	2.1

2. Mezcla dibencilo - decalina

- 2.1. La composición de los productos de craqueo proviene de dos tipos de reacciones: reacciones entre el dibencilo y la decalina y reacciones de descomposición de la decalina, pendientes de las primeras.
- 2.2. Los productos predominantes del craqueo son compuestos valorizables como el etileno y la mezcla BTX.
- 2.3. El rendimiento en naftaleno es sensiblemente inferior cuando la decalina actúa como solvente que para el caso de la tetralina, concluyéndose así que la decalina es un mal donador de hidrógeno.
- 2.4. Compuestos más livianos que el benceno, como los alifáticos en $C_6 - C_{10}$ son obtenidos por craqueo del dibencilo en presencia de la decalina.

Una conclusión general arrojada por la distribución, bien diferente, de productos obtenidos, es que la hidrogenación parcial o total del carbón es esencial y está determinada por los fines perseguidos.

Una obtención de un fuel combustible no contaminante para utilización en centrales térmicas no requiere de una hidrogenación fuerte en razón de criterios económicos.

Una hidrogenación moderada y una hidrodesulfuración serían practicables.

Pero si el objetivo es la producción de compuestos valorizables para la industria petro- y carboquímica, como el etileno y el metano, entre los gases y la mezcla BTX entre los líquidos, y más lejos la producción de gasolina, la hidro-

genación total es necesaria, lo que implica un solvente buen donador de hidrógeno y la posibilidad de rehidrogenar si la polimerización de compuestos aromáticos se presenta, tal como ha sido mostrado por las experiencias en presencia de la tetralina.

5. BIBLIOGRAFIA

- H. STARCH, C.H. FISCHER, C.D. HOWK y A. EISNER. U.S. Bureau of Mines Tech. Paper, 1943, No. 654, IV. 1.
- S. W. WELLER, E. L. CLARK y M. C. PELIPETZ. Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 2, 334.
- G.P. CURRAN, R.T. STRUCK y E. GORIN. Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints, 1966, 10, 2, C130.
- G.P. CURRAN, R.T. STRUCK y E. GORIN. I & EC Process Design Dev., 1967, 6, 2, 166.
- R.C. NEAVEL. Fuel, 1976, 55, 237.
- B.C. GATES. Chem. Tech. 1979, 97.
- D. CRONAUER, D. JEWELL, Y. SHAB y R. MODI. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1979, Vol. 18, No. 2.
- B. BENJAMIN, V. RAAEN, P. MAUPIN, L. BROWN y C. COLLINS, Fuel, 1978, Vol. 57, Mai.
- Research Projetc 7220 — EB/809, The European Coal and Steel Community, 1979.
- R. HOOPER, H. BATTARD y D. EVANS. Fuel, 1979, :Vol. 58, February.
- Y.K. YEN, D.E. FURLANI y S.W. WELLER. Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 1976, 15, 24.
- D. CRONAUER, D. JEWELL, Y. SHAH y K. KUESUER. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1978, Vol. 17, No. 4.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLIN

DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA MINAS