

CAMBIOS PRODUCIDOS EN UN CARBÓN COQUIZANTE POR OXIDACION CON AIRE A BAJA TEMPERATURA

José E. Sánchez, José M. Rincón.

Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Santafé de Bogotá, Colombia.

RESUMEN

Un carbón coquizante, La Vega (LVF) fue oxidado hasta quitarle sus propiedades aglomerantes (LVO). El cambio en las propiedades plásticas con el tiempo de oxidación indican que éstas responden a causas diferentes. Los carbones LVF, LVO y uno no aglomerante, Tres Bancos (TB), fueron extraídos secuencialmente con tres solventes acuosos y seis orgánicos. La extractabilidad con THF y Piridina muestra diferencias significativas. El estudio por FTIR de los carbones y residuos de extracción permitió detectar diferencias en las funciones oxigenadas, formación de ésteres alifáticos, ácidos carboxílicos y pérdida de cadenas laterales alquílicas como consecuencia de la oxidación.

ABSTRACT

A coking coal, La Vega (LVF) was oxidized, giving a sample without caking properties (LVO). The changes of the plastic properties such FSI, dilatation, softening point with oxidation time shows that they are due to different causes. The coal samples were extracted with aqueous and organic solvents. The extratability with THF and Piridine shows important differences. The FTIR spectra of coals and extraction residues shows different oxygen functions such aliphatic esters, carboxylic acids and lost of side chains on aromatic groups.

INTRODUCCION

La oxidación, aún en pequeña proporción, produce cambios significativos en las propiedades físicas y químicas del carbón con lo cual se afectan sus posibilidades de utilización industrial. La pérdida de propiedades coquizantes y la autocombustión son dos de las alteraciones que más problemas causan en las propiedades tecnológicas del carbón y en consecuencia han sido las más estudiadas (1, 2, 3).

Ninguna de las teorías sobre propiedades plásticas (4, 5, 6, 7) explica satisfactoriamente los cambios que se producen en los carbones coquizantes como consecuencia de la oxidación (8, 9, 10, 11, 12, 13): disminuyen el índice de hinchamiento libre

(FSI), la fluidez y la dilatación; se modifican las temperaturas de ablandamiento y resolidificación, cambian la extractabilidad (1,14,15) y el grado de hinchamiento con solventes (12,17); se alteran las propiedades superficiales de las partículas y la porosidad de las mismas (3) disminuyen el rendimiento de líquidos en los procesos de licuefacción y la pérdida de volátiles en pirólisis (18).

Existen resultados diferentes y aun contradictorios en cuanto a que grupos funcionales oxigenados se producen (7, 9, 17, 8, 19, 20); que parte de la estructura se afecta en mayor proporción, la aromática o la alifática (17, 21,23); que se oxida más, lo extractable o el residuo de extracción (18), y cuales de estos cambios son responsables de la pérdida de propiedades plásticas (8, 9, 10, 11, 12, 13, 19, 24, 25, 26, 27, 28). La disminución de estas propiedades causada por la oxidación ha sido explicada por: a) pérdida de C-H alifático o de hidrógeno donable (11, 16), b) formación de entrecruzamientos tipo éter (8, 16) o éster (10, 17), c) formación de grupos reactivos que pueden producir entrecruzamientos durante el calentamiento (8, 9, 10).

No se ha intentado hasta el presente examinar los cambios producidos por oxidación mediante extracción secuencial con solventes. En el presente estudio se investigan las diferencias existentes entre los residuos de extracción de un carbón coquizante, La Vega (LVF), los de este mismo carbón después de someterlo a oxidación controlada (LVO), y los de uno no coquizante (TB), de la misma formación geológica.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras

Se tomaron muestras de canal del frente de explotación de las minas La Vega (LVF) y Tres Bancos (TB). Se cuartearon, tamizaron y guardaron al vacío a baja temperatura.

Oxidación del carbón

Muestras de 100 gramos de LVF fueron esparcidas uniformemente en bandejas de aluminio, en capas delgadas y colocadas en una estufa con corriente de aire a una temperatura de 125°C. De la muestra en oxidación, LVO, se tomaron porciones periódicamente las cuales fueron caracterizadas mediante análisis elemental, inmediato, FSI, curvas dilatométricas y pérdida de materia volátil durante este ensayo (MV.500). El tiempo de oxidación necesario para reducir el índice de hinchamiento de 8.5 a 1 fue de 84 horas. Se ensayaron además, dos técnicas de oxidación en lecho móvil, en las cuales el FSI disminuyó bruscamente en el intervalo de 18 a 24 horas.

Extracción con solventes

Los carbones LVF, LVO, TB fueron extraídos en forma secuencial, como se describió previamente (29). El orden de extracción fue: H₂O, HCl 10%, NaOH 10%,

n-Heptano, Eter, Tolueno, Cloroformo, Tetrahidrofurano (THF) y Piridina. Se caracterizaron los carbones y los residuos de extracción por análisis elemental e inmediato.

Espectroscopía infrarroja

Los espectros de los carbones y residuos de extracción, se tomaron directamente utilizando un espectrofotómetro infrarrojo-FT de reflectancia difusa.

RESULTADOS

Oxidación

En la tabla 1 aparecen las características de los carbones LVF y LVO y TB. Se observa que la oxidación produjo una disminución en los porcentajes de materia volátil, C, H, N, S. Esto significa que hubo pérdidas de materia orgánica por volatilización, lo que se confirma con el aumento en el porcentaje de cenizas. La disminución en la relación H/C y el aumento de la aromaticidad *fa*, indican mayor

Tabla 1. Propiedades de los Carbones Utilizados

	LVF	LVO	TB
A. INMEDIATO			
HUMEDAD	0.91	1.41	5.21
CENIZAS <i>a</i>	10.84	12.06	11.96
M. VOLATIL. 950 °C <i>b</i>	35.97	35.17	46.16
C. FIJO <i>b</i>	64.03	64.83	53.84
M. VOLATIL. 500 °C <i>b</i>	27.09	18.00	34.70
A. ELEMENTAL <i>b</i>			
% C	86.91	85.40	82.21
% H	5.60	5.04	5.64
% N	1.77	1.72	1.77
% S	0.58	0.52	0.86
% O (dif)	5.14	7.32	9.52
H/C	0.77	0.70	0.82
O/C	0.04	0.06	0.09
<i>fa</i>	0.76	0.79	0.70
P. PLASTICAS			
FSI	8.5	1.0	0.0
% DILATACION	200	-	-
% CONTRACCION	30	8	32
T. ABLANDAMIENTO. °C	384	437	385

a Libre de Humedad

b Libre de Humedad y Cenizas

OXIDACION DE CARBON LVF

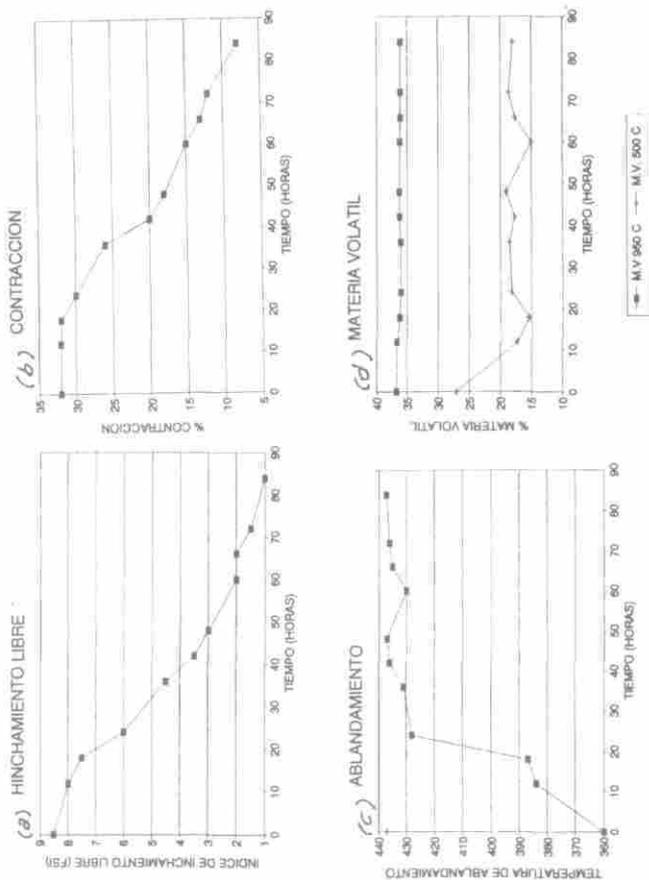


Figura 1. Variación de las Propiedades Plásticas del Carbón La Vega con el Tiempo de Oxidación: a) Índice de Hinchamiento Libre; b) Porcentaje de Contracción; c) Temperatura de Ablandamiento; d) Pérdida de Volátiles.

pérdida de C-H alifático y esto sugiere que el oxígeno ataca preferencialmente estos enlaces. Los carbones LVO y TB se comportan de manera semejante durante el calentamiento; ninguno tiene propiedades coquizantes pero su composición elemental en inmediata es muy diferente. Esto indica que la pérdida de propiedades plásticas por oxidación no es equivalente a una disminución de rango.

En la figura 1 aparece la variación de las propiedades plásticas del carbón LVF en función del tiempo de oxidación. La regularidad en la disminución del FSI, cuando se emplea lecho fijo, en contraste con el abrupto cambio que se produce en lecho móvil, es un indicativo de que la oxidación esta controlada por la difusión del oxígeno a través de los espacios entre partículas y que se lleva a cabo de manera predominante en la superficie y en los macroporos como ha sido sugerido por Zygourakis (30).

Después de 12 horas de oxidación, la dilatación disminuyó de 200 a 72 y a las 24 se perdió completamente; no obstante el FSI sólo se redujo de 8.5 a 6. En un lapso de 84 horas el FSI disminuyó hasta un valor de 1; el porcentaje de contracción pasó de 30 a 8 y la temperatura de ablandamiento de 363 °C a 437 °C. La pérdida de volátiles durante el ensayo dilatométrico (MV.₅₀₀), bajó de 26 a 16% en las primeras 12 horas y después se mantuvo aproximadamente constante. La materia volátil determinada a 950°C, MV.₉₅₀, prácticamente no varía.

Estos resultados, están de acuerdo con lo encontrado por Huffman y colaboradores (24) y permiten concluir que los fenómenos que presenta un carbón coquizante, por efecto de la energía térmica: ablandamiento, contracción, dilatación, resolidificación, plasticidad, hinchamiento libre y pérdida de volátiles, no se afectan de la misma manera por causa de la oxidación y esto sugiere que responden a causas diferentes. La variación en la pérdida de peso durante el ensayo dilatométrico en contraste con la poca variación en la cantidad de materia volátil determinada en condiciones estándar indica un aumento en la estabilidad térmica de algunas sustancias. Este cambio, parece tener una relación muy importante con el desarrollo de la fase plástica y de la dilatación, que son las propiedades más sensibles a la oxidación.

Extracción con solventes

Los rendimientos de extracción con solventes aparecen en la figura 2. Con excepción de la piridina, la extractabilidad con los demás solventes orgánicos es muy baja y también muy similar hasta cloroformo; las diferencias se encuentran con THF y piridina, y son apreciables. Con THF la extracción es mayor en el carbón oxidado, seguido por TB, mientras que con piridina la mayor extractabilidad se logra con LVF. Los resultados pueden explicarse suponiendo que durante la oxidación hay un proceso degradativo que produce fragmentos de menor peso molecular, extractables con un solvente polar como el THF, y un cambio de polaridad periférica de racimos aromáticos causada por oxidación de anillos hidroaromáticos, puentes y sustituyentes alquilo que disminuye la extractabilidad con solventes como piridina.

En cuanto al análisis elemental, tabla 2, se observa que después de la extracción con NaOH, los residuos de LVF son menos oxigenados. En los de LVO, se presenta disminución sólo después de la extracción con cloroformo y luego permanece constante. En contraste con esta tendencia en los residuos de TB aumenta el contenido de oxígeno. La disminución en el contenido de oxígeno, en LVF, después de la extracción con NaOH, revela la presencia de compuestos ácidos. El hecho de que esto no ocurra en LVO, indica que durante el proceso de oxidación, estos compuestos se perdieron por volatilización o fueron transformados en otros insolubles.

En LVO, después de extraer con H_2O , aumentan el contenido de hidrógeno y la relación H/C. El cambio se mantiene en los residuos hasta después de la extracción con tolueno. Este comportamiento no se da en el carbón sin oxidar. Como la única fuente externa de hidrógeno es el agua, el resultado sugiere una posible reacción entre este solvente y el carbón.

Espectroscopía Infrarroja

En la figura 3 aparecen los espectros infrarrojos de los carbones y de los residuos de

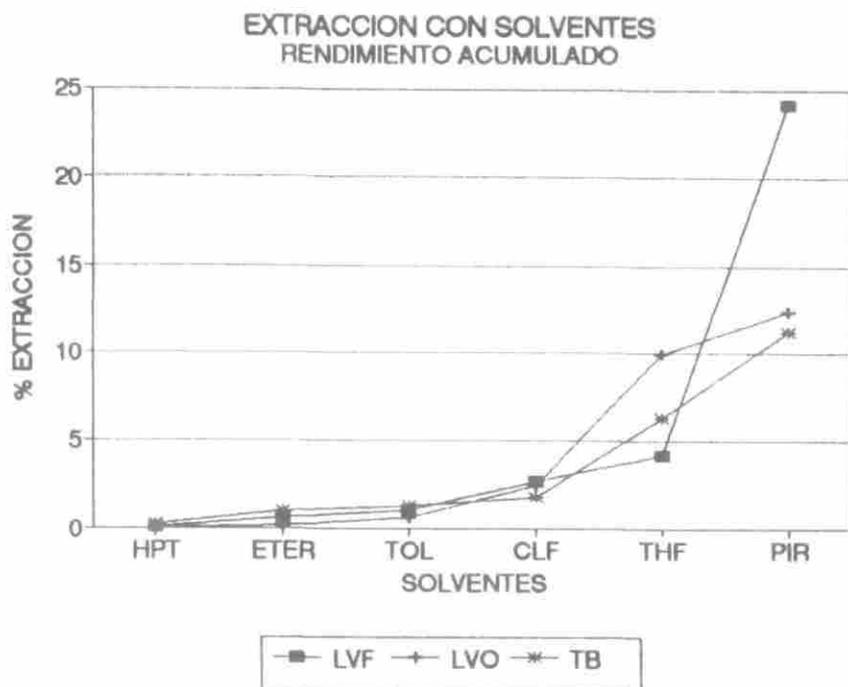


Figura 2.

Rendimiento de Extracción de LVF, LVO y TB, con Solventes Orgánicos: Heptano (HPT), Eter, Tolueno(Tol), Cloroformo(CLF), Tetrahidrofurano (THF) y Piridina (PIR)

extracción con agua. Los cambios más sobresalientes causados por la oxidación son: a) aumento de absorción entre 1600 y 1800 cm^{-1} , que indica formación de grupos carbonilo y carboxilo; b) absorción centrada en 1735 cm^{-1} en el carbón oxidado y en los residuos de extracción correspondientes, debida a la presencia de ésteres alifáticos; c) disminución de la absorción de 1715 cm^{-1} , después de la extracción con agua, causada por desaparición de grupos ácidos y d) cambios en la intensidad relativa de los picos 2925, 1450 y 1600 cm^{-1} , que puede ser explicado por la oxidación de cadenas alifáticas unidas a núcleos aromáticos (7). La absorción en 1735, es la más interesante pero esta enmascarada por la de 1715 y se hace visible solo después de extraer con agua. Tal vez por esta circunstancia los ésteres alifáticos que absorben a esta frecuencia, no se incluyen en literatura, dentro de los productos de oxidación. La presencia de estos compuestos es claramente distinguible en el espectro de

Tabla 2. Análisis Elemental de Carbones y Residuos de Extracción

MUESTRA	% C.	% H	% N	% S	% O	H/C
C. LVF	86.91	5.60	1.77	0.58	5.14	0.77
R. H ₂ O	86.61	5.41	1.80	0.53	5.65	0.78
R. HC1	86.90	5.51	1.86	0.61	5.12	0.76
R. NaOH	87.96	5.66	1.98	0.62	3.78	0.77
R. HEPTANO	88.70	5.79	1.89	0.63	2.99	0.78
R. ETER	88.22	5.48	1.85	0.59	3.85	0.74
R. TOLUENO	88.48	5.62	1.91	0.61	3.37	0.76
R. CLOROFORMO	88.55	5.46	1.92	0.57	3.50	0.74
R. THF	88.89	5.46	1.89	0.60	3.16	0.74
R. PIRIDINA	88.03	5.49	2.32	0.59	3.57	0.74
C. LVO	85.40	5.04	1.72	0.52	7.32	0.70
R. H ₂ O	85.79	5.23	1.68	0.52	6.78	0.73
R. HC1	85.55	5.25	1.74	0.50	6.96	0.73
R. NaOH	85.00	5.17	1.86	0.50	7.47	0.73
R. HEPTANO	86.24	5.33	1.80	0.51	6.11	0.74
R. ETER	85.01	5.21	1.89	0.49	7.40	0.73
R. TOLUENO	86.02	5.20	1.80	0.53	6.44	0.72
R. CLOROFORMO	87.09	4.77	1.84	0.49	5.80	0.65
R. THF	86.80	4.98	1.86	0.52	5.84	0.69
R. PIRIDINA	87.20	4.92	2.04	0.51	5.33	0.68
C. TB	82.21	5.64	1.77	0.86	9.52	0.82
R. H ₂ O	82.80	5.83	1.91	0.78	8.67	0.84
R. HC1	81.76	5.71	1.96	0.79	9.78	0.83
R. NaOH	81.99	5.73	1.90	0.77	9.60	0.83
R. HEPTANO	79.61	5.58	1.82	0.74	12.24	0.84
R. ETER	79.57	5.57	1.64	0.75	12.47	0.83
R. TOLUENO	78.87	5.45	1.90	0.72	13.06	0.82
R. CLOROFORMO	77.75	5.28	1.75	0.72	14.50	0.81
R. THF	81.37	5.16	1.85	0.69	10.93	0.76
R. PIRIDINA	78.46	5.40	2.51	0.71	12.91	0.82

absorción del carbón TB y esto podría indicar un paso en la maduración del carbón. La absorción en 1765, enmascarada con la de 1735, corresponde a ésteres con grupo carbonilo adyacente a núcleos aromáticos. Estos han sido detectados en grados avanzados de oxidación, pero su formación no se ha explicado satisfactoriamente (13, 17, 21, 28). Los resultados anteriores son consistentes con los obtenidos por pirocromatografía (29) y refuerzan la hipótesis de que la oxidación afecta en primer término la parte alifática del carbón representada en anillos hidroaromáticos, puentes y cadenas laterales alquílicas.

DISCUSION DE RESULTADOS

La diferencia en la velocidad con que se pierden las propiedades plásticas por oxidación, dependiendo de si el proceso se lleva a cabo en forma estática o en lecho móvil indica que los cambios fisicoquímicos de los componentes del carbón, ocurren de manera preferencial en las partes más accesibles al oxígeno (30), especialmente en la superficie de las partículas. La aglomeración de éstas por fusión y disolución durante el calentamiento, comienza a nivel de la superficie (31) y por consiguiente depende de las propiedades fisicoquímicas de las sustancias que la forman. La oxidación produce un aumento de la estabilidad térmica de estas sustancias que se refleja en un incremento de la temperatura de ablandamiento y en la disminución de volátiles y del porcentaje de contracción, en el ensayo dilatométrico.

La pérdida de material orgánico preferencialmente de tipo alifático, observado en el análisis elemental es consistente con la disminución en el área de absorción infrarroja entre 2700 y 3000 cm^{-1} , en la que predominantemente absorben los enlaces C-H alifático. Esto concuerda con los resultados previamente reportados por Sánchez y Rincón (29) relativos a la disminución de sustituyentes alquílicos causados por oxidación. La asignación del pico de 1600 está sujeto a controversia; según Painter y colaboradores (10, 13), debe ser asignado a tensión de anillo aromático, no obstante su gran intensidad en carbones debe ser explicada por la presencia de grupos aromáticos condensados y de grupos oxigenados como fenoles; no se puede descartar la presencia de carbonilos altamente conjugados que contribuyen a incrementar la intensidad de este pico. De esta manera la mayor altura de este en los carbones LVO y TB, relativa a la de los picos de 2925 y 1450, debe atribuirse a la presencia de grupos oxigenados como fenoles o carbonilos adyacentes a grupos aromáticos.

Se sabe que la alquilación de núcleos aromáticos aumenta la solubilidad en solventes como piridina y disminuye los puntos de fusión. El proceso inverso debe tener efectos contrarios. Los resultados de este trabajo sugieren que en la superficie de las partículas de los carbones coquizantes existen compuestos aromáticos con sustituyentes alquílicos que son atacados por el oxígeno, produciéndose funciones oxigenadas con grupo carbonilo adyacentes a núcleos aromáticos o la pérdida estos

FTIR CARBONES Y RESIDUOS

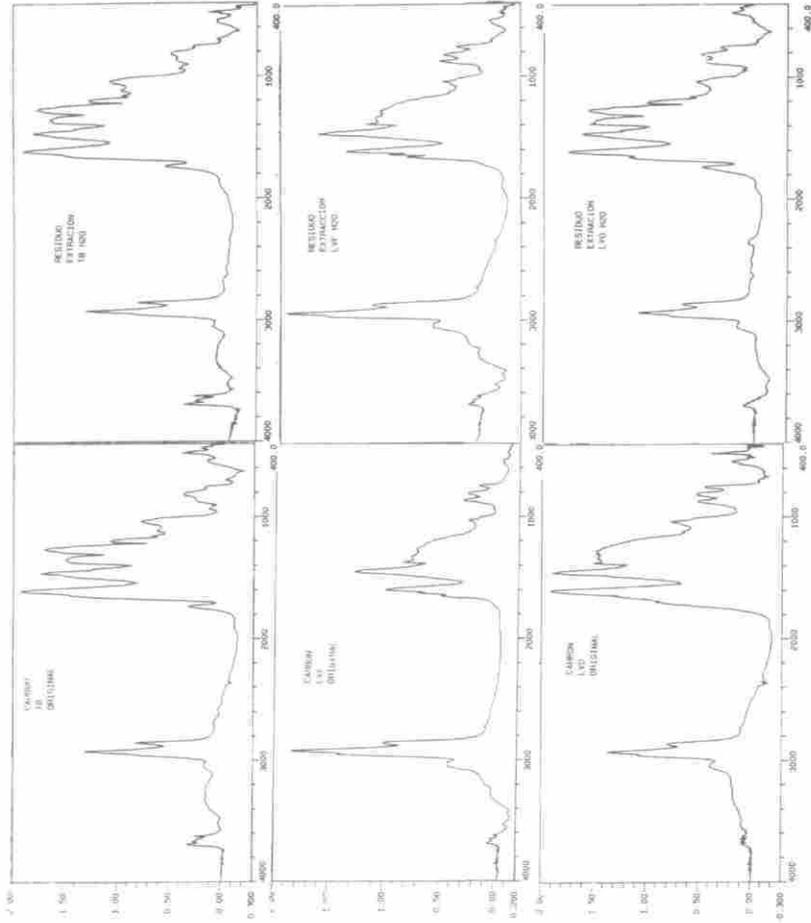


Figura 3
Espectros Infrarrojo de los Carbones LVF, LVO, TB y de los Residuos de Extracción con H₂O.

sustituyentes. Las sustancias aromáticas resultantes son menos solubles en piridina y más estables térmicamente: funden o se descomponen a mayor temperatura. Esto último explica la disminución en el rendimiento de extracción con este solvente, de volátiles en el dilatómetro y del porcentaje de contracción como también del aumento de la temperatura de ablandamiento.

El aumento de extractabilidad con THF sólo puede ser explicado por la producción de sustancias de más bajo peso molecular como consecuencia de la oxidación. Esto puede ocurrir por rompimiento de puentes alifáticos o anillos hidroaromáticos causado por un ataque del oxígeno similar al que se produce sobre las cadenas alifáticas que son sustituyentes sobre anillos aromáticos.

El oxígeno incorporado al carbón durante el proceso de oxidación fue ligeramente superior al 2%. Esto resultó suficiente para quitarle no sólo las propiedades coquizantes sino también las aglomerantes; el aumento representa un 40% con relación al contenido original y es de por sí significativo pero lo es más, si no se toma como incorporado a todo el carbón sino sólo a la superficie interna y externa de las partículas. De acuerdo con esto la variación en las propiedades fisicoquímicas de las sustancias superficiales es muy grande y permite entender porqué un carbón pierde completamente sus propiedades coquizantes, por una ligera oxidación, aunque en promedio su composición no cambie significativamente.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química, por el tiempo otorgado a los investigadores para el desarrollo del trabajo; al CINDEC por el apoyo financiero y a la Subdirección Química de Ingeominas por permitirnos adelantar parte del trabajo en sus instalaciones.

BIBLIOGRAFIA

1. Schmidt, L. D., *Chemistry of Coal Utilization*, Vol. 1., John Wiley New York, 1945, pp. 627-676.
2. Kreulen, D. J. W., *Elementos de Química del Carbón*, Aguilar S. A., Madrid, 1952, pp. 121-164.
3. Kaji, R.; Hishinuma, Y.; Nakamura, Y., *Fuel*, 1985, **64**, 297.
4. Wheler, R. V.; Clark, A. H., *J. Chem Soc.*, 1913, **103**, 1704.
5. Neavel, R. C., *Coal Science*, Vol. 1., Academic Press, New York, 1982, pp. 1-17.
6. Ouchi, K.; Ito, S.; Makabe, M.; Ito, H., *Fuel*, 1989, **68**, 735.
7. Seki, H.; Ito, O.; Iino, M., *Fuel*, 1990, **69**, 1047.

8. Liotta, R.; Brons, G.; Isaacs, J., *Fuel*, 1983, 62, 781.
9. Ignasiak, B. S.; Szladow, A. J.; Montgomery, D. S., *Fuel*, 1974, 53, 12.
10. Painter, P. C.; Snyder, R. W.; Pearson, D. E., *Fuel*, 1980, 59, 282.
11. Rhoads, C. A.; Senftle, J. T.; Coleman, M., 1983, 62, 1387.
12. Seki, H.; Ito, O.; Iino, M.; Ito, H., *Fuel*, 1990, 69, 317.
13. Painter, P. C.; Snyder, R. W.; Pearson, D. E., *Appl. Spectrosc.* 1981, 35, 106.
14. Larsen, J. W.; Lee, D.; Schmidt, T.; Grint, A., *Fuel*, 1986, 65, 595.
15. Seki, H.; Ito, O.; Iino, M., *Fuel*, 1989, 68, 837.
16. Isaacs, J. J.; Liotta, R., *Energy and Fuels*, 1987, 1, 349.
17. Dereppe, J. M., *Fuel*, 1987, 66, 594.
18. Khan, M. R.; Usman, R.; Newton, E.; Beer, S.; Chisholm, W., *Fuel*, 1988, 67, 1668.
19. Azik, M.; Yurum, Y., *Energy & Fuels*, 1993, 7, 367.30.
20. Kalema, W. S.; Gavalas, G. R., *Fuel*, 1987, 66, 158.
21. Calema, V.; Rausa, R.; Margarit, R.; Girardi, E., *Fuel*, 1988, 67, 764.
22. MacPhee, J. A.; Nandí, B. N., *Fuel*, 1981, 60, 169.
23. Rausa, R.; Calemma, V.; Ghelli, S.; Girardi, E., *Fuel*, 1989, 68, 1168.
24. Huffman, G. P.; Huggins, F. E.; Dunmyre, G. R.; Pignocco, A. J.; Lin, M-Ch., *Fuel*, 1985, 64, 849.
25. Linch, B. M.; Lancaster, L.; MacPhee, J. A., *Fuel*, 1987, 66, 979.
26. Cole, D. A.; Herman, R. G.; Simmons, G. W.; Klier, K., *Fuel*, 1985, 64, 303.
27. Ripmeester, J. A.; Couture, C.; MacPhee, J. A.; Nandí, B. N., *Fuel*, 1984, 63, 522.
28. Clemens, A. H.; Matheson, T. W.; Rogers, D. E., *Fuel*, 1991, 70, 215.
29. Sánchez, J. E.; Rincón, J. M., enviado para publicación.
30. Zygourakis, K., *Energy & Fuels*, 1993, 7, 33.
31. Mackowsky, M. T.; Wolff, E. M., *Coal Science*, pp. 527-547.