

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y  
MANUFACTURERA**



**"ESTUDIOS PRELIMINARES PARA  
LA OBTENCION DE COMBUSTIBLES  
SINTETICOS A PARTIR DEL  
CARBON MINERAL PERUANO"**

**TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO**

*HILVER HUAMAN TRINIDAD  
EDGAR W. NORABUENA MEZA*

**LIMA - PERU  
1990**

## R E S U M E N

En el presente trabajo se presenta una recopilación de información y últimos estudios acerca de la hidrolícuefacción del carbón, así mismo se describe el diseño de un sistema para realizar pruebas de hidrogenación de carbón y los resultados de pruebas experimentales en una muestra de carbón sub-bituminoso proveniente de Jatunhuasi. De los resultados obtenidos se concluyó que es factible técnicamente la hidrogenación de este carbón, de igual manera se observó que el rendimiento de líquidos obtenidos aumenta significativamente con una mayor temperatura de reacción y con menor significancia al incremento del tiempo de reacción; además se observó que la reacción es factible de mejorar con el uso de catalizadores.

# I N D I C E

|  | <u>PAGINA</u> |
|--|---------------|
| I. SUMARIO .....                       | 7             |
| II INTRODUCCION .....                  | 11            |
| III. GENERALIDADES DEL CARBON .....    | 14            |
| 3.1 Definición .....                   | 14            |
| 3.2 Origen y Formación .....           | 15            |
| 3.3 Tipos de Carbón .....              | 18            |
| 3.3.1 Antracita .....                  | 18            |
| 3.3.2 Semiantracita .....              | 19            |
| 3.3.3 Semibituminoso .....             | 19            |
| 3.3.4 Bituminoso .....                 | 19            |
| 3.3.5 Subbituminoso .....              | 19            |
| 3.3.6 Lignito .....                    | 20            |
| 3.3.7 Peat .....                       | 20            |
| 3.4 Componentes del Carbón .....       | 20            |
| 3.4.1 Vitrinita .....                  | 21            |
| 3.4.2 Clarinita .....                  | 21            |
| 3.4.3 Durinita .....                   | 22            |
| 3.4.4 Fusinita .....                   | 22            |
| 3.4.5 Resinita .....                   | 23            |
| 3.4.6 Esporas .....                    | 23            |
| 3.4.7 Macerales .....                  | 24            |
| 3.4.8 Constituyentes Inorgánicos ..... | 24            |
| 3.5 Caracterización del Carbón .....   | 25            |

|       | <u>PAGINA</u>   |
|-------|---|
| 3.5.1 | Análisis Inmediato ..... 26                                 |
|       | - Humedad ..... 26  |
|       | - Materia Volátil ..... 27                                  |
|       | - Cenizas ..... 28  |
|       | - Carbón Fijo ..... 29                                      |
| 3.5.2 | Análisis Elemental ..... 29                                 |
|       | - Carbono ..... 29  |
|       | - Hidrógeno ..... 30  |
|       | Azufre ..... 30   |
|       | - Nitrógeno ..... 31  |
|       | - Oxígeno ..... 31  |
|       | - Otros elementos ..... 32                                  |
| 3.5.3 | Propiedades Físicas ..... 32                                |
|       | - Poder Calorífico ..... 32                                 |
|       | Índice de Libre Hinchamiento ..... 33                       |
|       | - Molturabilidad ..... 33                                   |
|       | - Calor Específico ..... 33                                 |
|       | - Solubilidad ..... 33                                      |
|       | - Conductividad Eléctrica ..... 34                          |
| 3.6   | El Carbón en el Perú ..... 34                               |
| 3.6.1 | Desarrollo de la Industria Carbonera<br>en el Perú ..... 34 |
| 3.6.2 | Potencial Carbonífero del Perú ..... 37                     |
| 3.6.3 | Características del Carbón Peruano . 41                     |
| 3.7   | Utilización del Carbón ..... 41                             |
| 3.7.1 | Generación de Vapor y Electricidad . 43                     |

|   | <u>PAGINA</u> |
|---|---------------|
| 3.7.2 Producción de Cemento                                   | 44            |
| 3.7.3 Producción de Acero .....                               | 45            |
| 3.7.4 Sustitución de Petróleo y Derivados<br>por Carbón ..... | 45            |
| 3.7.4.1 Uso Directo del Carbón ....                           | 46            |
| - Briquetas de Carbón .....                                   | 46            |
| - Suspensiones de Carbón<br>Pulverizado                       | 46            |
| 3.7.4.2 Uso Indirecto del Carbón ..                           | 48            |
| - Gasificación  | 49            |
| - Licuefacción  | 50            |
| <br>IV. LICUEFACCION DEL CARBON .....                         | <br>51        |
| 4.1 Introducción .....  | 51            |
| 4.2 Antecedentes Históricos                                   | 54            |
| 4.3 Proceso de Licuefacción del Carbón .....                  | 59            |
| Clasificación de Procesos .....                               | 59            |
| 4.3.1 Pirólisis .....   | 60            |
| 4.3.2 Extracción por Solventes .....                          | 62            |
| 4.3.3 Hidrogenación Directa .....                             | 62            |
| 4.3.4 Licuefacción Indirecta .....                            | 64            |
| 4.4 Tecnología Existente .....                                | 64            |
| 4.4.1 Proceso Bergius .....                                   | 64            |
| 4.4.2 Proceso Fischer-Tropsch .....                           | 66            |
| 4.4.3 Proceso COED .....                                      | 69            |
| 4.4.4 Proceso Garret de Pirólisis .....                       | 71            |
| 4.4.5 Proceso H-Coal  | 73            |

|        | <u>PAGINA</u>   |
|--------|---|
| 4.4.6  | Proceso CONSOL ..... 74   |
| 4.4.7  | Proceso de Síntesis de Metanol ..... 76   |
| 4.4.8  | Proceso SRC ..... 77  |
| 4.4.9  | Proceso SYNTHOIL ..... 80   |
| 4.4.10 | Proceso TOSCOAL ..... 82  |
| 4.4.11 | Proceso Exxon Donor Solvent ..... 83  |
| 4.5    | Avances en Estudios de Cinética de Procesos<br>de Licuefacción de Carbón ..... 84                   |
| 4.5.1  | Mecanismos de Reacción en Procesos<br>de Licuefacción de Carbón ..... 85                            |
| 4.5.2  | Catálisis ..... 94  |
|        | Evaluación de Catalizadores ..... 95  |
| 4.5.3  | Modelos Cinéticos ..... 99  |
|        | - Modelo Cinético Simplificado ..... 100  |
|        | - Modelo Cinético de Hidrolicuefac-<br>ción de Carbón en solvente donador<br>de Hidrógeno ..... 102 |
|        | - Análisis Cinético No Isotérmico de<br>la Licuefacción del Carbón ..... 107                        |
| V.     | PRUEBAS EXPERIMENTALES DE LICUEFACCION DE CARBON<br>POR HIDROGENACION DIRECTA ..... 110             |
| 5.1    | Justificación y Objetivos de las Pruebas<br>Experimentales de Licuefacción de Carbón .. 110         |
| 5.2    | Diseño de las Pruebas Experimentales ..... 114  |
| 5.2.1  | Selección del Tipo de Prueba Experi-<br>mental de Licuefacción de Carbón ... 114                    |

|       | <u>PAGINA</u>   |     |
|-------|---|-----|
| 5.2.2 | Procedimientos y Plan de Trabajo                                | 118 |
|       | - Operaciones Previas .....                                     | 118 |
|       | - Preparación de la alimentación ...                            | 119 |
|       | - Lavado con Nitrógeno .....                                    | 119 |
|       | - Calentamiento y Reacción .....                                | 120 |
|       | - Apertura del Reactor .....                                    | 121 |
|       | - Extracción por Solvente .....                                 | 121 |
|       | - Recuperación del Solvente .....                               | 122 |
|       | - Determinación de Rendimiento y<br>Análisis de Productos ..... | 122 |
| 5.2.3 | Equipos y Materiales .....                                      | 125 |
| 5.3   | Realización de Pruebas Experimentales y<br>Resultados .....     | 128 |
| 5.3.1 | Comportamiento del Sistema (Reac-<br>ción) .....                | 128 |
| 5.3.2 | Tratamiento a Productos .....                                   | 132 |
| 5.3.3 | Resultados de Análisis y Rendi-<br>mientos .....                | 134 |
|       | - Densidad  | 135 |
|       | - Calor de Combustión .....                                     | 135 |
|       | - Espectrometría Infrarroja .....                               | 135 |
| 5.4   | Discusión de Resultados y Observaciones ...                     | 138 |
| 5.4.1 | Relación Presión-Temperatura de la<br>reacción                  | 138 |
| 5.4.2 | Efecto de los Parámetros sobre el<br>Rendimiento .....          | 140 |
|       | 5.4.2.1 Efecto de la Temperatura ..                             | 140 |

|  | <u>PAGINA</u> |
|--|---------------|
| 5.4.2.2 Efecto del Tiempo de resi-<br>dencia   | 142           |
| 5.4.2.3 Efecto de Catalizador .....  | 143           |
| 5.4.3 Caracterización del Producto .....   | 144           |
| VI. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS .....   | 145           |
| VII. BIBLIOGRAFIA .....  | 148           |
| VIII. APENDICES  |               |
| APENDICE A: Diagramas de Flujo de Tecnologías<br>de Licuefacción de Carbón .....                             | 157           |
| APENDICE B: Generación de Hidrógeno por Des-<br>composición de Formiato de Sodio<br>en Solución Acuosa ..... | 166           |
| APENDICE C: Registros de Presión y Temperatura<br>de las Pruebas .....                                       | 174           |
| APENDICE D: Desarrollo de Cálculos Efectuados.   | 181           |



**I**

**SUMARIO**

## S U M A R I O

El carbón es en el Perú una fuente de energía abundante, pero su explotación resulta ser casi insignificante, dependiendo el abastecimiento de combustibles casi totalmente de derivados del Petróleo. Recién en la última década se está comenzando a tratar este tema con intención de promover su explotación y uso. Este trabajo se presenta como un aporte más a todo ese esfuerzo por incentivar la utilización de este recurso dejado de lado por mucho tiempo.

El carbón, sólido de origen orgánico, es un producto de la presión, temperatura y del tiempo que fueron ejercidos a los depósitos de materia orgánica de hace millones de años que se encontraban entre los diferentes estratos de la corteza terrestre. Este sólido combustible, es usado como tal en diversas industrias y para la generación de otros tipos de energía. Así también encuentra aplicaciones de otro tipo en la metalurgia y otras industrias.

El Perú cuenta con abundantes cantidades potenciales de carbón, se estiman unas reservas totales de cerca de mil millones de toneladas métricas entre probadas y posibles; este material se encuentra distribuido en casi todo el país. De todo este potencial, la producción del año 1988 resultó ser de apenas 150 mil toneladas métricas, que cubría parte de la demanda nacional, llegandose a importar

en lugar de explotar las reservas peruanas.

En el mundo, luego de la segunda guerra mundial, ante la abundancia de petróleo en el medio oriente y su precio bajo, se comenzó a utilizar masivamente los derivados de este dejando de lado el consumo del carbón, pero luego de la crisis de mediados de los años 70 se comprendió la dependencia del petróleo por lo que en muchos países se retomó la idea de explotar el carbón y comenzaron trabajos y estudios de conversión del carbón en combustibles gaseosos y líquidos. Estos trabajos dieron sus frutos con tecnologías que se desarrollaron y que se encuentran disponibles a la espera de mejoras coyunturas económicas. Algunas de estas ya se habían probado antes y durante la segunda guerra mundial; en Sudáfrica, en la actualidad se están usando y se continúa con estudios que optimicen los resultados.

En nuestro país existen muy pocas experiencias de utilización de carbón como sustituto del petróleo y de conversión de este en combustibles gaseosos; y ninguna en lo referente a la licuefacción del carbón. Este trabajo presenta los resultados de pruebas realizadas en hidrolícuación del carbón, es decir, en la producción de combustibles líquidos por hidrogenación del carbón. La finalidad del trabajo fue probar la factibilidad técnica del proceso aplicado al carbón proveniente de Jatunhuasi en la sierra central (del tipo subbituminoso) y servir de base para estudios posteriores. Las pruebas fueron realizadas en base a un trabajo similar realizado en la Universidad del Oriente

(Venezuela) por el Dr. Manuel Chaparro B.

Los trabajos experimentales fueron realizados en un reactor basculante capaz de resistir presiones de hasta 6000 psi y con calentamiento de hasta 450 °C. Los productos de la reacción fueron extraídos con benceno como solvente y luego destilado. Se planearon la realización de 7 pruebas variando la temperatura de reacción (280, 300 y 320 °C) y el tiempo de residencia (180, 300 y 420 min) así como una reacción utilizando una sal mineral como catalizador. En todas las pruebas se utilizó formiato de sodio en solución acuosa para producir el hidrógeno necesario (por descomposición de la sal sobre los 270 °C).

Durante las pruebas se encontraron elevaciones de presión del sistema de hasta 2400 psi con 280 °C y 4000 psi con 320 °C, así mismo se encontró al final de la reacción, luego de enfriado, presiones remanentes entre 600 y 700 psi. Luego de extraído con benceno y destilado este, se obtuvo un líquido de apariencia aceitosa, y de color negro (con apariencia similar a un aceite derivado del petróleo). Este líquido tenía una densidad de 0.803 gr/cc ó 44.7 °API y un poder de combustión de 10200 cal/gr ó 18400 BTU/lb.

De las distintas pruebas realizadas se observó que el rendimiento aumentaba con una mayor temperatura de reacción, obteniéndose un rendimiento de 1.2 % a 280 °C comparado con 4.2 % a 300 °C y 9.3 % a 320 °C con un tiempo de residencia constante igual a 300 min. Así mismo cuando la

temperatura se mantuvo constante a 300 °C se observó un mejor rendimiento con tiempo de residencia mayor, como 3.9 % con 180 min comparado con 4.2 % obtenido con 300 min y con 5.7 % obtenido con 420 min; con una temperatura constante de 320 °C los rendimientos se mantuvieron en 9.3 % cuando el tiempo de residencia aumentó de 180 a 300 min. La utilización de sulfato de cobalto como catalizador trajo consigo la elevación del rendimiento de 4.2 a 8.5 % en las mismas condiciones (300 °C y 300 min). En todos los casos los rendimientos están dados en base la alimentación de carbón (40 gr en cada caso) y considerando el carbón fijo y materias volátiles (85.72 % en peso según el análisis inmediato).

Finalmente, de los resultados de las pruebas experimentales se concluye que es factible técnicamente la hidrogenación del carbón de Jatunhuasi para obtener líquidos utilizables como combustibles, esta reacción es catalizable por sales minerales. El rendimiento de la producción de líquidos aumenta significativamente con temperaturas de reacción más altas y con menor significancia si se aumenta el tiempo de la reacción. Se sugiere la continuación de pruebas que evalúen más ampliamente la reacción así como su catálisis, de igual modo se debe mejorar el sistema de tratamiento de los productos analizando los gases generados y realizar extracciones con otros solventes para evitar pérdidas de productos.

**II**

**INTRODUCCION**

## INTRODUCCION

Hace algunos años, en el país, se comenzó a tomar interés por el desarrollo de nuestra industria carbonera. El año 1985 se llevó a cabo el Primer Symposium Nacional del Carbón, años antes se había creado PROCARBON, entidad encargada de promover este recurso, algunas empresas estatales como PETROPERU y privadas como Cemento Andino S.A. comenzaron a realizar estudios para la utilización del carbón en sustitución total o parcial del petróleo y sus derivados; estos y algunos hechos más se suscitaron en torno a este tema. Es entonces que se comenzó a notar la importancia del carbón en el Perú. Todo esto motiva el presente estudio que debe formar parte de todo el esfuerzo que se esta realizando por desarrollar nuestra industria carbonera.

Se han realizado y se estan realizando estudios de alternativas de sustitución del petróleo y sus derivados por un mayor uso del carbón en forma directa o indirecta. En nuestra universidad se hizo un trabajo sobre la gasificación del carbón (38), pero además de esta alternativa de transformación del carbón en un combustible fluido tenemos la hidrolícuefacción que proporciona combustibles capaces de sustituir en forma más directa a los derivados del petróleo por ser también líquido. En este campo no se han realizado trabajos a nivel experimental de evaluación de la factibilidad técnica del proceso aplicado a un carbón na-

cional. En la bibliografía investigada se encontro una diversidad de tecnologías al respecto, adaptandose una ellas para su aplicación en forma experimental en la universidad.

El presente trabajo representa en general, un estudio preliminar en el desarrollo de la alternativa de producir líquidos a partir del carbón con la finalidad de sustituir a los combustibles derivados del petróleo e incrementar el uso del carbón nacional. La parte experimental evalua la factibilidad técnica del proceso aplicado al carbón de Jatunhuasi de la sierra central.

Para el desarrollo de este trabajo hemos visto conveniente presentar primero un resumen de los principales conceptos acerca del carbón en general, el conocimiento de estos conceptos resulta de utilidad para personas no muy informadas en este tema dado que muchas explicaciones estan basados en estos concepto en el resto del trabajo. A continuación ingresamos a una recopilación de literatura acerca de la licuefacción del carbón, lo que nos pone al tanto de lo que se ha visto yá a través de la historia, los avances logrados así como los últimos estudios acerca de la catálisis y del mecanismo del proceso. El siguiente capítulo resume el trabajo experimental realizado, su planeamiento y los resultados obtenidos; también presentamos una discusión de los resultados tratando de interpretar el proceso de acuerdo a los resultados obtenidos y las respectivas conclusiones a que llegamos así como las sugerencias para continuar con el trabajo, que como se mencionó representa



los estudios preliminares y por tanto base para posteriores estudios. Finalmente incluimos a manera de apéndice, para completar la información necesaria, los diagramas de flujo de las tecnologías desarrolladas, transcribimos el artículo publicado por el Dr. Manuel Chaparro describiendo su trabajo a cerca de la descomposición del formiato de sodio como fuente de hidrógeno sobre lo que basamos nuestro trabajo, los registros de campo de las experiencias realizadas y los cálculos desarrollados para la presentación de resultados en el trabajo.

La realización de este trabajo necesitó del apoyo material de muchas personas, por lo que queremos agradecer el apoyo que nos brindaron al Ing. Erick Juscamaita Jefe del Laboratorio de Investigación Aplicada que nos proporcionara el reactor utilizado, al Ing. Marcelo Astocondor Jefe del Laboratorio de Procesos Químicos por brindarnos el espacio físico para las pruebas, al Ing. Juan Quispe Jefe del Laboratorio de Química Orgánica por prestarnos los equipos que utilizamos y muchas otras personas que en distinta medida nos hicieron posible llevar a cabo este trabajo. Finalmente queremos agradecer en forma especial al Ing. Jaime Santillana el habernos asesorado, ayuda sin la cual no se hubiese concretado este trabajo.

Hilver Huamán Trinidad

Edgar Waldo Norabuena Meza

### **III**

## **GENERALIDADES DEL CARBON**

# GENERALIDADES DEL CARBON

Se utiliza cotidiana e inconscientemente productos obtenidos del carbón y la palabra misma no evoca mas que a un combustible; por lo que es necesario, antes de seguir, el definir que es lo que se debe entender por carbón así como los orígenes de este producto.

## 3.1 DEFINICION

Según los diccionarios técnicos "Carbón" es el nombre bajo el cual se debe designar a diversos productos solidos de origen vegetal o animal compuestos principalmente de carbono. Así definido, se debe distinguir entre los carbónes de origen vegetal, los carbónes producto de la destilación de la madera, el carbón proveniente de la descomposición de vegetales en el interior de la tierra, la hulla, la antracita, lignito, turba, el coque residuo

de la destilación de la hulla, el carbón de retorta y el negro de humo.

### 3.2 ORIGEN Y FORMACION

El carbón es un combustible sólido que se encuentra en depósitos naturales entre los distintos estratos de la tierra, este ha sido formado por la descomposición de materiales orgánicos acumulados hace millones de años y alterados por la acción de la presión y el calor. Dos teorías han sido desarrollados para explicar este fenómeno de acumulación. La primera teoría "in situ" sostiene que los depósitos de carbón se sitúan en el área en el cual el material original creció y se acumuló. La segunda teoría sostiene que el material fué transportado por los rios hacia lagos o estuarios donde fueron depositados. Ninguna teoría puede explicar las extensas áreas que ocupan los depósitos, su uniformidad en el espesor y la relativa ausencia de material inorgánico (9).

En suelo seco, la materia vegetal acumulada es atacada por el oxígeno del aire y es gradualmente convertido en agua y dióxido de carbono lo que eventualmente no deja residuos. Bajo el agua sin embargo el curso de la descomposición es diferente y primero es influenciado por la acción de bacterias. Esta acción continúa hasta la descomposición total o hasta que los productos de ésta son tan concentrados que es detenido este proceso

por la destrucción de las bacterias. Es claro que la acción de las bacterias podrían continuar por más tiempo en un terreno fangoso donde los productos ácidos de la descomposición son perdidos. Una segunda teoría es que los ácidos pueden ser neutralizados por la naturaleza asociada al estrato mineral. El curso de la descomposición es entonces establecido a través de dos procesos bacteriales:

- i) Una acción no necesariamente aneróbica, tendiente a la formación de "peat".
- ii) Fermentación aneróbica bajo condiciones alcalinas tendientes a la formación de carbón bituminoso.

La alcalinidad necesaria para la absorción del dióxido de carbono producido ha sido mantenido por el cambio de base en los depósitos de arcilla alcalina que cubren a los depósitos de carbón. Diferencias en la alcalinidad de las arcillas han creado diferentes tipos de carbón; lignitos donde la baja alcalinidad a limitado la continuación de la fermentación y carbón bituminoso donde el techo es arcilla sódica de alta alcalinidad. Esta teoría propone que todos los tipos de carbón han sido formados sin la ayuda de presión o alta temperatura. Ciertas partes de las plantas son más resistentes a la descomposición que otras y en el carbón estas pueden ser reconocidas como fragmentos solo ligeramente alterado, particularmente esporas y cortezas.

Otra teoría sugiere que la acción bacterial convir-

tió la celulosa de las plantas a productos líquidos y gaseosos, y el lignum a sustancias humosas y que fue principalmente esto último lo que vino a ser transformado en carbón a través de varias etapas las cuales pueden ser reconocidas por la alta solubilidad en solución alcalina como en carbones pardos y lignitos. La continuación de la transformación produce carbón bituminoso y antracítico en donde la sustancia humosa ya no es más soluble en álcalis. En pruebas experimentales se produjeron materiales similares al carbón a partir de celulosa y lignum, Bergius convirtió celulosa en presencia de agua a 340°C y 140 atm de presión en una sustancia negra (C:84%, H:5%, O:11%), lo que se asemejaba al carbón.

Es generalmente aceptado que la acción de las bacterias está limitado a las primeras etapas. Partes de las sustancias de las plantas son fraccionadas por la descomposición a sustancias más simples, pero una parte se resiste a esta descomposición y retiene al menos parte de su identidad. Los depósitos vegetales así formados son convertidos por el tiempo en materiales carbonosos. En esta etapa el calor y la presión se convierten en factores operativos, en las profundidades de los depósitos y en ausencia de actividad volcánica la máxima temperatura era, probablemente, menor de 200 °C, la presión debió de ser variable por el movimiento de la tierra pero solo debido a la profundidad debió de ser alrededor de 1200 psi por cada 1000 pies de profundidad. Ningún

factor solo es suficiente para transformar el material carbonoso en carbón, y un tercer factor debe haber sido el largo período durante el cual la materia vegetal descompuesta había sido expuesta a tales condiciones.

La teoría de formación del carbón de "peat" a antracita es descrita como un proceso en el cual los rangos progresivos del carbón son establecidos por el grado de carbonización y por inferencia de la edad geológica relativa de los depósitos. El "peat" es el estado inicial de carbonización, es de una edad geológica más reciente, el lignito es una etapa intermedia, es usualmente terciaria o Mesozoica y el carbón bituminoso y la antracita son etapas más avanzadas de carbonización.

### 3.3 TIPOS DE CARBON

Los principales tipos de carbones pueden ser definidos según (7):

**3.3.1 ANTRACITA:** Es el carbón de más alto rango metamórfico, en el cual el contenido de carbón fijo esta entre 92 y 98%. Es un carbón duro y de color negro, tiene lustre semimetálico y de fractura semiconchoidal. La antracita se prende con dificultad y arde en llamas cortas azules y no produce humo. La antracita es también conocida como carbón duro, carbón de piedra ó carbón negro.

**3.3.2 SEMIANTRACITA:** Este carbón tiene un contenido de carbón fijo entre 86 y 92%. Esta entre bituminoso y antracítico en el rango metamórfico aunque sus propiedades físicas son más cercanas a la antracita.

**3.3.3 SEMIBITUMINOSO:** Es un carbón ubicado en un rango entre los carbones bituminosos y semiantracíticos. Es más duro y más brillante que el carbón bituminoso y se quema sin producir humo, este carbón es conocido también como metabituminoso. Se define como el carbón con un contenido entre 89 y 91.2% de carbón fijo analizado en base seca y libre de cenizas.

**3.3.4 BITUMINOSO:** Es el carbón ubicado entre los subbituminosos y los semibituminosos y contiene entre 15 y 20% de materias volátiles, su color va desde marrón oscuro al negro y se quema con llama humosa. Su sinónimo más común es el de carbón blando.

**3.3.5 SUBBITUMINOSO:** Es un carbón de color negro ubicado entre los carbones bituminosos y lignitos, en algunas clasificaciones es ubicado como lignito negro, se distingue del lignito propiamente dicho por su alto contenido de carbón fijo y baja humedad, una subclasificación de este tipo se realiza de acuerdo a su poder calorífico:

- Subbituminoso A: tiene entre 10500 y 13000 BTU/lb
- Subbituminoso B: " " 9500 y 10500 BTU/lb



- Subbituminoso C: tiene entre 8000 y 9500 BTU/lb

**3.3.6 LIGNITO:** Es un carbón pardusco oscuro, intermedio en el proceso de carbonización entre Peat y el carbón subbituminoso. Es un carbón consolidado con un valor calorífico menor de 8300 btu/lb de carbón libre de materia mineral (húmedo). Se le conoce también como lignito marrón o carbón marrón, una clasificación adicional de acuerdo a su poder calorífico es:

- Lignito A: tiene entre 6300 y 8300 BTU/lb

- Lignito B: contiene menos de 6300 BTU/lb

**3.3.7 PEAT:** Es un depósito no consolidado de residuos de plantas semicarbonizadas en ambientes saturados de humedad, tales como pantanos, contienen una alta humedad (al menos 75%), es considerado como una etapa inicial en los rangos del desarrollo del carbón, el contenido de carbono está por el 60% y de Oxígeno un 30%. En él se puede apreciar aún las estructuras de la materia vegetal; cuando está seco, esta se quema libremente.

#### **3.4 COMPONENTES DEL CARBÓN**

Un examen visual del carbón en depósitos o en grandes piezas muestra que no es una masa homogénea. Con la mayoría de los carbones las diferencias en la textura son aparentes, algunas bandas son opacas y otras presen-

tan brillantez. Estas bandas pueden presentarse separadas unas de otras por delgadas bandas como límite o pueden emerger unas dentro de otras sin separaciones visibles. Estas diferencias son más marcadas en los carbones bituminosos pero pueden presentarse en lignitos y en lignitos negros. Los constituyentes macroscópicos identificables a la vista se les ha denominado Vitrinita, Clarinita, Durinita y Fusinita, otra clasificación usual es Antraxilona (Vitrinita y Clarinita) y Detritus (Durinita) (9).

**3.4.1 VITRINITA:** Es el carbón negro, frágil y brillante el cual normalmente se presenta en bandas muy delgadas y este se quiebra con fracturas conchoidales. Es generalmente traslúcido y de color rojo-ambar cuando se le tiene en secciones delgadas (.0005 pulg). Esta casi siempre libre de estructuras residuales de plantas pero presenta una débil definición de estructuras celulares. Este componente a veces consiste en piezas completas de cortezas, el tejido de las cortezas son más resistentes a la descomposición y forman una gran parte del carbón, lo que podría esperarse debido al hecho de que antiguamente la mayor parte de los árboles era corteza como lo es ahora.

**3.4.2 CLARINITA:** Es carbón negro y brillante pero con menor brillo que la Vitrinita, este se presenta, a veces, finamente estratificado por lo que tiende a

quebrarse en forma irregular. En secciones delgadas esta muestra parcialmente la misma apariencia que la Vitrinta en las mismas condiciones pero estas son intercaladas por bandas más opacas consistente en gran parte por residuos de fragmentos de plantas en las cuales se pueden identificar materia celular, esporas, cortezas, cutículas, etc.

**3.4.3 DURINITA:** Es carbón opaco de color plumizo, es duro y resistente y se quiebra en forma irregular. En secciones delgadas es bastante opaco y muestra esporas grandes y pequeñas y fragmentos de madera en una matriz de granos opacos. En los depósitos de carbón las bandas de Durinita a veces son delgadas y pueden ser continuas en todo el depósito. La naturaleza fragmentaria de los residuos de plantas en la Durinita sugiere que su origen se debe a polvo de procedencia vegetal arrastrado por corrientes de agua al depósito de carbón. Esta teoría está sustentada por la presencia de arcilla en alta proporción.

**3.4.4 FUSINITA:** Es un material de consistencia polvorienta de color negro y de textura suave, que se presenta en el carbón en depósitos delgados, en el cual tienden a ocurrir fracturas. Muestra una estructura de celdas original de la madera aunque deformada considerablemente, se considera que son fragmentos, los cuales han sufrido un proceso de descomposición dis-

tinto al resto del carbón.

**3.4.5 RESINITA:** Las distintas maderas presentan variados contenidos de resinas, por ejemplo las coníferas son ricas en ellas. Tales resinas son resistentes a la descomposición y se encuentran frecuentemente en el carbón como tal. En ciertos lignitos y carbones marrones están en fragmentos que pueden ser separados manualmente. En carbones bituminosos los cuerpos resinosos son normalmente de tamaños microscópicos y en secciones delgadas pueden ser vistos como glóbulos esféricos u ovals de color amarillo o rojo, ocasionalmente se pueden separar pequeños fragmentos de resinas.

**3.4.6 ESPORAS:** Parece cierto que las cortezas de las plantas de las cuales se formó el carbón fueron propagadas por medio de esporas, algunas grandes (macrosporas) y otras de dimensiones microscópicas (microsporas). Durante el proceso de descomposición el contenido de esporas desaparece pero la cutícula es más resistente y se mantiene y esta puede ser vista en microsecciones. En secciones transversales estas esporas aparecen como discos aplanados que han sido comprimidos durante la consolidación de la matriz, en secciones longitudinales a los planos del lecho del carbón estas son casi circulares.

**3.4.7 MACERALES:** Los anteriores constituyentes por definición son distinguibles a simple vista. El ojo humano no es capaz de distinguir partículas menores de 50 micrones y es sobrentendido que diferencias de menores tamaños pueden ocurrir, estas existen y pueden ser examinadas por microscopio en secciones delgadísimas casi transparentes. Por analogía con los minerales se denominan Macerales y usan la terminación "inita" para distinguirlos de los tipos de rocas. Se estableció que en la vitrinita la estructura de los tejidos casi totalmente ha desaparecido (Collinita) y en algunos casos es visible aún (Tellinita). En la fusinita la estructura está definida claramente; hay muchas formas intermedias entre las dos, Micrinita es un material granular opaco de las características de la Durinita y es probablemente una mezcla de Vitrinita y Fusinita en un estado finamente dividido.

**3.4.8 CONSTITUYENTES INORGANICOS:** Los constituyentes inorgánicos del carbón pueden ser vistos como:

- i) Delgadas líneas de separación de partes del carbón y en depósitos formando líneas de fractura por las cuales la masa de carbón se partirá.
- ii) Nódulos piríticos dorados y lustrosos.
- iii) Piritas diseminadas en forma de escalas resplandecientes.
- iv) Depósitos de carbonatos de calcio y magnesio originados por filtraciones en el carbón, usual-

mente perpendiculares al plano del lecho y de las bandas.

### 3.5 CARACTERIZACION DEL CARBON

El carbón no puede ser formulado químicamente debido a su complejidad y variedad de estructuras de enlaces químicos y a causa de la variación en las cantidades de especies identificables de un depósito de carbón a otro, sumado a la heterogeneidad, el carbón contiene cantidades variables de materia mineral. A causa de esta variedad de propiedades físicas y químicas se hace importante, tanto para los productores como para los consumidores, análisis corrientes de caracterización del carbón.

La utilización del carbón incluye su uso en calderas, hornos, conversión en coke para propósitos químicos y metalúrgicos, gasificación y licuefacción. Por su heterogeneidad no todos los carbones son apropiados para estos propósitos, por esta razón cada carbón debe estar sujeto a pruebas físicas y químicas para determinar su aplicabilidad para el uso requerido.

Las pruebas de carbón estandarizadas han sido desarrolladas por la American Society for Testing and Materials (ASTM) y la International Organization for Standardization (ISO) y los cuerpos creados para la estandarización de cada país. Las pruebas principales a las que se somete al carbón para su caracterización son: Análi-

sis Inmediato (Proximate Analysis) y Análisis Elemental (Ultimate Analysis).

**3.5.1 ANALISIS INMEDIATO:** El término inmediato no debe ser tomado como de carácter aproximado debido a que a las pruebas a las que se somete al carbón son llevadas a cabo de acuerdo a especificaciones rígidas y tolerancias como la norma ASTM D 3172 que incluye la determinación de la humedad total, materia volátil, cenizas y el cálculo del carbón fijo, los resultados de los análisis inmediatos pueden ser usados para establecer el rango del carbón, mostrar la relación de combustibles a no combustibles, proporcionar una base para la comercialización y otros propósitos.

**HUMEDAD:** Distintas formas de humedad pueden ser consideradas presentes en el carbón, estas formas pueden ser definidas como:

- 1) Agua libre o humedad adherida (esencialmente agua superficial).
- 2) Humedad inherente o unida físicamente (humedad sostenida por la presión de vapor u otros procesos físicos).
- 3) Agua unida químicamente (agua de hidratación o agua de combinación).

La ASTM define como humedad total a la pérdida de peso en una atmósfera de aire bajo condiciones rigurosamente controladas de temperatura, tiempo y flujo

de aire. Al menos en principio la humedad total representa una medida de todo el agua no combinada químicamente. Tradicionalmente el tratamiento térmico provee la base usada más comunmente para la separación del agua no unida químicamente, la separación absoluta de humedad absorbida sin pérdida del agua químicamente unida es difícil, especialmente con carbones de bajo rango. La humedad total es determinada por un procedimiento de dos pasos, este proceso involucra el secado por aire para remover la humedad superficial de una muestra gruesa, luego una división y reducción de la muestra y la determinación de la humedad residual en la nueva muestra preparada, cálculos algebraicos nos darán el valor de la humedad total.

**MATERIA VOLATIL:** Se define como los productos gaseosos excluyendo al vapor de agua obtenidos durante las pruebas de humedad, los gases combustibles que estan presentes son: monóxido de carbono, hidrógeno, metano y otros hidrocarburos orgánicos. Los gases no combustibles son: dióxido de carbono, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y algunos cloruros. La materia volátil es una característica determinada empíricamente y no es un componente natural del carbón. Usando el procedimiento standard de la ASTM es usualmente difícil obtener repetibilidad o reproducibilidad de los resultados con muchos de los carbones de bajo rango. Para



superar estos problemas los carbones de bajo rango son mezclados con ciertos carbones bituminosos de bajo contenido de materia volátil. Los resultados de las pruebas de materia volátil son usados para establecer el rango del carbón, indicar el rendimiento de coke en el proceso de carbonización o para establecer las características del quemado del carbón. Para su determinación se calienta un gramo de carbón hasta  $925 \pm 15^{\circ}\text{C}$  en un crisol estándar en ausencia de aire, en algunas antracitas es necesario la adición de 2 a 4 gotas de benceno para prevenir la oxidación, la temperatura debe ser alcanzada antes de 3 minutos de colocada la muestra (ASTM D 3175).

**CENIZAS:** Es la materia mineral no combustible que resulta de una combustión total del carbón bajo condiciones rigidamente controladas de temperatura, tiempo y atmósfera. Los resultados obtenidos por este método (ASTM D 3174) difieren en composición de los constituyentes inorgánicos presentes en el carbón original. La combustión causa la expulsión del agua de las arcillas del sulfato de calcio, del dióxido de carbono de los carbonatos y la conversión de las piritas en óxido férrico, cada una de estas reacciones involucra una pérdida de peso del material original. Se utilizan fórmulas preestablecidas para corregir los valores de cenizas del material original. Los valores obtenidos se usan para hacer cálculos de caracteriza-

ción del carbón en base libre de cenizas, evaluar la eficiencia de los procesos de limpieza del carbón, estimar la cantidad de residuos después de la combustión del carbón. Así mismo, análisis complementarios pueden realizarse a las cenizas como su temperatura de fusión y análisis de composición, pero estos no son indispensables.

**CARBON FIJO:** Es el residuo sólido que queda junto con las cenizas, resultado de la prueba de determinación de la materia volátil. El valor es calculado por diferencia, respecto del 100 % del material probado se restan la humedad, la materia volátil y las cenizas (ASTM D 3172).

**3.5.2 ANALISIS ELEMENTAL:** Este análisis se refiere a los elementos químicos individuales, los cuales están combinados en la compleja estructura molecular del carbón. Como está definido en la norma ASTM D 3176 estos elementos son: Carbono total, Hidrógeno total, Azufre total, Nitrógeno y Oxígeno; las cenizas son incluidas en los análisis elementales como un estimado de la materia mineral orgánica.

**CARBONO:** Este es determinado por combustión catalítica de la muestra en oxígeno para formar dióxido de carbono lo cual puede ser medido. El carbono total incluye a sustancias orgánicas y carbonatos inorgánicos, el carbono orgánico puede ser determinado por

sustracción del carbonato hallado de acuerdo a la norma ASTM D 1756 del carbono total. Para una muestra dada el contenido total de carbono es siempre mayor que el carbón fijo.

**HIDROGENO:** Es también determinado por combustión catalítica de una muestra en oxígeno para formar agua, este agua es absorbida por un desecante y pesado directamente (norma ASTM D 3178). Los resultados de determinación de hidrógeno de esta forma incluye al hidrógeno presente tanto en la humedad de la muestra como en el agua de hidratación, el hidrógeno de la humedad puede ser descontado por estequiometría, los resultados pueden ser calculados en otras bases de acuerdo a formulas dadas.

**AZUFRE:** La determinación del azufre es importante en combustibles especialmente para usos metalúrgicos a causa de la contaminación. El azufre generalmente se presenta en tres formas y la suma de estas es indicada como el azufre total, el azufre se presenta en combinación con el fierro como Pirita  $FeS_2$ , el cual en calentamiento bajo condiciones de oxidación se transforma en óxido de fierro con liberación de dióxido de azufre, como compuestos sulfurados orgánicos y como sulfatos, principalmente sulfato de calcio formando parte de las cenizas. La determinación del azufre se realiza en tres pruebas (norma ASTM D 3177):

- (1) El método Eschka,
- (2) El método de la bomba de

lavado y (3) El método de la combustión a alta temperatura. En el método Eschka la muestra es quemada en una mezcla de óxido de magnesio y carbonato de sodio, el azufre pasa a una forma soluble, esta es lixiviada con agua y precipitada de la solución resultante como sulfato de bario. El precipitado es filtrado, quemado y pesado. En un segundo método de la bomba de lavado el azufre es precipitado como sulfato de bario de una bomba calorimétrica de oxígeno. El tercer método de combustión a alta temperatura la mezcla es quemada en una estufa y los óxidos sulfurosos son colectados y determinados por titulación ácido-base.

**NITROGENO:** Este es determinado por digestión química (Método Kjeldahl-Gunning) norma ASTM D 3179, el nitrógeno total es convertido catalíticamente en amoníaco, este es destilado, absorbido por un ácido y medido en una titulación ácido-base.

**OXIGENO:** El conocimiento de la presencia de oxígeno en el carbón es importante, en la utilización del carbón como combustible el oxígeno es indeseable más que la humedad o las cenizas, un incremento del 1% en el contenido de oxígeno reduce el poder calorífico en casi 2%. La cantidad de oxígeno es determinada por diferencia del carbón, hidrógeno, azufre, nitrógeno y cenizas sobre 100% (norma ASTM D 3176).

**OTROS ELEMENTOS:** No es común pero en determinadas ocasiones se realizan pruebas para determinar cloro, arsénico y fósforo las que son importantes dependiendo del uso que se le dé al carbón.

**3.5.3 PROPIEDADES FISICAS:** El carbón tiene ciertas propiedades físicas, las que varían en mayor o menor grado en cada tipo de carbón. Tales propiedades resultan importantes de conocer para las aplicaciones que se darán al carbón así como su manejo. Entre las principales tenemos:

**PODER CALORIFICO:** Es una de las propiedades más importantes de determinar para su comercialización y mide el calor liberado por la combustión de una masa determinada de carbón. Existen varios métodos propuestos para su medición pero el más comúnmente usado es el método de la bomba calorimétrica adiabática (norma ASTM D 2015). El valor del calor es determinado por la combustión de una muestra de carbón en una bomba de oxígeno midiendo la elevación de temperatura, esta elevación de temperatura es convertida a BTU por libras por comparación algebraica con el poder calorífico del ácido benzoico combustionado en el mismo equipo, se realizan correcciones por el calor generado en el proceso de la ignición de la muestra y el calor de formación de ácido nítrico y ácido sulfúrico.

**INDICE DE LIBRE HINCHAMIENTO:** Es determinado por calentamiento rápido en un crisol (norma ASTM D 720), el rango de los valores del FSI (Free Swelling Index) va de 0 a 9 los resultados pueden ser usados como una medición de las características de compactación del carbón cuando es quemado como combustible. En ciertos carbones una reducción en el valor del FSI por un período de almacenamiento indica una oxidación relativa y posible deterioro del carbón.

**MOLTURABILIDAD:** Para su determinación se utiliza un método relativamente fácil, se pulveriza el carbón y se compara con una serie de carbones estándar (norma ASTM D 409). Una determinada cantidad de carbón entre las mallas 16 y 30 es cargado por cierto tiempo en un molino de bolas, el índice es calculado de la cantidad de finos producidos debajo de la malla 200.

**CALOR ESPECIFICO:** El calor específico es de gran interés para los problemas generales de coquificación. El calor específico del carbón se incrementa con la cantidad de materia volátil y con la disminución de la relación C/H. La relación calor específico y cenizas o humedad es lineal y cualquier combinación puede ser calculada con una fórmula apropiada.

**SOLUBILIDAD:** Los solventes orgánicos son capaces de disolver en parte al carbón, la cantidad depende del solvente y varía de 0.1 % con benceno frío a 47.3 %

con quinolina en ebullición. Una mayor solubilidad se obtiene con un carbón finamente molido en solvente en punto de ebullición o bajo presión. Los principales solventes usados han sido piridina a 118 °C y benceno bajo presión a 275 °C. La solubilidad del carbón en piridina varía con el tipo de carbón de 7.5 a 42% y con benceno bajo presión de 3.5 a 21%. El efecto de otros solventes varía también con el tipo de carbón.

**CONDUCTIVIDAD ELECTRICA:** En los procesos de coquificación eléctrica resulta de especial interés la conductividad o resistencia específica. De las determinaciones de resistencia que se han hecho se tienen valores que varían en un amplio rango y solo pueden ser aceptados con reservas. Estas varían en carbones bituminosos de  $5 \times 10^7$  a  $4 \times 10^6$  ohm/cm por cm<sup>2</sup>, en la fusinita 362 ohm y en los coques 0.004 a 0.007 son valores que completan el rango.

### 3.6 EL CARBON EN EL PERU

#### 3.6.1 DESARROLLO DE LA INDUSTRIA CARBONERA EN EL PERU

El empleo del carbón en el Perú se remonta a la época preincaica en las que fué utilizado con fines metalúrgicos, habiendose encontrado vestigios de carbón en los restos utilizados por los indígenas para la fundición de plomo y plata.

En la época prehispánica y durante la época colonial los combustibles de mayor uso fueron la turba o yareta en formación que se encuentra en las altas planicies interandinas y valles andinos de erosión glacial. Así mismo se emplearon diversos tipos de carbón, especialmente obtenidos a partir de leña y restos vegetales. La primera aplicación industrial del carbón mineral en el Perú data de inicios del siglo XIX en la operación de calderas de vapor en las minas de Cerro de Pasco en los que se inició quemando el carbón de Rancas.

Durante la época republicana y hasta la Primera Guerra Mundial el combustible usado era casi exclusivamente el carbón mineral importado. El carbón producido en el país se consumía íntegramente en las plantas metalúrgicas establecidas en lugares próximos a los yacimientos. Esta situación cambió completamente con el conflicto bélico que hacía prohibitivo en aquella época la importación de carbón así también la imposibilidad de transportar el carbón andino a centros de consumo en la costa por las deficientes vías de comunicación. Esta situación originó que los combustibles residuales de petróleo de producción nacional pasaran a ocupar el primer lugar en el consumo nacional, situación que mantuvo en suspenso el desarrollo de la industria carbonera nacional. En efecto la demanda de carbón en el Perú esta muy poco desa-



rrollada. El Perú es un país que casi no produce ni consume carbón, lo cual se debe a la diferencia de precios, en la década de los sesenta era imposible emprender algún programa de fomento del uso del carbón debido a que esto resultaba más costoso que el petróleo residual, que es el derivado más apropiado para una eventual sustitución.

En el mundo y en los años sesenta el carbón parecía estar llegando al fin de su ciclo histórico, pero la crisis del año 1973 hizo recuperar en gran medida su importante rol entre las fuentes de energía, siendo en la actualidad el precio del carbón casi la tercera parte del correspondiente al petróleo residual. En tanto que en el Perú el desarrollo de la industria del carbón no es perceptible manteniéndose un uso indiscriminado de derivados del petróleo inclusive importando hidrocarburos y carbón coquificable. En el cuadro N° 1 se presenta la producción y el consumo de carbón en la década pasada en miles de toneladas métricas (2).

De los datos es necesario mencionar que del consumo indicado el 98% corresponde a la industria metalúrgica y siderúrgica.

Nuestra producción a 1988 resulta de apenas 150 mil TM anuales (19), esta situación nos obliga, para satisfacer la demanda, importar volúmenes significa-

tivos, sobre todo para la siderurgia lo cual repercute negativamente en nuestra débil economía por efecto de salida de divisas.

Cuadro N° 1:

| PRODUCCION Y CONSUMO DE CARBON EN EL PERU<br>(miles de toneladas métricas) |            |         |
|--|------------|---------|
| AÑO  | PRODUCCION | CONSUMO |
| 1970   | 156        |         |
| 1971   | 11         |         |
| 1972   | 29         |         |
| 1973   | 10         |         |
| 1974   | 9          | 54      |
| 1975   | 18         | 65      |
| 1976   | 32         | 52      |
| 1977   | 29         | 80      |
| 1978   | 117        | 167     |
| 1979   | 134        | 162     |
| 1980   | 145        | 174     |

### 3.6.2 POTENCIAL CARBONIFERO DEL PERU

El Perú de acuerdo a diversas evaluaciones efectuadas posee un potencial carbonífero de unos mil millones de toneladas métricas entre carbón antracítico, bituminoso y lignitos. Este carbón esta ubicado principalmente en los departamentos de Tumbes, La Libertad, Cajamarca, Ancash, Lima, Cerro de Pasco, Junín y Moquegua. Es el carbón antracítico el que predomina (aproximadamente el 75 %). Las reservas de carbón por clase a fines de 1986 se sintetiza en el cuadro N° 2.

Cuadro Nº 2:

| RESERVAS DE CARBON EN EL PERU<br>(En Toneladas Métricas) |            |            |             |             |
|--|------------|------------|-------------|-------------|
| CLASE  | PROBADAS   | PROBABLES  | POSIBLES    | TOTAL       |
| LIGNITO  |            | 1'000,000  | 100'000,000 | 101'000,000 |
| BITUMINOSO   | 2'421,000  | 11'050,000 | 122'100,000 | 135'571,000 |
| ANTRACITA  | 27'184,741 | 63'513,764 | 587'050,000 | 677'748,505 |
| -----  | -----      | -----      | -----       | -----       |
| TOTAL  | 29'605,741 | 75'563,764 | 809'150,000 | 914'319,505 |

Fuente: PROCARBON

Cuadro Nº 3:

| POTENCIAL CARBONIFERO DEL PERU<br>R E S E R V A S |            |            |             |
|---|------------|------------|-------------|
| DEPOSITO  | PROBADAS   | PROBABLES  | POSIBLES    |
| Tumbes  | -          | 1'000,000  | 100'000,000 |
| Piñipata  | -          | -          | 50'000,000  |
| Yanacancha  | -          | -          | 25'000,000  |
| Cupisnique  | -          | -          | 24'000,000  |
| Alto Chicama                                      | 29'222,741 | 34'478,764 | 211'000,000 |
| Santa: La Galgada                                 | 800,000    | -          | 4'000,000   |
| Ancos   | 600,000    | -          | 20'000,000  |
| La Limeña   | 500,000    | -          | 21'000,000  |
| San Carlos  | -          | -          | 2'000,000   |
| Buenaventura                                      | 18,000     | 15,000     | 15'300,000  |
| Tarica  | -          | -          | 27'000,000  |
| Sihuas  | -          | -          | 27'000,000  |
| Conchucos   | -          | -          | 26'000,000  |
| San Marcos  | -          | -          | 25'000,000  |
| Huayanca  | 40,000     | 3'000,000  | 25'000,000  |
| Goyllarisquizga                                   | 1'521,000  | 900,000    | 5'000,000   |
| Pillao  | 12,000     | -          | 2'000,000   |
| Yanahuanca  | 4,000      | 20,000     | 500,000     |
| Quishuarcancha                                    | 20,000     | 15,000     | 2'000,000   |
| Oyon: Saquicocha                                  | -          | -          | 1'800,000   |
| Cochaquillo                                       | -          | -          | 20'250,000  |
| Gazuna  | -          | 26'000,000 | 82'000,000  |
| Parquin   | -          | -          | 4'000,000   |
| Pampahuay   | -          | 10'000,000 | 24'000,000  |
| Jatunhuasi: Célica                                | 703,000    | -          | 30'000,000  |
| Cachi   | 165,000    | 135,000    | 30'000,000  |
| Chongos: Amelia                                   | -          | -          | 1'500,000   |
| Zepelín   | -          | -          | 800,000     |
| Carumas   | -          | -          | 3'000,000   |
| T O T A L   | 29'605,741 | 75'563,764 | 809'150,000 |

Fuente: PROCARBON

Cuadro N° 4:

| UBICACION DE DEPOSITOS CARBONIFEROS EN EL PERU |                     |               |
|--|---------------------|---------------|
| DEPOSITO                                       | UBICACION           | TIPO          |
| Tumbes   | Cmdte.Villar-Tumbes | Lignito       |
| Yanacancha                                     | Cajamarca-Cajamarca | Antracita     |
| Piñipata                                       | Hualgayoc-Cajamarca | Antracita     |
| Cupisnique                                     | Contumazá-Cajamarca | Antracita     |
| Alto Chicama                                   | Otuzco-La Libertad  | Antracita     |
| Santa: La Galgada                              | Pallasca-Ancash     | Antracita     |
| Ancos  | Pallasca-Ancash     | Antracita     |
| La Limeña                                      | Pallasca-Ancash     | Antracita     |
| San Carlos                                     | Pallasca-Ancash     | Semiantracita |
| Buen Amigo                                     | Caraz-Ancash        | Antracita     |
| Tarica   | Sihuas-Ancash       | Antracita     |
| Sihuas   | Sihuas-Ancash       | Antracita     |
| Conchucos                                      | Pallasca-Ancash     | Antracita     |
| San Marcos                                     | Huari-Ancash        | Antracita     |
| Huallanca                                      | Dos de Mayo-Huánuco | Antracita     |
| Obas   | Dos de Mayo-Huánuco | Bituminoso    |
| Margos   | Huánuco-Huánuco     | Bituminoso    |
| Goyllarisquizga                                | D.A.Carrión-Pasco   | Subbituminoso |
| Quispihuarcancha                               | D.A.Carrión-Pasco   | Subbituminoso |
| Pillao   | D.A.Carrión-Pasco   | Subbituminoso |
| Yanahuanca                                     | D.A.Carrión-Pasco   | Semiantracita |
| Alpamarca                                      | D.A.Carrión-Pasco   | Semiantracita |
| Oyón: Pampahuay                                | Cajatambo-Lima      | Bituminoso    |
| Saguicocha                                     | Cajatambo-Lima      | Subbituminoso |
| Gazuna   | Cajatambo-Lima      | Antracita     |
| Cochaquillo                                    | Cajatambo-Lima      | Antracita     |
| Matichacara                                    | Cajatambo-Lima      | Antracita     |
| Atacocha                                       | Cajatambo-Lima      | Antracita     |
| Parquin  | Chancay-Lima        | Antracita     |
| Maray  | Chancay-Lima        | Antracita     |
| Jatunhuasi: Célica                             | Concepción-Junín    | Subbituminoso |
| Cachi  | Huancayo-Junín      | Subbituminoso |
| Chongos: Amelia                                | Huancayo-Junín      | Subbituminoso |
| Altos Zepelín                                  | Huancayo-Junín      | Subbituminoso |
| Murco  | Caylloma-Arequipa   | Bituminoso    |
| Sumbay   | Arequipa-Arequipa   | Bituminoso    |
| Carunmas                                       | M.Nieto-Moquegua    | Semiantracita |
| Pebas  | Loreto-Loreto       | Lignito       |
| Chambara                                       | Loreto-Loreto       | Lignito       |

Fuente: PROCARBON

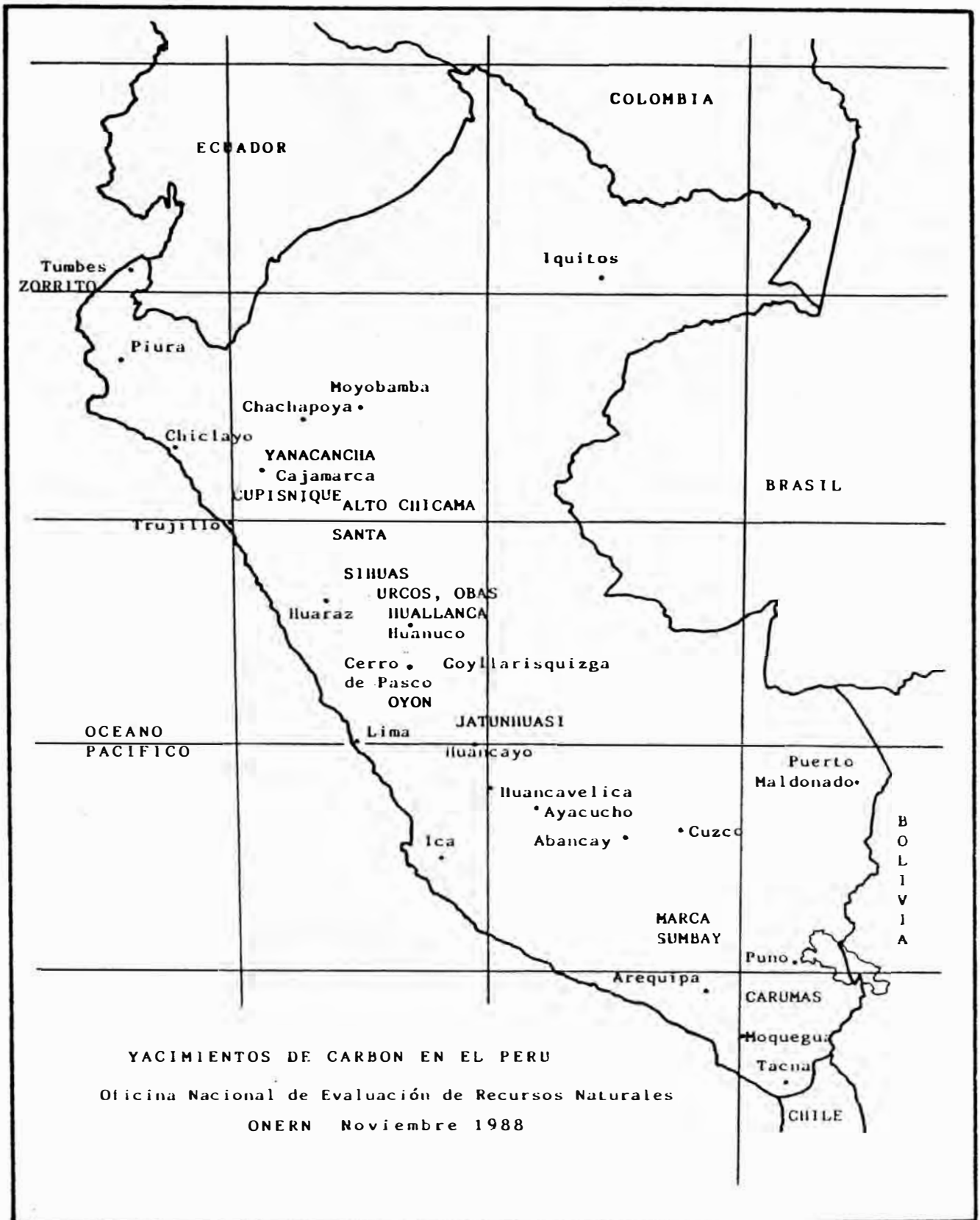


Fig. N° 1 - UBICACION DE YACIMIENTOS DE CARBON EN EL PERU

### 3.6.3 CARACTERISTICAS DEL CARBON PERUANO

La caracterización general de los carbones, como se vió, resulta bastante difícil por la gran variedad de características que se presentan inclusive en carbones del mismo rango. La composición química resulta variable, la materia mineral inorgánica puede alcanzar valores tan altos como el 50% pero un rango entre el 5 y 15 % es más típico. El contenido de humedad puede variar entre el 2 y el 10 %. La materia mineral esta presente en forma de arcillas, pizarras y carbonatos. Se encuentran además materiales extraños en finos sedimentos con el material orgánico, el que se puede eliminar por lavado y además de rocas adyacentes facilmente separables mecanicamente. El azufre asociado al carbón puede ser de dos tipos, el primero de tipo orgánico proveniente de proteínas del material vegetal original, el segundo es azufre inorgánico proveniente de piritas y sulfatos, normalmente el 50 % del azufre es de origen pirítico (1). En el cuadro N°5 se muestran resultados de análisis de algunos carbones peruanos.

### 3.7 UTILIZACION DEL CARBON

El carbón tiene variados usos como la generación de energía (eléctrica), producción de metales primarios (como el acero), producción de cemento, transporte (uti-

lizando combustibles líquidos a partir del carbón). En menor escala es utilizado para preparar electrodos, fibras y como carbón activado. El carbón es utilizado en su forma natural y manufacturado para darle mayor eficiencia o versatilidad en su utilización. Para emplearlos en equipos y plantas donde el petróleo es la fuente de energía se utiliza combustibles líquidos producidos a partir del carbón o también de mezclas de carbón finamente molido con combustibles líquidos, estas formas de utilización están tomando auge debido a la mayor demanda de petróleo y su escasez o su alto precio.

Cuadro N° 5:

| ALGUNOS VALORES DE ANALISIS DE CARBONES PERUANOS |         |         |         |             |
|--|---------|---------|---------|-------------|
| DEPOSITO   | HUMEDAD | MAT.VOL | CENIZAS | CARBON FIJO |
|  | %       |         |         |             |
| Tumbes   | 13.5    | 29.0    | 28.0    | 25.0        |
| Cupisnique                                       | 5.0     | 6.0     | 10.0    | 75.0        |
| Piñipata   | 4.3     | 5.7     | 20.7    | 68.4        |
| Yanacancha                                       | 10.0    | 29.0    | 11.0    | 45.0        |
| Alto Chicama                                     | 8.5     | 2.4     | 20.0    | 70.5        |
| La Galgada                                       | 4.0     | 5.7     | 9.0     | 84.0        |
| La Limeña  | 4.5     | 5.0     | 14.0    | 70.0        |
| San Carlos                                       | 4.5     | 3.5     | 9.5     | 82.5        |
| Buenaventura                                     | 4.5     | 3.5     | 8.5     | 85.0        |
| Tarica-Sihuas                                    | 5.5     | 5.0     | 10.0    | -           |
| Goyllarisquizga                                  | -       | 27.0    | 31.0    | 45.0        |
| Quishuarcancha                                   | -       | 29.3    | 47.8    | 22.8        |
| Pampahuay  | 6.0     | 19.0    | 9.0     | 70.0        |
| Gazuna   | 6.0     | 10.0    | 7.5     | 77.5        |
| Célica   | 8.0     | 35.5    | 12.5    | 47.5        |
| Cachi  | 5.5     | 29.3    | 23.0    | 47.7        |
| Amelia   | -       | 32.1    | 23.9    | 44.5        |
| Zepelín  | -       | 35.4    | 20.4    | 44.4        |
| Carumas  | 4.0     | 23.5    | 4.0     | 62.0        |

Fuente: PROCARBON

Existen varias etapas involucradas en la utilización del carbón. Para la generación de electricidad, vapor o producción de cemento es necesario el pulverizado, combustión, limpieza de los gases de combustión y la recolección y disposición de los materiales de desecho. Para la producción de acero es necesario una preparación del carbón, la coquificación, el secado y tamizado.

### 3.7.1 GENERACION DE VAPOR Y ELECTRICIDAD

El carbón para ser utilizado en plantas de vapor y para generar electricidad es almacenado en "stock piles", en estas mismas rumas es mezclado con otros tipos de carbones para obtener carbones con porcentajes de azufre y capacidad calorífica de acuerdo a los diseños de la planta. El carbón puede ser pulverizado antes de ser quemado para mejorar sus características al quemado. Generalmente son pulverizados en molinos de bolas o en molinos de atricción de discos rotatorios. Este carbón es secado por corrientes de aire caliente o gases calientes de la combustión, el carbón luego es separados de los gases por ciclones. Para la producción de vapor o de electricidad este carbón es quemado para producir energía calorífica para un hervidor que convierte al agua en vapor y este convierte la energía calorífica en energía mecánica mediante una turbina y esta energía mecánica es convertida en energía eléctrica en un generador. El me-



canismo para la producción de vapor involucra los mismos pasos a excepción de que el vapor generado es utilizado directamente en planta.

La producción de electricidad o vapor utiliza principalmente tres tipos de sistemas de combustión: pulverizado, de lecho fijo y de lecho fluidizado. El quemador de carbón pulverizado es el más usado, el sistema de lecho fijo se utiliza generalmente para producción de electricidad y para procesos de producción de vapor. El sistema de combustión de lecho fluidizado se encuentra en etapa de demostración, de este sistema existen los tipos de cámaras de presión y atmosférica.

### 3.7.2 PRODUCCION DE CEMENTO

En la producción de cemento el carbón se utiliza como fuente de calor y las cenizas del carbón combustionado ayuda a la formación del clínker. El cemento es producido por el calcinado de una mezcla de caliza, arcillas y minerales de hierro, el quemado tiene lugar en un horno rotatorio en el cual se produce el clínker, el que luego es pulverizado y mezclado con yeso formando el producto final. El carbón pulverizado es la principal fuente de calor en las más modernas plantas de producción de cemento.

### 3.7.3 PRODUCCION DE ACERO

El carbón para la producción de acero pasa por varias etapas: carbonización, coquificación y finalmente su adición en la producción de acero. La preparación del carbón es importante, es necesario combinar tipos de carbones para que los niveles de cenizas y azufre sean muy bajos, usualmente se utilizan mezclas de carbones bituminosos de bajo y alto contenido de volátiles para asegurar las mejores características en el quemado, esta mezcla de carbones es pulverizada a menos de 0.1 pulgada (un 75 a 80 % debajo de este tamaño), el carbón es alimentado a hornos donde se expone a temperaturas de 1650 a 2190 °F donde es coquificado (destilado en ausencia de aire), los gases y volátiles de este proceso son utilizados para proveer del calor necesario al proceso. El coque producido es enfriado por agua a temperaturas menores a su punto de ignición. El coque, el hierro, la caliza y el aire son combinados en hornos, el aire precalentado en los fondos del horno queman el coque y reducen los gases, necesario para pasar al hierro a estado fluido. De este fluido se separan las escorias y luego se transportan hacia la producción de acero.

### 3.7.4 SUSTITUCION DE PETROLEO Y DERIVADOS POR CARBON

El carbón puede ser utilizado como una fuente de energía alterna para reemplazar diversos combustibles

derivados del petróleo (ver cuadro 6). Este reemplazo puede efectuarse por métodos directos o indirectos (42).

#### 3.7.4.1 USO DIRECTO DEL CARBON

Los métodos directos de empleo de carbón pueden ser alternativas de sustitución de muy rápida implementación y cubren diversas tecnologías como el empleo de briquetas, carbón pulverizado, suspensiones de carbón pulverizado, calderas de lecho fluidizado.

**BRIQUETAS DE CARBON:** Las briquetas de carbón tipo coreano son elaboradas mecánicamente a partir de una mezcla de antracita fina con material arcilloso siendo estandarizada su forma y tamaño. Las estufas correspondientes permiten reemplazar la briqueta quemada por nueva sin que se interrumpa la combustión. Esta última es permanente y su intensidad es controlada por el acceso de aire. La fabricación de las estufas y briquetas es muy sencilla, económica lo que facilita su introducción en el mercado (18).

**SUSPENSIONES DE CARBON PULVERIZADO:** Las mezclas carbón-petróleo son suspensiones de carbón finamente pulverizado en petróleo industrial al que se le añaden aditivos a fin de estabilizar la mezcla

Cuadro N° 6:

| EMPLEO DEL CARBON COMO SUSTITUTO DE COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL PETROLEO(42) |                               |  |                                       |                     |                         |
|---|-------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| COMBUSTIBLE AL QUE REEMPLAZA  | TECNOLOGIA A EMPLEARSE        | MODIFICACIONES EN EQUIPOS CONVENCIONALES | TIPO CARBON A USARSE                  | TIPO DE SUSTITUCION | ESTADO DE LA TECNOLOGIA |
| XEROSINE  | BRIQUETAS                     | SUSTANCIALES SE NECESITAN COCINAS ESP.   | ANTRACITA                             | TOTAL               | COMERCIAL               |
| PETROLEO DIESEL   | MEZCLAS CARBON AGUA DIESEL    | MEDIANAS                                 | BITUMINOSO                            | PARCIAL             |                         |
| PETROLEO INDUSTRIAL NRO. 6<br>PETROLEOS RESIDUALES                          | MEZCLAS CARBON PETROLEO "MCP" | MINIMAS                                  | ANTRACITA BITUMINOSO                  | PARCIAL             | LLEGO A DEMOSTRACION    |
|   | MEZCLAS CARBON AGUA .MCA.     | MEDIANAS                                 | BITUMINOSO LIGNITOS Y SUBSTITUMINOSOS | TOTAL               | DEMOSTRACION            |
|   | MEZCLAS CARBON METANOL AGUA   | MEDIANAS                                 | BITUMINOSO ANTRACITA                  | TOTAL               | EXPERIMENTAL            |
| OTRAS FUENTES DE ENERGIA  | GASIFICACION A BAJA PRESION   |  | ANTRACITA                             |                     |                         |

(55). La factibilidad de la sustitución se basa en que la mezcla puede utilizarse en los mismos equipos e instalaciones con un mínimo de modificaciones o que el precio de ella permita la inversión en nuevos equipos.

En los Estados Unidos principalmente, se encontró que no era atractivo económicamente la sustitución con las mezclas carbón petróleo y que si existía un fuerte incentivo económico para reemplazar el petróleo por carbón; por lo que, se desarrolla las mezclas carbón-agua. Se ha desarrollado tecnología para el empleo de mezclas carbón-agua formulada con carbones bituminoso en calderos industriales.

#### **3.7.4.2 USO INDIRECTO DEL CARBON**

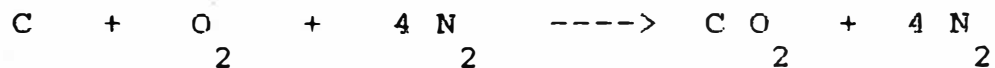
El carbón puede ser convertido en combustibles gaseosos o líquidos y luego combustionados en equipos diseñados para combustibles de estos tipos. Las tecnologías de conversión a gases y líquidos aún no son competitivas con las que implican combustibles líquidos y gaseosos naturales, pero con los precios cada vez más altos de estos están convirtiendo a las tecnologías de conversión en alternativas más viables. Cuatro rutas de conversión son posibles, estas incluyen la pirólisis, la solvatación, la hidrogenación y la producción

de gas de síntesis. La cantidad y tipos de productos obtenidos por cada método dependen de las propiedades del carbón utilizado y de las condiciones del proceso. En la pirólisis el carbón es calentado de alguna manera para ser descompuesto en sólidos, líquidos y gases, a mayores velocidades de calentamiento se obtienen mayores cantidades de líquidos y gases. En la solvatación el carbón es disuelto y con la adición de pequeñas cantidades de hidrógeno puede ser filtrado y convertido esencialmente en un carbón sólido y libre de azufre y cenizas o en un líquido dependiendo del grado de hidrogenación. En las reacciones de hidrogenación el carbón y el hidrógeno son reaccionados directamente, esto es hecho en presencia de catalizadores a temperaturas altas y moderadas y presiones altas para producir líquidos. En la producción de gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno) el carbón es usualmente reaccionado con un agente oxidante, el gas de síntesis producido puede ser usado para elaborar un gas de alto poder calorífico mediante la purificación de este gas sobre un catalizador de níquel.

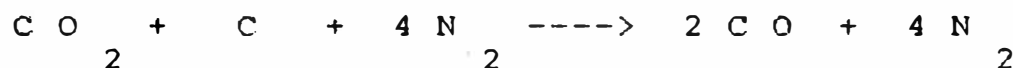
**GASIFICACION:** En el proceso un lecho de carbón o antracita es calentado por la combustión de parte del carbón del lecho con aire, los gases calientes de la combustión son los que elevan la temperatura

del carbón.

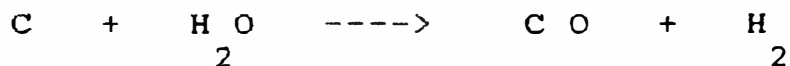
La reacción básica sería:



como el carbón de la parte alta se calienta la reacción inversa comienza a ocurrir:



cuando el valor del CO en el gas comienza a crecer hasta llegar a un valor determinado, el suministro de aire es detenido y el lecho caliente del carbón reacciona con el vapor de acuerdo a la siguiente reacción:



El calor para esta reacción endotérmica es suministrado por el carbón caliente y cuando la temperatura del carbón baja hasta que la velocidad de reacción del vapor y el carbón viene a ser baja, el flujo de vapor es detenido y el de aire comienza, empezando el ciclo nuevamente. En la referencia (38) se trata en mayor amplitud este tema.

**LICUEFACCION:** El objetivo principal de este trabajo es un estudio sobre la producción de combustibles líquidos a partir del carbón por lo que una información bastante detallada sobre procesos de licuefacción del carbón se encuentra en el siguiente capítulo de este trabajo.

**IV**

**LICUEFACCION DEL CARBON**



# L I C U E F A C C I O N     D E L

## C A R B O N

### 4.1 INTRODUCCION

Los incentivos para la producción de combustibles líquidos a partir del carbón son muy grandes. Las reservas mundiales de petróleo, en las actuales tasas de consumo, se estiman que duraran pocas décadas. La producción mundial de petróleo tendrá un punto máximo y luego un declive porque el petróleo es una fuente no renovable de energía. Se estima que el punto de inflexión de la producción mundial de crudo será antes del fin de este siglo (46).

De otro lado las reservas de carbón estarán disponibles por siglos. Por lo tanto es importante desarrollar procesos de conversión del carbón, los cuales proveerían de líquidos esenciales que por el momento solo pueden ser obtenidos del petróleo, líquidos que son requeridos como combustibles para el transporte así como

materia prima para la industria carboquímica. Estas consideraciones están haciendo de la industria de la licuefacción del carbón una de las industrias con futuro para reemplazar al petróleo. Esto no implica un reemplazo inmediato por parte de los productos líquidos del carbón, pero a medida que vaya declinando la producción de petróleo, el carbón irá tomando gradualmente su lugar, mientras sea más atractiva la rentabilidad de este proceso que por el momento es incierto.

Los patrones de sustitución difieren en cada país, en los Estados Unidos existe potenciales incentivos para reemplazar los combustibles de petróleo con combustibles alternativos basados en carbón. En Europa es más costosa la conversión del carbón y usan intensivamente el quemado directo de carbón por lo que el petróleo se utiliza como combustible para el transporte y como materia prima en la industria petroquímica.

En Asia el desarrollo de esta tecnología está liderada por el Japón a causa de su dependencia del petróleo, por intermedio de su Ministerio de Comercio Internacional e Industria que adopta medidas de promoción de substitutos del petróleo, así como de grupos comerciales privados como Mitsui Mining Co. Ltd., Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Sumitomo Metal Industries Ltd.(43).

En América Latina el problema se enfrenta bajo otras consideraciones, Brasil basa sus esfuerzos en reem-

plazar los combustibles derivados del petróleo por alcohol producido a partir de madera y caña de azúcar. PETROBRAS desarrolla planes para la construcción de una planta de gasificación de carbón en la zona sur del país (región productora de carbón en Brasil). Otro país Latinoamericano que muestra interés casual en el desarrollo de combustibles alternativos basados en carbón es Colombia, donde el gobierno ha creado grupos de estudio para formular un programa de reducción de consumo de gasolina en un 20% en algunos años mediante el uso de alcoholes, estudios a cargo de sus Ministerios de Desarrollo, de Agricultura y de Energía y Minas, la empresa estatal ECOPETROL y CARBOCOL (43).

De acuerdo a la estructura física y química del carbón se establece que la mayor parte de los carbones se suavizan y funden a temperaturas sobre los 400 °C. Algunos constituyentes petrográficos vienen a ser más fluidos que otros mientras que el grupo inerte de macerales no se suavizan del todo. Se han intentado muchas veces extraer la mayor cantidad de fracciones líquidas de la descomposición del carbón. Teniendo ellos más alto valor potencial cuanto más alto es el contenido de hidrógeno. Según la figura N° 2 todos los carbones y sus componentes (macerales) están en el final, los derivados del petróleo en el centro mientras que los gases hidrocarburos están primeros (41).

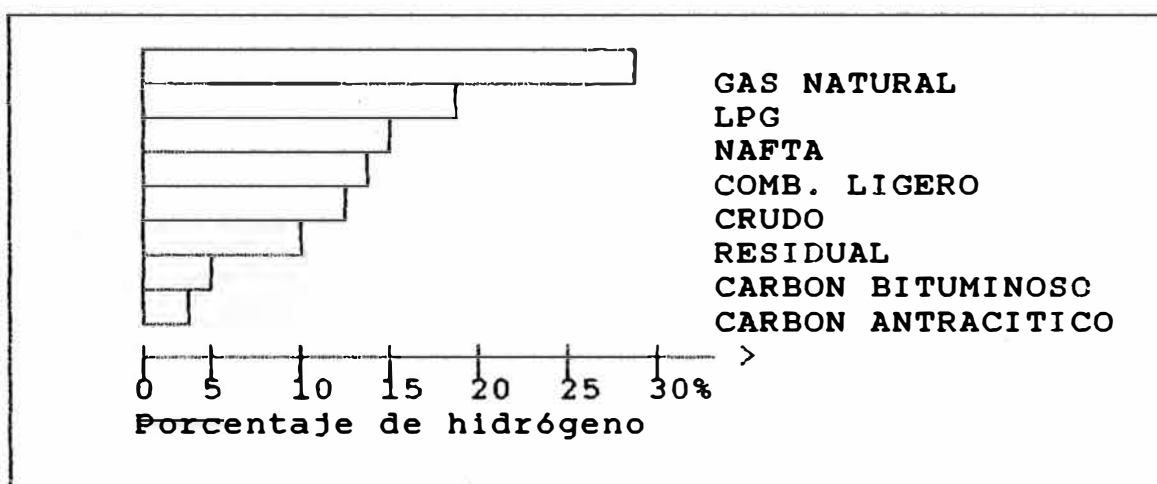


Fig. N° 2 - CONTENIDO DE HIDROGENO EN LOS COMBUSTIBLES

Para convertir el carbón a un líquido, la relación hidrógeno/carbono debe ser cambiada. El hidrógeno requerido puede ser obtenido de la gasificación del carbón, reforma de gas natural o la gasificación del residuo resultante del proceso de licuefacción; por otro lado el hidrógeno puede ser dado también como gas puro o como gas de síntesis o suministrado por un solvente rico en hidrógeno.

#### 4.2 ANTECEDENTES HISTORICOS

La destilación seca de la hulla, en las fábricas de gas de alumbrado y de coque metalúrgico, producen alquitrán, del que se extrae desde hace bastante tiempo cierta cantidad de bencol y otros carburantes, debido a esto se pensó transformar la hulla a combustibles líquidos hidrogenándola a presión. Este trabajo fué realizado por el químico francés Berthelot en 1870, calentando en un tubo cerrado materia carbonosa con una disolución

acuosa saturada de ácido yodhídrico a la temperatura de 275 °C; obtenía así un peso de líquido combustible diez o quince veces superior al peso del mismo líquido obtenido por destilación seca de la misma cantidad de materia carbonosa. Según Berthelot el ácido yodhídrico se disocia por el calor en yodo e hidrógeno y este por el efecto de la presión se combina con el carbono y origina diversos hidrocarburos (36).

Tras largas experiencias el químico alemán Bergius logra realizar el trabajo de Berthelot en forma industrial y obtiene en 1911 "petróleo sintético" por hidrogenación directa del carbón, más tarde Bergius instala en 1924 una planta experimental en Mannheim, Alemania y en 1926 una planta similar a la de Bergius se instala en Londres como la Fuel Research Station para determinar la aplicabilidad del proceso al carbón británico. Por su parte F. Fischer y H. Tropsch reportan la síntesis de hidrocarburos alifáticos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno en 1925. El trabajo se continua desarrollando, comenzando a trabajar en Inglaterra la I.C.I. (Imperial Chemical Industries Ltd.) con la construcción y operación de su primera planta de 15 ton/día de capacidad y eventualmente a capacidad total para conversión de 400 toneladas de carbón bituminoso por día. Esta planta fué operada hasta 1939, cuando al no ser considerada económica fué modificada para tratar creosota en lugar de carbón (9).

Con el desarrollo obtenido en otras áreas que hacían económica la licuefacción del carbón por hidrogenación directa a presión, se forma, en 1931, la International Hydrogenation Patents Co. por un equipo de empresas especialistas (y tenedoras de patentes) en el campo, incluyendo a I.G. Farbenindustrie, I.C.I., Standard Oil Co. (New Jersey, USA) y la Royal Dutch Shell Group. Así para 1939 existen siete plantas de hidrolícuación en operación en Alemania con una capacidad de aproximadamente 1'350,000 toneladas métricas por año de productos líquidos equivalente a una nominal de 27,000 barriles por día de líquidos.

Alemania durante la Segunda Guerra Mundial, se encontró sin mercado para la adquisición de petróleo, elemento esencial en esa época de guerra, lo que hizo que el número de plantas de hidrolícuación en Alemania crezca hasta 18, con una capacidad instalada de más de 4 millones de toneladas métricas por año, con una producción récord de cerca de 3.6 millones, equivalente a una nominal de 70,000 barriles por día.

Paralelamente el empleo de la tecnología de Fischer-Tropsch da lugar a la construcción de la primera planta comercial en 1936. En 1939 existen nueve plantas en Alemania con una capacidad calculada de cerca de 750,000 toneladas métricas de líquidos por año. Entre ellas esta la Rheinische Braunkohlenwerke A.G. que produce hasta 250,000 toneladas métricas por año de combusti-

bles durante la Segunda Guerra Mundial (44).

Acabada la Segunda Guerra Mundial, en 1947 un equipo británico de especialistas fue llevado a Alemania para realizar estudios sobre los costos de producción. Estos concluyeron que la licuefacción del carbón usando la tecnología alemana o el método de Fischer-Tropsch resultaba antieconómico en ese momento.

Sudáfrica no tiene producción de petróleo y era dependiente de Irán en cerca del 90% de sus importaciones de petróleo. Este país enrumba hacia su autosuficiencia en hidrocarburos con la utilización de su abundante carbón de bajo azufre. Su gobierno invirtió en el proyecto SASOL comprando la tecnología a una firma norteamericana, completando su primera planta de licuefacción de carbón en la década del cincuenta (43).

En 1955 empieza a operar la planta SASOL I del tipo Fischer-Tropsch, la que llegado a producir y procesar en exceso 8.5 millones de metros cúbicos standard por día de gas de síntesis. El gobierno ha invertido 600 millones de dólares para promover el desarrollo de dos plantas más, SASOL II y SASOL III, con tecnología propia para una producción de 48,000 toneladas por día cada una.

En estas primeras plantas desarrolladas para la licuefacción del carbón es necesario observar que las eficiencias térmicas de conversión del carbón a combustibles líquidos han estado en el rango del 40 y 50%. Futu-

ras plantas prometen significativas mejoras en la eficiencia térmica.

Francia tiene experiencia, desde 1935, en la operación de plantas de hidrogenación de carbón a nivel semicomercial por parte de la Compagnie Française des Essences Synthétiques, esta planta operaba a 300 atmósferas y tenía una capacidad anual de 15,000 toneladas métricas de carbón.

Dos plantas semicomerciales fueron construidas en Asia, en 1939, ambas fueron subsidiadas por el gobierno japonés. En los Estados Unidos la Union Carbide operó una unidad semicomercial de conversión de carbón en Institute (West Virginia) y el U.S. Bureau of Mines operó una en Louisiana, Montana de 1949 a 1954 (31).

La historia confirma que el carbón puede ser convertido a combustibles líquidos en escala industrial. La interrogante radica ahora si los futuros proyectos pueden ser económicamente competitivos con la alternativa del petróleo. El objetivo de los actuales programas de desarrollo es por lo tanto, la competitividad económica. Un factor que se debe tener en cuenta es la ventaja en el uso de otros coproductos que se obtienen del proceso como son los gases.



### 4.3 PROCESO DE LICUEFACCION

La licuefacción del carbón es una antigua tecnología ya madura y lista para su implementación. Algunas de estas se encuentran disponibles en forma comercial como COED, SRC, H-COAL, CSF, etc..

En todos estos procesos, el procedimiento básico es la producción química de hidrógeno a partir de carbón y agua, seguida por una combinación química de este hidrógeno y carbón adicional. A temperatura y presión adecuada el carbón y el hidrógeno reaccionan resultando un producto líquido que es cercanamente idéntico al crudo de petróleo (54). Muchos de estos crudos sintéticos derivados del carbón son superiores al crudo natural a causa de su bajo contenido de azufre.

Existen otros procesos que siguen otra ruta distinta pero finalmente se llega al mismo producto líquido, el principal y el más antiguo método comercial es el método de Fischer-Tropsch que hace uso de tecnología existente para llevar primero una gasificación y luego sintetizar líquidos. Teniendo a mano una serie de métodos propuestos para un mismo producto, estos son clasificados de acuerdo a la ruta que siguen.

#### CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE LICUEFACCION

Los procesos de licuefacción del carbón puede ser clasificados en cuatro tipos, estos son: Pirólisis, Extracción por solvente, Hidrogenación directa y Licuefac-

ción indirecta.

**4.3.1 PIROLISIS:** Cuando el carbón se calienta en ausencia de aire se producen alquitrán y aceites ligeros, lo que han sido producidos desde hace más de 170 años como subproductos de las operaciones de producción de gas de alumbrado. Estos hidrocarburos así obtenidos son usualmente refinados para obtener compuestos orgánicos puros u otra clase de insumos químicos. Las cantidades de combustibles líquidos, obtenidos de esta manera, siempre han sido pequeñas.

Los procesos de pirólisis ahora en estudio, son dirigidos ha producir mayores cantidades de líquidos y gases, esto puede ser logrado de varias formas, incluyendo el uso de la hidrogenación como parte del proceso de pirólisis.

El proceso de pirólisis involucra un rápido calentamiento del carbón en ausencia de aire (flash pyrolysis) o en presencia de hidrógeno (flash hydro-pyrolysis). Este último proceso produce carbón con mejores propiedades para su uso como combustible, además da producciones relativamente más altas de líquidos y gases. La figura N° 3 muestra el esquema del proceso de pirólisis.

La rapidez con que el carbón es calentado determina la proporción que se volatilizará. A más altas velocidades de calentamiento (1000 °C/seg) hasta el

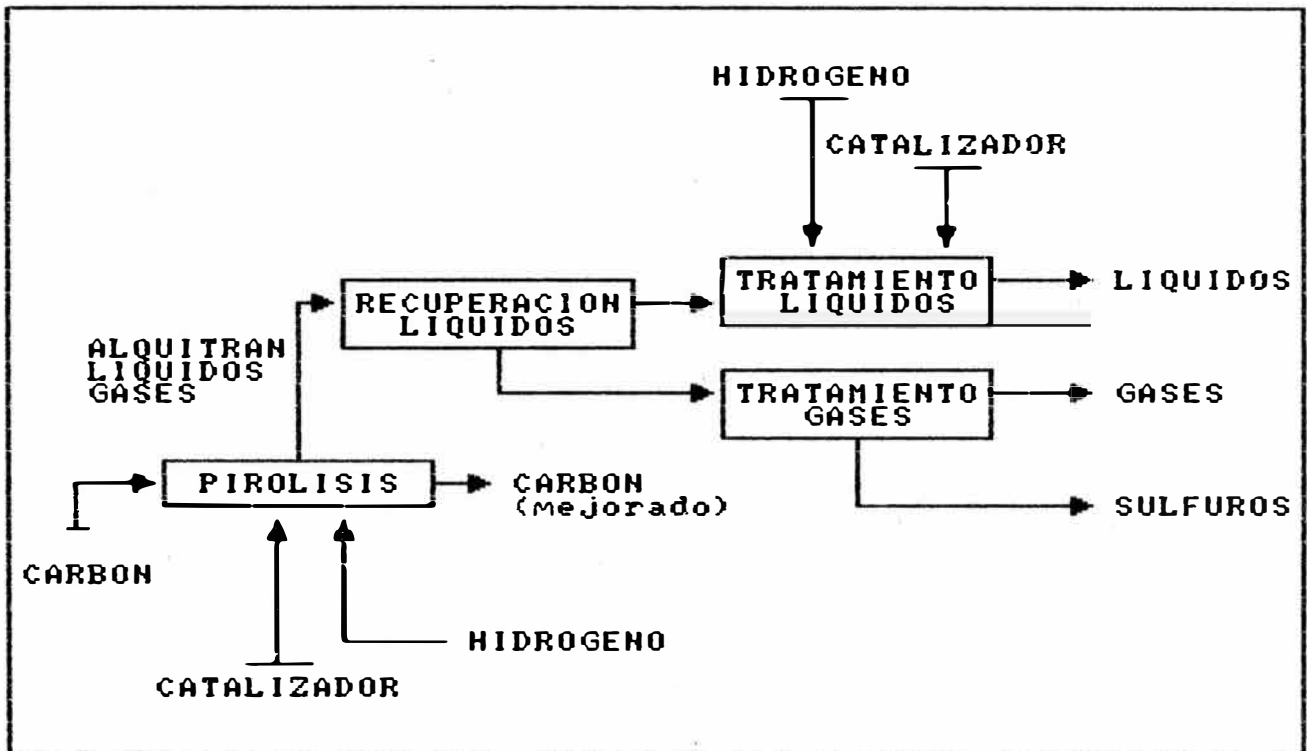


Fig. Nº 3 - PROCESO DE PIROLISIS

70% de carbón puede ser volatilizado.

Producciones típicas de líquidos en procesos como el Flash Pyrolysis son de 0.2 a 0.3 metros cúbicos por tonelada (1 a 1.5 bbl/ton corta), comparado con 0.35 a 0.62 metros cúbicos por tonelada (2 a 3.5 bbl/ton corta) obtenidos por hidropirólisis e hidrolícuefacción (17). El gas producido, tratado para eliminar sulfuros, puede ser usado para producir energía eléctrica, productos líquidos por el método de Fischer-Tropsch, metanol o amoníaco. Entre las tecnologías que usan este método podemos citar a COED y Garret.

**4.3.2 EXTRACCION POR SOLVENTE:** La extracción por solvente del carbón puede ser usado para producir líquidos, en este proceso el carbón es disuelto en un solvente líquido a elevadas temperaturas (900°F) y presiones moderadas (275 psi).

En un tipo de proceso de extracción por solvente, el carbón no disuelto y las cenizas son separados y el solvente se recupera para ser reutilizado. En otro tipo de proceso, el solvente también actúa como donador de hidrógeno para el carbón, bajo condiciones de reacción. Si el hidrógeno se introduce al proceso en algún punto, el solvente donador de hidrógeno puede ser rehidrogenado, quedando apto para transferir más hidrógeno al carbón y continuar en el proceso.

Entre las tecnologías que usan este tipo de proceso tenemos a Consol Synthetic Fuels y Exxon Donor Solvent.

**4.3.3 HIDROGENACION DIRECTA:** En este proceso, la alimentación de carbón es mezclada con un solvente (derivado del mismo proceso en reciclo) para formar una corriente fluida, la que se pone en contacto con una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno. Se producen reacciones químicas a temperaturas y presiones elevadas (sobre 900°F y de 1,500 a 10,000psi). Estas reacciones pueden ser no catalíticas, pseudocatalíticas o catalíticas.

En la conversión no catalítica, no se añaden catalizadores externos, aunque ciertos carbones reaccionan más rápidamente que otros con el hidrógeno, aparentemente a causa de los constituyentes de las cenizas del carbón.

En las conversiones pseudocatalíticas una fracción del producto de la reacción se recicla en la corriente de alimentación para incrementar el contenido de cenizas en el convertidor.

En el proceso catalítico se utiliza un catalizador para acelerar la reacción. Dependiendo de las condiciones de conversión usadas, los productos de la reacción primaria pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente.

Los productos de reacción son separados por "flashing" a bajas presiones. El carbón no convertido y las cenizas se remueven por separaciones sólido-líquido apropiadas como la filtración. Las corrientes de desechos de la hidrolícuofacción así como de todos los procesos de licuefacción de carbón se tratan antes de ser descartadas. Los sulfuros removidos del carbón durante el proceso de conversión pueden ser recuperados. Entre las tecnologías que utilizan este tipo de proceso tenemos: Solvent Refined Coal SRC I (no catalítico), SRC II (pseudocatalítico) y Synthoil y H-Coal (catalíticos).

**4.3.4 LICUEFACCION INDIRECTA:**El proceso Fischer-Tropsch y el proceso Metanol son ejemplos de tecnologías de licuefacción indirecta.

Estos métodos incluyen pasos de gasificación del carbón para producir gas de síntesis, purificación del gas y finalmente la conversión del gas a líquidos en un convertidor catalítico. En la actual tecnología de Fischer-Tropsch estos pasos se operan a presiones moderadas de 20 a 30 atmósferas. Los productos líquidos se separan por fraccionamiento y se puede producir una cantidad apreciable de gas de mediano o alto BTU.

El metano, por la disponibilidad de tecnologías para su obtención a partir del carbón, es una alternativa en la producción de insumos químicos orgánicos (6) así como para ser utilizado como combustible.

#### **4.4 TECNOLOGIAS EXISTENTES**

A continuación se presentan los principales procesos desarrollados para la licuefacción del carbón. Los diagramas de flujo de estos procesos se encuentran en el apéndice de este trabajo.

##### **4.4.1 PROCESO BERGIUS**

El proceso Bergius fue uno de los procesos usados industrialmente durante la segunda guerra mun-

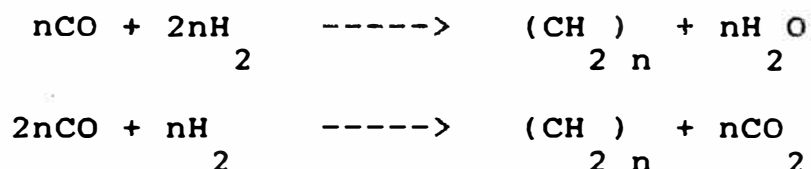
dial. Este método producía cerca del 85% de todo el combustible líquido sintético hecho en Alemania. Esta es una reacción de hidrogasificación, el carbón primero se lleva a un tamaño fino y se mezcla con hidrocarburos líquidos (los cuales han sido producidos en el mismo proceso) y con un catalizador. Esta mezcla se reacciona con hidrógeno (producido de la gasificación del carbón) a 10,000 psi y a 850 °F. Los productos de esta primera reacción se separan en fracciones (ligera, media y de fondos). La fracción media se trata en fase vapor sobre un catalizador y bajo condiciones relativamente moderadas para obtener productos similares al petróleo. La fracción de fondos se filtra, para remover los sólidos (carbón no reaccionado, catalizador y cenizas) y el líquido remanente se usa para mezclarse con la alimentación fresca de carbón que se ingresa al proceso.

Las condiciones extremas de operación en el reactor primario (resultado de la pobre calidad del catalizador disponible) y la gran cantidad de hidrógeno consumido, el cual era caro de producir a partir del carbón con la tecnología existente, hacían que los productos líquidos fueran caros. La eficiencia global del proceso era de cerca de 55%. Actualmente no existen plantas comerciales operando con esta tecnología.

#### 4.4.2 PROCESO FISCHER-TROPSCH

Este fue el otro proceso utilizado en Alemania durante la segunda guerra mundial para producir cantidades comerciales de hidrocarburos líquidos sintéticos. Este proceso trabaja con condiciones menos extremas comparada con el proceso Bergius. La gasificación completa del carbón y su reconstitución en producto líquido dan una eficiencia global de conversión de solo el 38%. Una planta industrial de este proceso ha estado en operación en Sudafrica desde 1955.

En este proceso el carbón inicialmente se gasifica obteniéndose gas de síntesis. La relación de hidrógeno a monóxido de carbono puede ajustarse para obtener diferentes productos finales, así como con el uso de distintos catalizadores. Este proceso básicamente convierte el monóxido de carbono y el hidrógeno a hidrocarburos líquidos. La formación de hidrocarburos puede generalizarse según:



En la planta SASOL en Sudáfrica, el carbón se lleva a un tamaño de 3/8 a 1½ pulgadas y se seca; el carbón seco es convertido en gas a 350-450 psi en un gasificador Lurgi. El gas se enfria para remover el alquitrán y los líquidos. Entonces  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  son



removidos para obtener unicamente gas de síntesis. Una parte de este gas de síntesis se pasa a través de un lecho fijo de catalizador contenido en tubos verticales (síntesis Arge). El calor producido por la reacción catalítica es absorbido por agua que corre alrededor de los tubos. El gas de alimentación tiene una relación  $H_2/CO$  de 2 aproximadamente y las condiciones de operación están entre 430-490°F y 360 psig. La relación de gas de reciclado a alimentación fresca es de 2.4 aproximadamente. Los productos de la síntesis de lecho fijo son cadenas no ramificadas, hidrocarburos de alto punto de ebullición con algunos aceites de mediano punto de ebullición, diesel, LPG y compuestos oxigenados.

La fracción de gas de síntesis que no es llevada a la síntesis Arge se envía a un reactor de lecho fluidizado (síntesis Kellogg). Una porción del flujo de gas del reactor de lecho fluidizado es reformado con vapor para incrementar la relación  $H_2/CO$  a un valor de cerca de 3 y esta es mezclada con el gas de síntesis fresco. En el reactor de lecho fluidizado el catalizador se circula junto con el gas de síntesis. El gas y el catalizador que salen del reactor son separados en ciclones y el catalizador se recicla. Las condiciones de operación son de 600 a 625 °F y 330 psig, la relación de gas de reciclado a alimentación fresca es de 2. Los productos de la síntesis en

lecho fluidizado son principalmente hidrocarburos de bajo punto de ebullición (C1 a C4) y gasolina, con pequeñas cantidades de hidrocarburos de mediano y alto punto de ebullición. Tambien se producen cantidades substanciales de compuestos oxigenados y aromáticos. Se remueve una porción del flujo de gas de los reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado para utilizarlo como gas. La principal diferencia en los productos obtenidos en los procesos Bergius y Fischer-Tropsch es que en los primeros los líquidos son mayormente aromáticos mientras que con el segundo se obtienen parafínicos (con catalizador de cobalto) u oleofínicos (con catalizador de fierro) (33).

En los cuadros 6a y 6b se muestra los productos típicos del proceso de Fischer-Tropsch y en el apéndice A1 se muestra el diagrama de flujo del proceso.

Cuadro N° 6a:

| PRODUCTOS TÍPICOS DEL PROCESO FISCHER-TROPSCH<br>(composición en % en volumen) |                 |              |
|--|-----------------|--------------|
| PRODUCTO   | TIPO DE PROCESO |              |
|  | Lecho Fijo      | Lecho Fluido |
| GAS LICUADO (C3-C4)  | 5.6             | 7.7          |
| PETROL (C5-C11)  | 33.4            | 72.3         |
| ACEITES MEDIANOS (DIESEL)  | 16.6            | 3.4          |
| ACEITES PARAFÍNICOS  | 10.3            | 3.0          |
| PARAFINAS MEDIANAS   | 11.8            | -            |
| PARAFINAS DURAS  | 18.0            | -            |
| ALCOHOLES Y CETONAS  | 4.3             | 12.0         |
| ACIDOS ORGANICOS   | trazas          | 1.0          |

Cuadro N° 6b:

| COMPOSICION DE LOS PRODUCTO LIQUIDOS<br>(composición en % en volumen) |                 |              |
|---|-----------------|--------------|
| PRODUCTO  | TIPO DE PROCESO |              |
|   | Lecho Fijo      | Lecho Fluido |
| PARAFINICOS   | 45 a 55 %       | 13 a 15 %    |
| OLEOFINICOS   | 40 a 50 %       | 60 a 70 %    |
| AROMATICOS  | -               | 5 a 15 %     |
| ALCOHOLES   | 5 %             | 5 a 6 %      |
| CARBONILOS  | trazas          | 5 a 6 %      |

#### 4.4.3 PROCESO COED (Char Oil Energy Development)

Este proceso es basicamente una pirólisis destinada a remover los líquidos disponibles en el carbón antes de que este sea quemado; pero estos líquidos producidos son buenos reemplazantes del crudo de petróleo. Las cantidades de líquidos y de carbón mejorado varían con el tipo de carbón y las variables de proceso que se utilicen, pero en todos los casos el carbón mejorado es el producto principal. Este proceso debe ser considerado como una fuente suplementaria de combustibles líquidos del carbón.

En este proceso se produce crudo sintético por pirólisis, el carbón es reducido a menos de 1/8 de pulgada en tamaño, este se seca y calienta sucesivamente a altas temperaturas en una serie de reactores de lecho fluidizado. En la primera etapa el carbón se

calienta hasta 600 °F por un flujo de gases calientes que lo desvolatilizan. En las etapas siguientes el carbón es sujeto a incrementos de temperatura de 850, 1000 y 1600 °F. La presión de operación varía entre 6 y 10 psig. Algo de carbón se quema en la cuarta etapa para mantener los 1600 °F y proveer gases calientes para la segunda y tercera etapa. Estos gases circulan en contracorriente con los sólidos a través de estas etapas de las cuales la mayor parte de los productos volátiles son colectados. La salida de gas de la primera etapa es enfriada con líquido recirculante, se recupera el crudo y parte del gas se usa en el secado del carbón y parte para enfriar el carbón mejorado. Los productos volátiles en el gas de la segunda etapa pasa a la sección de recuperación de productos. El gas es enfriado directamente con agua para condensar el crudo, este es separado del agua y filtrado para remover los arrastres de carbón. El gas separado en la sección de recuperación de crudo es purificado para remover  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , y es entonces reformado para producir hidrógeno. El crudo sintético esta sobre los 4 grados API. El tratamiento con hidrógeno a 750 °F y 1500 a 3000 psig remueve sulfuros, nitrógeno y oxígeno produciendo un crudo sintético de 25 grados API.

Después de remover los gases ácidos, el gas de pirólisis tendrá una composición típica de 50% de  $\text{H}_2$ ,

32% de CO, 10% de CH<sub>4</sub> y 8% de otros gases, la parte de gas no requerida para producir hidrógeno podría ser convertida por metanación a gas de alto BTU.

El cuadro N° 7 muestra la producción típica del proceso COED y en el apéndice A2 se muestra su diagrama de flujo.

Cuadro N° 7:

| PRODUCCION TIPICA DEL PROCESO COED |   |                             |
|------------------------------------|---|-----------------------------|
| PRODUCTO                           | PRODUCCION NETA<br>(por ton. de carbón) | % EN PESO DE<br>CARBON SECO |
| CARBON MEJORADO                    | 117 lbs                                 | 59.1                        |
| CRUDO                              | 1.04 bbl                                | 19.6                        |
| LIQUIDO                            | 7.1 gal                                 | 5.5                         |
| GAS                                | 8133 scf                                | 15.8                        |
| TOTAL                              |   | 100.0                       |

#### 4.4.4 PROCESO GARRET DE PIROLISIS DE CARBON

En este proceso el carbón es molido, secado y acarreado por gases de reciclaje que lo conduce a un lecho carbonizador (reactor de pirólisis). Este es calentado por carbón reciclado del calentador de carbón. La temperatura del carbón se mantiene sobre los 1100 °F. Los fluidos gaseosos del reactor pasan a través de ciclones para separar el carbón del gas. Una parte de este es enfriado y sacado como producto sólido (carbón tratado). El carbón remanente es ali-

mentado al calentador (reactor) donde una porción se quema con aire para recalentar el resto a una temperatura de 1400 °F, el carbón es reciclado al reactor de pirólisis. La corriente gaseosa se enfría y trata para remover alquitrán, una parte de esta corriente se usa para acarrear el carbón fresco y reciclar el carbón tratado al reactor de pirólisis. Después de remover los gases ácidos, se toma una porción como producto gaseoso, el gas remanente se usa en la producción de hidrógeno, el cual es utilizado para el hidrotreamiento del alquitrán obtenido de la pirólisis y para obtener crudo sintético.

El cuadro N° 8 muestra la producción típica de este proceso y en el apéndice A3 se muestra su diagrama de flujo.

Cuadro N° 8:

| PRODUCTOS TIPICOS DE LA PIROLISIS GARRET |           |  |
|--|-----------|--|
| PRODUCTO                                 | % EN PESO | CARACTERISTICAS                        |
| CARBON TRATADO                           | 56.7      | 12,100 BTU/lb                          |
| CRUDO                                    | 35.0      | 80% C, 7% H, 1.5% N,<br>10% O y 1.5% S |
| GAS                                      | 6.6       | 700 BTU/scf                            |
| AGUA                                     | 1.7       |  |
| TOTAL                                    | 100.0     |  |

#### 4.4.5 PROCESO H-COAL

Este proceso ha sido desarrollado por la Hydrocarbon Research, Inc. y representa una modificación de su proceso H-Oil de hidrogenación catalítica.

En este proceso el carbón se seca, pulveriza (sin retenido en la malla 40) y se fluidiza con el crudo obtenido en el mismo proceso. El fluido, mezclado con hidrógeno, es precalentado y alimentado a un reactor de lecho ebullente conteniendo catalizador de Molibdeno-Cobalto. El carbón es hidrogenado y convertido a productos líquidos y gaseosos. Las condiciones del reactor son de 850 °F y 2700 psig. La actividad constante del catalizador se obtiene por adición y retiro continuo del catalizador. La corriente fluida de carbón no convertida y los productos líquidos se derivan del reactor a un tambor de Flashing a presión atmosférica. Los vapores del tambor de Flashing van a una torre de destilación atmosférica, los productos de fondo son procesados en una torre de vacío. Los vapores de hidrocarburos ligeros en el gas que sale del reactor son removidos en gas de recicló. Se remueve amoníaco y sulfuro de hidrógeno y el gas se recicla al reactor. Parte del producto pesado del destilado de la columna de destilación al vacío y de los fondos de la columna de destilación atmosférica se reciclan para fluidizar la alimentación del proceso.

El cuadro N° 9 muestra la producción típica de este proceso y en el apéndice A4 se muestra su diagrama de flujo.

Cuadro N° 9:

| PRODUCTOS TÍPICOS DEL PROCESO H-COAL |          |                |
|--------------------------------------|----------|----------------|
| CORTE                                | % EN VOL | DENSIDAD (API) |
| hasta 400 °F                         | 42.18    | 44.6           |
| 400 - 650 °F                         | 41.51    | 17.3           |
| 650 - 975 °F                         | 16.31    | 5.0            |

#### 4.4.6 PROCESO DE COMBUSTIBLE SINTETICO CONSOL

Desarrollado por Consolidation Coal Co., el proceso CONSOL puede producir hidrocarburos líquidos del carbón por solvatación e hidrogenación catalítica. El carbón se muele (hasta no ser retenido en la malla 14), seca y precalienta en un lecho fluido hasta 450 °F. En este momento se fluidiza con un solvente donador de hidrógeno (derivado del mismo proceso) y bombea a 150 psig a través de hornos tubulares donde se calienta a la temperatura de extracción de 765 °F. La extracción ocurre principalmente en un recipiente agitado. Los vapores producidos en esta etapa son enviados a la sección fraccionadora. El carbón no reaccionado y los líquidos producidos se separan en hidrociclones. La fracción líquida se pasa a la sección de fraccionamiento y los sólidos son enviados a la



sección de carbonización a baja temperatura. En la unidad de recuperación de solvente, se recicla este al sistema de fluidización de la alimentación.

El crudo producido y destilado se toma de los topes en la sección de fraccionamiento. Los fondos, junto con los alquitranes de la unidad de carbonización se tratan con hidrógeno en un reactor catalítico operado a 800 °F y 3000 psi. Este paso convierte a los líquidos pesados en solvente y nafta. El hidrógeno para esta operación se produce por oxidación parcial del carbón en la unidad de carbonización. Las corrientes gaseosas de las operaciones de carbonización e hidrotratamiento son tratadas para remover  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  e hidrocarburos líquidos ligeros.

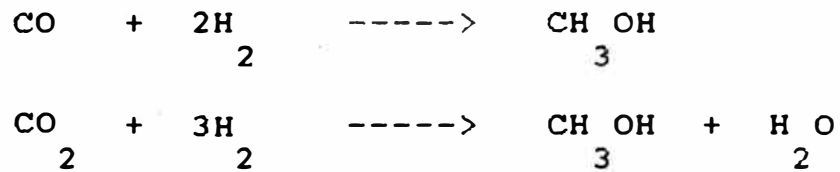
El cuadro N° 10 muestra la producción típica del proceso CONSOL y en el apéndice A5 se muestra su diagrama de flujo.

Cuadro N° 10:

| PRODUCCION TIPICA DEL PROCESO CONSOL |                                    |                      |
|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| PRODUCTO                             | PRODUCCION<br>(por ton. de carbón) | CARACTERISTICAS      |
| GAS                                  | 3424 scf                           | HHV 993 BTU/scf      |
| NAFTA                                | 0.52 bbl                           | 58 °API, 0.056% S    |
| COMBUSTIBLE<br>SINTETICO             | 1.52 bbl                           | 5.2 millones BTU/bbl |
| AMONIACO                             | 11.0 lb                            | 10.3 °API, 0.125% S  |
| SULFUROS                             | 71.0 lb                            | 6.3 millones BTU/bbl |
| CENIZAS                              | 213.6 lb                           |                      |

#### 4.4.7 PROCESO DE SINTESIS DE METANOL

El gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) es convertido a metanol en un convertidor catalítico. Las dos reacciones químicas generalizadas para la formación del metanol son:



El gas de síntesis puede ser producido por cualquiera de los numerosos procesos existentes capaces de producir gases combustibles de mediano BTU. La composición del gas dependerá bastante de factores de operación tales como: temperatura, presión, exceso de vapor, etc.. Para la síntesis del metanol, es indeseable la presencia de metano en el gas de síntesis. Un gasificador operado a alta presión (1000 a 1500 psi) y a altas temperaturas (2200 a 2700 °F) producirá el más conveniente gas de síntesis.

El gas producido en el gasificador es pasado a través de una trampa agua-gas y es purificado para obtener un gas de síntesis en la composición correcta. Los catalizadores empleados en la síntesis del metanol son vulnerables al envenenamiento por sulfuros por lo que su remoción es esencial. El metanol es producido en un proceso operado a altas presiones (sobre 4500 psi), presiones intermedias (2000-2500 psi) o bajas presiones (750-1500 psi). Los procesos a

altas presiones usan catalizadores de óxido de Zinc-Cromo, los procesos a presión intermedia y baja utilizan catalizadores altamente activos de Cobre-Zinc-Cromo. El gas de síntesis comprimido se combina con gas de recicló y se pasa a través del convertidor catalítico de metanol, el cual opera a cerca de 500 °F.

El metanol crudo del convertidor se condensa y separa del gas de recicló (no reaccionado). Se purga el gas disuelto y algo del gas de recicló a alta presión para controlar la concentración de inertes. El metanol crudo se purifica por destilación para remover componentes tales como el éter dimetílico, formato de metilo, alcoholes superiores y agua.

Productos Típicos: El metanol crudo contiene cerca de 30 compuestos que tienen puntos de ebullición normal de 23.7 hasta 174 °C, el metanol típico de grado químico tiene una pureza de 99.85%, en grado combustible contendrá probablemente cerca de 2% de impurezas tales como agua, etanol o alcoholes superiores, este material tendrá un HHV de cerca de 10,000 BTU/lb.

En el apéndice A6 se muestra el diagrama de flujo del proceso de síntesis del metanol.

#### 4.4.8 PROCESO SRC (Solvent Refined Coal)

El proceso SRC produce un material de bajo contenido de azufre y libre de cenizas. Este material

puede ser obtenido tanto en forma sólida como líquida. El carbón se muele (debajo de la malla 200), seca y mezcla con solventes derivados del proceso. La mezcla fluida junto con hidrógeno se calienta a 815°F y se lleva a 1000 psi lo que causa una completa solvatación de la materia orgánica.

El hidrógeno requerido varía de 15,000 a 80,000 scf/ton de carbón. El gas de la disolución se separa en un recipiente de Flashing de alta presión que opera a 995 psia y 625 °F. Los líquidos y sólidos de la operación de Flashing van a un filtro rotatorio donde el carbón sólido no disuelto es removido. El filtrado se envía a una columna de destilación de vacío. La fracción de tope constituye el producto crudo ligero, parte de este será reciclado como solvente. La fracción de fondos es un líquido caliente con un punto de solidificación de unos 300 °F (carbón refinado por solvatación) que tiene un HHV de unos 16,000 BTU/lb.. El gas del tanque de Flashing a alta presión se trata para eliminar los gases ácidos antes de reciclar al solvente. En este proceso se remueve todo el azufre pirítico y cerca del 60% de azufre orgánico presentes en el carbón. Los sólidos del sistema de filtración se secan para recuperar el solvente y los sólidos secos, conteniendo sobre 35-55% en peso de carbón no disuelto y de 5 a 8% de azufre, son combustionados en un quemador fluidizado para generar vapor. Los gases

que contienen  $SO_2$  reaccionan con el  $H_2S$  del sistema de tratamiento en una planta tipo Claus para producir azufre. Los productos líquidos pueden ser tratados en caliente o enfriado a menos de 300 °F para solidificarlos y utilizarlos como combustible sólido limpio (bajo en azufre).

En los cuadros 11a y 11b se muestran la producción típica de este proceso y en el apéndice A7 se muestra su diagrama de flujo.

Cuadro N° 11a:

| PRODUCCION TIPICA<br>(Análisis Elemental) |           |          |
|---|-----------|----------|
|   | % EN PESO |          |
|   | CARBON    | PRODUCTO |
| CARBON                                    | 70.7      | 88.2     |
| HIDROGENO                                 | 4.7       | 5.2      |
| NITROGENO                                 | 1.1       | 1.5      |
| AZUFRE                                    | 3.4       | 1.2      |
| OXIGENO                                   | 10.3      | 3.4      |
| CENIZAS                                   | 7.1       | 0.5      |
| HUMEDAD                                   | 2.7       | -        |
| TOTAL                                     | 100.0     | 100.0    |

Este proceso, llamado también SRC I, se destina principalmente a obtener combustibles sólidos por las tradicionales características de transporte y manipulación de este tipo de combustible. Actualmente se desarrolla la variante que mantiene el combustible en forma líquida para su uso en ese estado, este último

proceso se ha denominado SRC II.

Cuadro N° 11b:

| PRODUCCION TIPICA<br>(Análisis Global) |           |          |
|--|-----------|----------|
|  | % EN PESO |          |
|  | CARBON    | PRODUCTO |
| MATERIA VOLATIL                        | 38.7      | 36.5     |
| CARBON FIJO                            | 51.5      | 63.0     |
| CENIZAS                                | 7.1       | 0.5      |
| HUMEDAD                                | 2.7       | -        |
| TOTAL                                  | 100.0     | 100.0    |
| HHV (Btu/lb)                           | 12,821    | 15,768   |

#### 4.4.9 PROCESO SYNTHOIL

El proceso Synthoil, desarrollado por el U.S. Bureau of Mines, se usa para convertir al carbón en un combustible líquido. El carbón se muele, seca y fluidiza con una porción del líquido producido en el mismo proceso y que es reciclado. La alimentación fluidizada es ingresada a un reactor catalítico de lecho fijo con hidrógeno fluyendo turbulentamente. El efecto combinado de la turbulencia, la presencia de hidrógeno y del catalizador licúan y desulfurizan al carbón. Se emplea un catalizador comercial, molibdato de cobalto en alumina-silica activada. Las condiciones de operación son: 850 °F y 2000 a 14000 psig. El movimiento violento del carbón fluidizado con el

líquido de reciclaje previenen la obstrucción del lecho empacado debido a la consistencia plástica viscosa del fluido, antes de convertirse en líquido propiamente dicho, esto también incrementa la transferencia de masa de hidrógeno dentro del fluido y mantiene la superficie del catalizador limpia por la atricción controlada. El tiempo de residencia del fluido dentro del reactor es de menos de 14 minutos y la caída de presión en este es de 150 psi.

Cuadro N° 12:

| RESULTADOS TÍPICOS DEL PROCESO SYNTHOIL          |            |
|--|------------|
| <b>CONDICIONES DE LA ALIMENTACION</b>            |            |
| CARBON: 140 lb/hr/pie cúbico de reactor          |            |
| ALIMENTACION: 45% carbón, 55% producto reciclado |            |
| ALIMENTACION DE HIDROGENO: 125 scf/hr            |            |
| PRESION: 4000 psig                               |            |
| TEMPERATURA: 450 °F                              |            |
| <b>PRODUCTOS</b>                                 |            |
| RENDIMIENTO: 3.0 bbl de crudo/ton. de carbón     |            |
| CRUDO (soluble en pentano): 79.5% en peso        |            |
| ASFALTENICOS: 17.4% en peso                      |            |
| ORGANICOS (insolubles en benceno): 2.1% en peso  |            |
| CENIZAS: 1.0% en peso                            |            |
| VISCOSIDAD: 21.3 SSF (a 180 °F)                  |            |
| VALOR CALORIFICO: 17000 BTU/lb                   |            |
| ANALISIS ELEMENTAL:                              | 89.9% de C |
| (% en peso libre de cenizas)                     | 9.2% de H  |
|  | 0.19% de N |

Los productos pasan a través de un receptor de alta presión donde el gas es separado y reciclado después de que se le retire el H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>. Al producto líquido (con residuos sólidos aún) se le reduce la presión haciéndolo pasar a un receptor de baja pre-

sión. El líquido se centrifuga para eliminar las cenizas y residuos de carbón. Parte del líquido centrifugado se recicla a la alimentación del proceso y el resto constituye el producto final.

El cuadro N° 12 muestra los resultados típicos obtenidos en este proceso y en el apéndice A8 se muestra su diagrama de flujo.

#### 4.4.10 PROCESO TOSCOAL

Este es un proceso del tipo de pirólisis donde el calor requerido es suministrado por esferas cerámicas calientes. El carbón se muele, seca y precalienta por medio de un flujo de gases calientes. El carbón precalentado se transfiere a un tambor rotatorio para la pirólisis. Este se calienta a temperatura de carbonización por contacto con esferas cerámicas calientes. Las bolas cerámicas son separadas del carbón y conducidas a un calentador para su reutilización posterior en este mismo trabajo. El carbón mejorado producido es cerca del 50% del peso del carbón bruto alimentado y tiene cerca del 80% del contenido calorífico del carbón alimentado. Los vapores de la pirólisis se enfrían para condensar los hidrocarburos líquidos y el agua de los productos gaseosos. Los productos líquidos son fraccionados en combustibles gaseosos, nafta y residuos. El gas es usado como



combustible en el calentador de las bolas cerámicas.

El cuadro N° 13 muestra los productos típicos obtenidos en este proceso y en el apéndice A9 se muestra su diagrama de flujo.

Cuadro N° 13:

| PRODUCTOS TÍPICOS DEL PROCESO TOSCOAL |                        |        |   |
|---------------------------------------|------------------------|--------|---|
| PRODUCTO                              | PRODUCCION/TON. CARBON |        | CARACTERISTICAS   |
|                                       | 970 °F                 | 800 °F |   |
| GAS (scf)                             | 1625                   | 438    | HHV 600 BTU/scf<br>(incluye CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S) |
| CRUDO (bbl)                           | 0.52                   | 0.25   | HHV 16,000 BTU/lb<br>6 a 13 grados API                          |
| CARBON (lb)                           | 970                    | 1100   | 13,000 BTU/lb<br>16-25% de volát.                               |

#### 4.4.11 PROCESO EXXON DONOR SOLVENT

El proceso Exxon Donor Solvent es similar a la tecnología SRC en que también se adiciona hidrógeno al carbón sólido, la diferencia radica en la forma como el hidrógeno es inyectado al sistema. En el proceso EDS el carbón se licúa en un reactor no catalítico a temperaturas de 800 a 880 °F y bajo presiones en el rango de 1500 a 2000 psi. El hidrógeno requerido para la reacción se suministra en forma gaseosa y por la transferencia de un solvente donador de este elemento. El solvente donador es un vapor generado internamente, el cual se produce de carbón li-

cuado y enriquecido con hidrógeno en un reactor catalítico separado, antes de ser mezclado con el carbón necesario para la conversión. Este proceso produce líquidos adecuados para la combinación con gasolinas para motor, combustible de bajo contenido de azufre y de otros usos. La cantidad de líquido producido con el proceso EDS varía en el rango de 2 a 3 barriles por tonelada de carbón.

#### 4.5 AVANCES EN ESTUDIOS DE CINETICA DE PROCESOS DE LICUEFACCION

La licuefacción del carbón es un proceso complejo que espera una mejor explicación de sus mecanismos físicos y químicos para el desarrollo de un proceso económicamente viable. Este proceso presenta una serie de situaciones que hacen complejo su modelamiento, como son la variedad de carbones que se presentan con distintas composiciones aún tratándose de carbones de la misma clasificación e inclusive de un mismo origen, la gran variedad de compuestos orgánicos que forman la estructura molecular del carbón, así como de los productos que se obtienen. Actualmente se están estudiando y probando mecanismos que explican el proceso así como se proponen modelos cinéticos que permitan un mejor aprovechamiento del proceso.

#### 4.5.1 MECANISMOS DE REACCION EN PROCESOS DE LICUEFACCION

Aunque son frecuentes las referencias a una licuefacción catalítica, la fragmentación inicial de la matriz orgánica del carbón no puede ser acelerada por la adición de ningún sólido, debido a que el catalizador requiere un contacto íntimo y este no es posible hasta que se haya producido la fragmentación inicial. Esto evidencia la existencia inicial de una fragmentación pirolítica, es decir debida exclusivamente a la acción de la temperatura (22). R.C. Neavel en 1976 midió la cinética de la conversión de las partículas de carbón a gases y productos líquidos solubles en benceno y piridina a 400°C (evitando cuidadosamente la confusión con el tiempo de calentamiento). Obtuvo datos precisos para tiempos de reacción cortos, del orden de segundos. Los resultados mostraron que cerca del 10% del carbón se convertía en gases y líquidos solubles en benceno en cerca de 20 segundos, y un 90% era convertido en gases y líquidos solubles en piridina en unos dos minutos. Un examen microscópico de los sólidos en las primeras etapas de desintegración demostraban la naturaleza física de la fragmentación inicial, los productos gaseosos de pirólisis se forman a los segundos expandiendo las partículas suavizadas del carbón, disolviéndose también material orgánico. Además, la velocidad inicial de la

conversión del carbón es independiente de la presencia de cualquier solvente donador de hidrógeno. Entonces la fragmentación pirolítica inicial no es acelerada ni por la adición de catalizadores, ni por la presencia de hidrógeno. Sin embargo la presencia de un solvente donador de hidrógeno en momentos posteriores a la etapa inicial eleva los rendimientos de producción de líquidos. Con solventes no donadores de hidrógeno, como el naftaleno, el rendimiento pasa por un máximo y luego decae. Este comportamiento se atribuye a la formación de productos como el coque y productos altamente resistentes a posteriores conversiones.

Las partículas de carbón cuando están en contacto con un solvente que es buen donador de hidrógeno se desintegran rápidamente para producir líquidos. Este proceso es altamente sensible a la temperatura. Para lograr una apreciable velocidad de disolución es esencial llevar el contacto del carbón con el solvente donador en un sistema de mezcla perfecta. La reacción de descomposición del carbón bajo la acción del hidrógeno está íntimamente relacionada a la compleja estructura molecular del carbón. En 1962, P. H. Given propuso una primera estructura molecular, estableciendo que el carbón estaba formado de un núcleo de compuestos aromáticos rodeado de compuestos del tipo alifático.

De estudios cinéticos realizados por G. P. Courran, R. T. Struck y otros, en 1967 se concluía que la licuefacción se debía a la falla en una red de enlaces debida a una diferencia en las energías entre dos enlaces diferentes en las moléculas que forman el carbón, lo que produce múltiples niveles de reactividad en la estructura.

Se atribuye un importante rol en la disolución del carbón a la falla en los enlaces etéricos. Aunque la naturaleza exacta de estos enlaces es aún incierta, el carbón puede ser considerado como una molécula gigante con agrupaciones de compuestos aromáticos en los cuales los átomos son mantenidos por fuertes enlaces químicos e interconectados por enlaces con distintos niveles de fuerza de unión. Este panorama molecular del carbón ayuda a explicar el mecanismo químico involucrado en su disolución y subsecuente descomposición por el hidrógeno.

Courran y sus colaboradores propusieron un mecanismo de radicales libres, ellos asumían que la etapa determinante de la cinética era la ruptura de los enlaces que interconectaban las agrupaciones moleculares. Seguidamente los radicales formados por esta ruptura de enlaces se estabilizaban por el hidrógeno. Este hidrógeno podría provenir de:

- i) Algunas partes hidroaromáticas del mismo carbón.
- ii) Compuestos donadores de hidrógeno en el solvente

o en los productos líquidos derivados del mismo proceso.

iii) Una fase gaseosa rica en hidrógeno que forme parte del sistema.

En 1976, R. C. Neavel confirma este mecanismo de radicales libres y observa que el mecanismo de autohidrogenación, donde el hidrógeno requerido para la estabilización es sustraído de la misma molécula del carbón, puede licuar hasta un 30% del carbón. Con el progreso de la reacción, se encontró que se incrementaba la velocidad de consumo de hidrógeno y este era usado principalmente para producir moléculas pequeñas de otras más grandes, antes que hidrogenar las moléculas pequeñas ya formadas.

Investigaciones posteriores encontraron reacciones de disolución en la etapa inicial muy rápidas y confirmaban una etapa posterior con aumento en la fijación de hidrógeno.

La hidrogenación catalítica tiene lugar en el reactor de licuefacción en presencia del solvente donador de hidrógeno en exceso, tal como la tetralina (1,2,3,4 tetra hidronaftaleno) o hidrocarburos similares que jueguen el rol de aportadores de hidrógeno. Ellos entregan hidrógeno a la desintegrada matriz de la macromolécula de carbón, retornando a la superficie del catalizador donde ellos reaccionan con hidró-

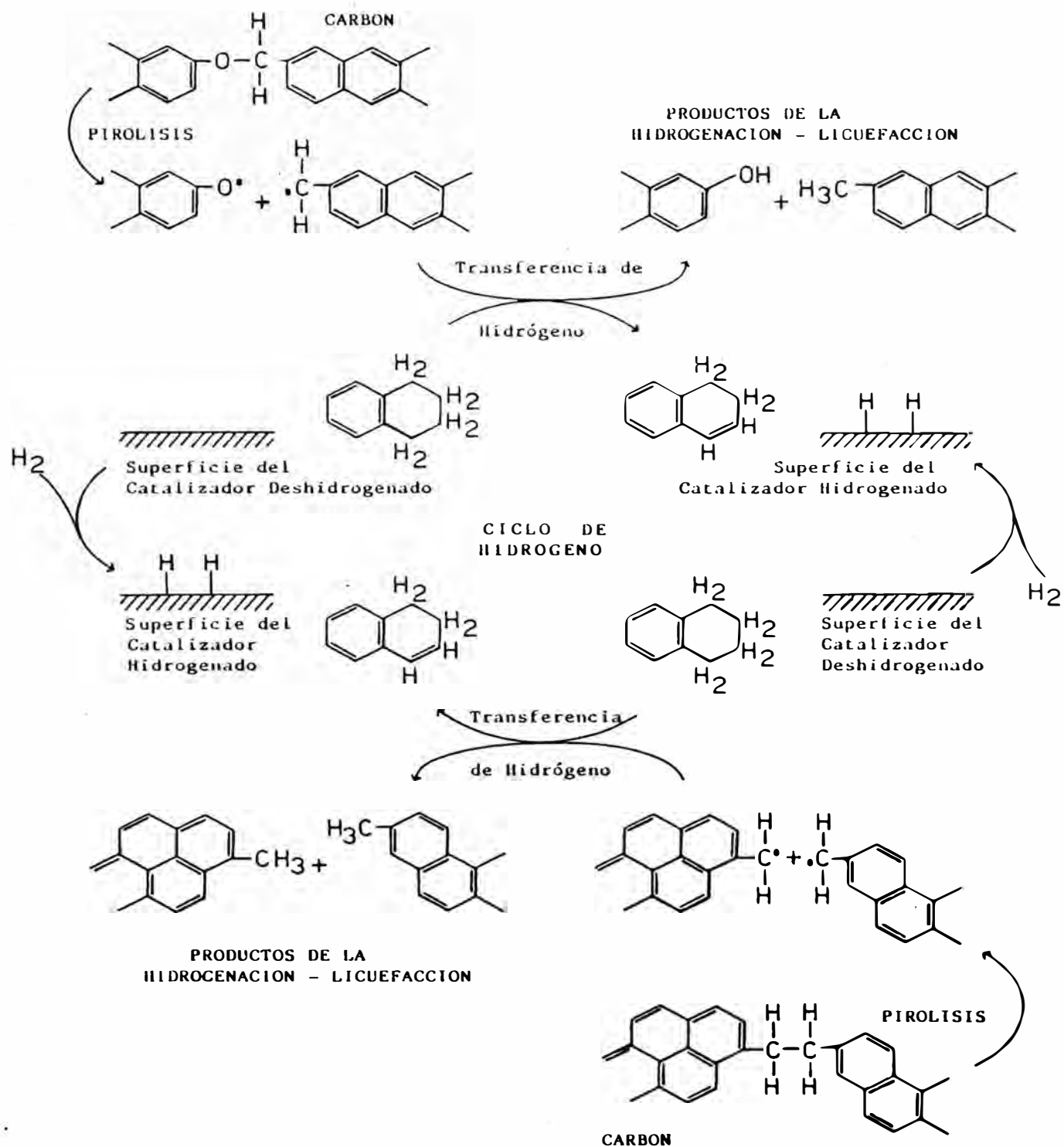


Fig. Nº 4 - MECANISMO DE HIDROGENACION CATALITICA

geno ingresado al sistema como reposición, absorbido y disociado retorna nuevamente para reaccionar con el carbón. La figura 4 es un esquema del ciclo expuesto (22).

El porcentaje de material orgánico, el cual fundamentalmente se mantiene sin convertir en producto líquido, esta constituido principalmente por Fusinita, un maceral aproximadamente parecido al carbón de leña. Los otros macerales, incluyendo a la predominante Vitrinita (derivada del proceso de carbonización de cortezas y tejidos proveniente de vegetales) se convierten completamente. Los patrones de reactividad en la licuefacción dependen tanto del contenido de macerales como del rango del carbón.

Recientemente han sido caracterizados químicamente los productos de la licuefacción, fraccionando los productos en cromatografía líquida se han identificado diez clases de componentes, clasificados de acuerdo al contenido predominante tenemos: hidrocarburos saturados, aromáticos, aromáticos polares no básicos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados, polifenoles y compuestos similares.

El subgrupo de compuestos solubles en hexano fueron llamados ACEITES, el resto soluble en benceno fueron llamados ASFALTENOS y el resto soluble en piridina fueron llamados ASFALTOLES, desde que estos



contenían una alta concentración de grupos OH, a esta última fracción se suele denominar también como PRE-ASFALTENOS debido a que parece ser un estado intermedio en la formación de los asfaltenos.

Las especies preasfalténicas solamente son solubles en piridina y nunca se convierten totalmente en asfaltenos o aceites. Posibles razones para este fenómeno podrían ser:

- i) Algunas moléculas de gran peso molecular son extremadamente estables.
- ii) No todos los productos líquidos ligeros son solubles en benceno o pentano, los cuales son normalmente usados para separar asfaltenos y aceites.
- iii) Los productos ligeros se repolimerizan o forman especies aducidas estables con moléculas de solvente.

No existen evidencias claras para asegurar cualquiera de estos mecanismos.

Muchos de los modelos cinéticos para la licuefacción del carbón están basados en esquemas de reacción serie-paralelo, usando preasfaltenos, asfaltenos y aceites como reactantes y/o especies productos. Estas fracciones obtenidas de los productos por extracción con tres distintos solventes estandar son tratados como paquetes. Un resumen de los mecanismos

propuestos basados en estas tres fracciones principalmente, se muestra en la figura N° 5 (47).

La mayoría de los modelos cinéticos de paquetes implican un proceso de conversión de primer orden. El incremento de modelos cinéticos complejos serie-paralelo parece ser más exitoso describiendo el proceso, sin embargo estos son inadecuados como esquemas de reacciones elementales, por ejemplo en el esquema de Shalabi las constantes cinéticas  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  presentan un comportamiento dependiente de la temperatura de la forma descrita por Arrhenius,  $k_4$ ,  $k_5$  y  $k_6$  no muestran tal comportamiento.

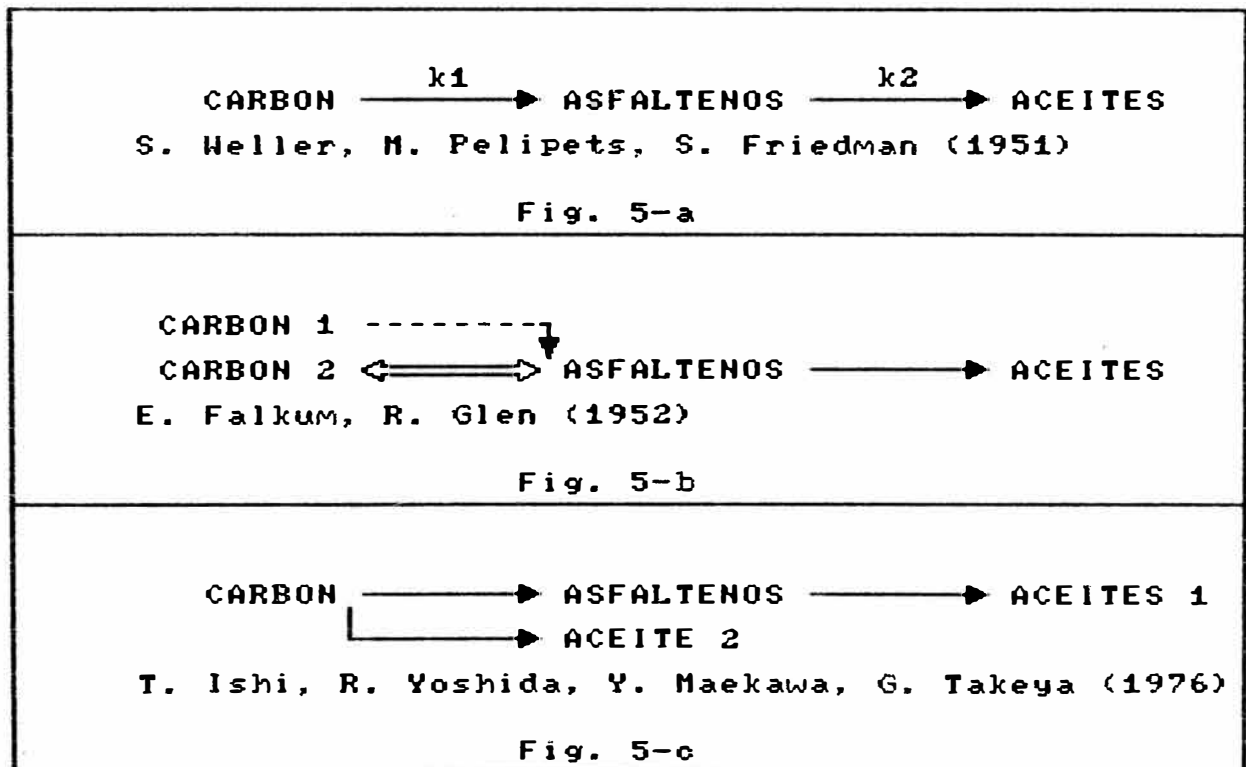
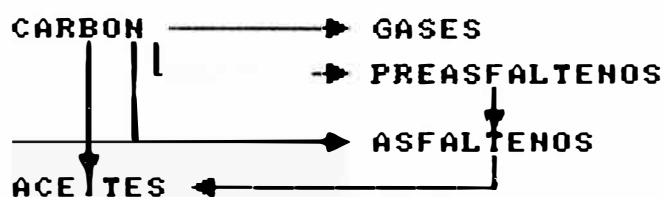
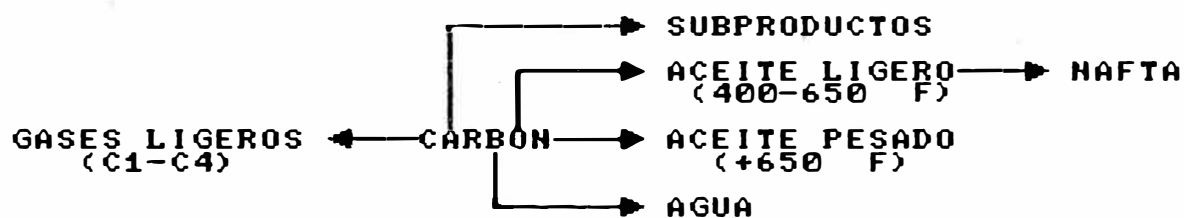


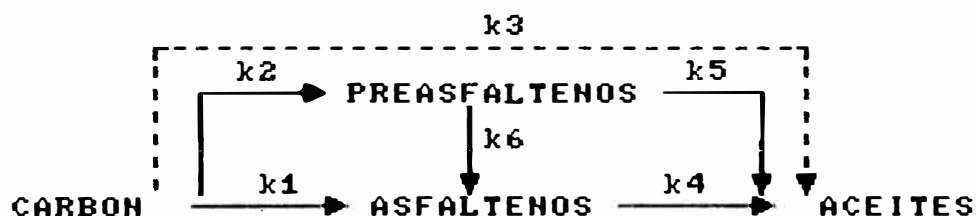
Fig. N° 5 - MECANISMOS DE REACCION PROPUESTOS



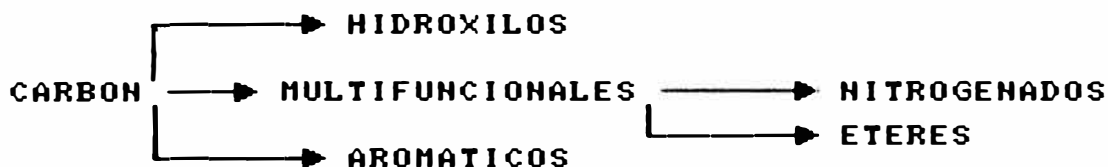
D.C. Cronauer, Y.T. Shah, R.G. Roberts (1978)  
Fig. 5-d



Y.T. Shah, D.C. Cronauer, H.G. Paraskos (1978)  
Fig. 5-e



M.A. Shalabi, R.M. Baldwin, otros (1969)  
Fig. 5-f



G. Mohan, H. Silla (1981)  
Fig. 5-g

Fig. N° 5 (cont.) - MECANISMOS DE REACCION PROPUESTOS

#### 4.5.2 CATALISIS

El uso de nuevos o mejores catalizadores es el camino en el cual se trabaja en los proyectos de conversión del carbón a productos líquidos para acelerar las velocidades de reacción. Entre las mejoras que se buscan esta la de elevar la relación hidrógeno a carbón (el carbón bituminoso tiene una relación de 0.8 mientras que la gasolina alcanza 1.9) y por elevar las eficiencias de conversión. Estas idealmente se aproximarían a las encontradas en las operaciones modernas de refinería. Los nuevos materiales catalizadores también deben ser altamente selectivos al mismo tiempo que deben retener su actividad en un medio con abundantes elementos desactivantes como sulfuros y metales pesados. La desactivación del catalizador ocurre por la deposición mineral o de coque en su superficie y en los poros.

De acuerdo con expertos del Departamento de Energía de los Estados Unidos, en procesos de hidrolícuefacción directa, tales como SRC II y H-COAL, un tercio de los costos de capital se dirige a la producción de hidrógeno y un quinto es gastado en el reactor de hidrolícuefacción. Del total de hidrógeno consumido por estos procesos más del 40% va a la formación de hidrocarburos gaseosos mientras que solo el 30% es canalizado a la producción de líquidos. El desarrollo de mejores catalizadores debe apuntar a re-

ducir el consumo de hidrógeno e incrementar el rendimiento de producción de líquidos (26).

### EVALUACION DE CATALIZADORES

Entendida la primera fase de fragmentación inicial pirolítica del carbón se puede comenzar a entender el rol que cumplen los catalizadores en el proceso.

Se han probado muchos catalizadores de los cuales la mayoría son comunes en procesos de hidrogenación, preparados típicamente en un soporte poroso de alta superficie específica (alrededor de  $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  con adición de óxidos de Molibdeno, Tungsteno, Cobalto o Níquel; Catalizadores de esta clase fueron los primeros en ser aplicados en los procesos de licuefacción, anteriores a la segunda guerra mundial en Alemania.

Ellos habían encontrado aplicación en el hidropceso de desulfurización del petróleo. En la operación, la superficie del catalizador es convertida de óxido a sulfuro, estos catalizadores son los más activos conocidos en uso con compuestos que contienen azufre. Materiales como el Platino son intrínsecamente más activos en procesos de hidrogenación que los sulfuros metálicos, pero estos son fuertemente envenenados por el azufre.

El desarrollo de catalizadores adecuados que

exhiban una actividad y un tiempo de vida aceptable es requisito indispensable para este proceso. En el desarrollo del proceso Synthoil se realizó un extensivo estudio de catalizadores de hidrodeshulfurización e hidrolíquidación, experimentando con Molibdeno, Estaño, Níquel, Cobalto y Fierro impregnados como componentes simples en soportes de alta y baja superficie específica. Estos estudios establecieron que el catalizador de Molibdeno era el mejor para remover el Azufre y el Estaño era el mejor para la conversión del carbón a líquidos.

Los líquidos derivados del carbón no son necesariamente apropiados para ser tratados en las actuales refinerías a causa de su alto contenido heteroatómico; Nitrógeno, Azufre y Oxígeno ocasionan problemas de almacenamiento. El contenido de Nitrógeno básico también debe ser minimizado para el proceso de refinación y prevenir el envenenamiento de los otros catalizadores, el máximo permitido depende del tipo de proceso, pero este no supera 0.3% en peso en las actuales refinerías.

La remoción del Nitrógeno en los líquidos producidos del carbón es más difícil que con el Azufre y Oxígeno, requiere condiciones de hidrotreatmento más severas comparadas con el petróleo. Catalizadores de Níquel-Molibdeno se reportaron como favorables para la hidrogenación de productos líquidos del

carbón comparados con catalizadores de Cobalto-Molibdeno, pero a su vez causa una excesiva hidrogenación, mientras que los catalizadores de Cobalto-Molibdeno son más activos en el hidrocracking, las actividades de este catalizador fueron sensitivas a la técnica usada en su preparación produciendo una variada actividad debida a la diferencia de superficies que ofrecían en la fase de interacción. Los catalizadores preparados inicialmente impregnado de Molibdeno y luego de Cobalto eran más ventajosos que la de catalizadores Níquel-Molibdeno para remover el Nitrógeno y fraccionar hidrocarburos pesados con un mínimo consumo de Hidrógeno (40).

La adición de un nuevo elemento promotor en sistemas catalizadores de Níquel-Molibdeno generalmente disminuían la actividad de este sistema. Sin embargo esta adición producía también velocidades más bajas en el envejecimiento del catalizador. Pruebas realizadas, que utilizaban la relación que existe entre la gravedad específica del producto y su relación atómica hidrógeno/carbono como base de comparación entre las actividades de los catalizadores daban como resultado que la adición de Zinc y Estaño como promotor en el sistema Níquel-Molibdeno disminuía la actividad catalítica, la actividad inicial de hidrogenación era comparable con la que exhibían los catalizadores típicos de procesos de petróleo pero su tiempo de vida

era mayor, probablemente debido a la coquificación de materiales altamente aromáticos, los catalizadores que utilizaron Manganeso como promotores en el sistema mostraban inestabilidad, con adición de Zinc (5% en peso) se lograba una tasa de envejecimiento del 35% respecto al de referencia (sistema Níquel-Molibdeno sin promotor) con Estaño esto representaba el 50% utilizando el Titanio se obtenía una menor actividad que solamente presentaba una tasa de envejecimiento del 76% respecto al de referencia (34).

La actividad catalítica de desperdicios metálicos industriales en la licuefacción del carbón fué examinado en una unidad de desarrollo de procesamiento de carbón continua. Lodo rojo, un material de desecho de la industria del aluminio y un polvo de chimenas de hornos eléctricos que contenían níquel, molibdeno, cobalto y fierro mostraban un efecto pronunciado en la conversión del carbón. La conversión del carbón y la producción de líquidos se incrementó significativamente con la adición de este lodo rojo y el polvo de chimenea. A 850 °F la producción de líquidos se incremento de 20 a 26% con el polvo de chimenea y de 20 a 34% con el lodo rojo; la producción de hidrocarburos gaseosos y el consumo de hidrógeno también se incrementó. Rendimientos significativamente más altos y producciones de gases y consumos de hidrógeno más bajos se notaron a temperaturas de reacción más ba-



jas, señalándose los beneficios de utilizar condiciones de reacción menos severas (21).

Se ha llevado a cabo hidrolícuefacción del carbón utilizando pentacarbonilo de hierro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) como catalizador. Este material actuó como un excelente catalizador precursor bajo condiciones de tiempo de contacto corto, altas temperaturas ( $>460$  °C) y presiones parciales de hidrógeno relativamente bajas. Cerca del 95% de carbón (seco y libre de cenizas) fue convertido en líquidos solubles en Tetrahidrofurano y cerca de 55% en fracciones aceitosas. Este catalizador es considerado efectivo para el proceso de transferencia de hidrógeno directa de la fase gaseosa a los fragmentos radicales del carbón (45).

#### 4.5.3 MODELOS CINETICOS

Los parámetros cinéticos del proceso de hidrogenación del carbón, aunque de una naturaleza puramente empírica debida a la estructura química compleja del carbón y de los productos que se obtienen, son determinados esencialmente para diseñar reactores y facilitar la optimización del proceso. Actualmente se vienen desarrollando métodos para la formulación de modelos cinéticos y la determinación de sus parámetros, a causa de la complejidad del proceso los estudios se desarrollan tomando distintas variables y mecanismos tratando cada método de explicar el proceso

y pronosticar acertadamente el avance.

### MODELO CINETICO SIMPLIFICADO

Algunos modelos matemáticos están basados en un mecanismo teórico de conversión de carbón a preasfaltos, asfaltos y aceites (modelo de mecanismo de reacción propuesto por M.A. Shalabi, ver fig. 5-f) las reacciones de disolución y conversión de compuestos intermedios se asumen de primer orden e irreversible. Este modelo representa el mecanismo de licuefacción del carbón como un esquema de reacciones en serie involucrando la formación secuencial de preasfaltos, asfaltos y aceites y se asume etapas extras las cuales asumen que asfaltos y aceites son producidos directamente a partir del carbón y preasfaltos. Yoshiaki Ogo y Yukio Miyamoto (30) realizaron pruebas experimentales para comprobar este modelo. Las estimaciones de las constantes de velocidad de este modelo se muestran en el cuadro N°14 siguiente.

Cuadro N°14:

| CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION<br>(60 MPa de Presión) |             |       |       |
|--|-------------|-------|-------|
| CONSTANTES   | TEMPERATURA |       |       |
|  | 400°C       | 420°C | 450°C |
| k1 (Carbon->Asfal.)  | 0.047       | 0.125 | 0.264 |
| k2 (Carbon->Preasf.)                                       | 0.138       | 0.134 | 0.273 |
| k3 (Carbon->Aceite)  | 0.051       | 0.056 | 0.065 |
| k4 (Asfal.->Aceite)  | 0.071       | 0.055 | 0.074 |
| k5 (Preasf.->Aceite)                                       | 0.000       | 0.038 | 0.086 |
| k6 (Preasf.->Asfal.)                                       | 0.089       | 0.078 | 0.117 |

Las curvas de la figura N° 6 estan ploteadas con estas constantes. Evidentemente este modelo matemático puede explicar los resultados obtenidos.

De los resultados se observaba que las constantes de velocidad de cada paso de mecanismo tienden a incrementarse con la temperatura pero notandose que no existía una marcada diferencia entre 400 y 420 °C.

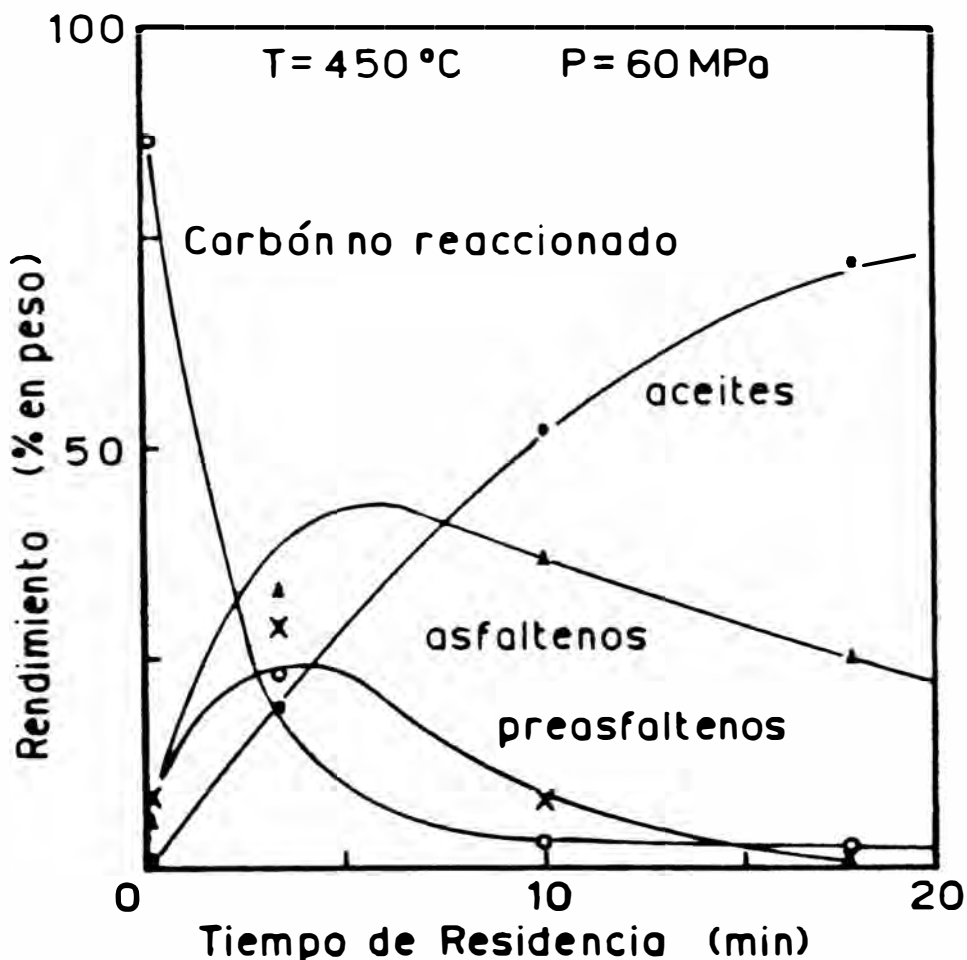


Fig. N° 6 - VELOCIDAD DE REACCION (30)

## MODELO CINETICO DE HIDROLICUEFACCION DE CARBON EN SOLVENTE DONADOR DE HIDROGENO

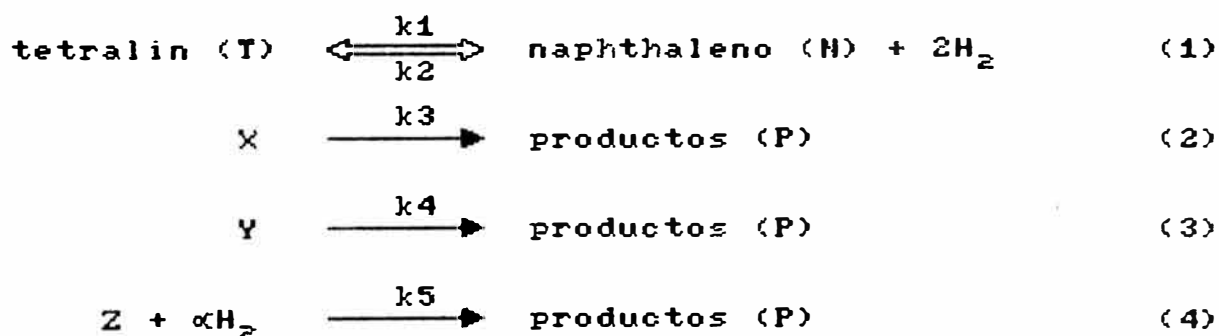
En muchos procesos de licuefacción, el carbón molido es contactado con un solvente donador de Hidrógeno a elevadas presiones y temperaturas, el donador de hidrógeno común es la Tetralina. Los modelos cinéticos convencionales en un solvente donador fueron visualizados como esquemas serie-paralelo de Carbón, a varios productos en tales modelos la reacción concurrente del solvente donador para producir Hidrógeno fue totalmente ignorado, la reacción de deshidrogenación de la Tetralina fue considerada muy rápida; recientemente Skowronski (Fuel 1984, 66, 440) estudió la reacción usando el método de trazador de Deuterio, el estudio indicó que en el sistema la abstracción de Hidrógeno del solvente por los radicales derivados del carbón estaba involucrada en la etapa determinante de la velocidad de reacción.

Un modelo cinético que incorpora la reacción de deshidrogenación del solvente en el esquema global de la reacción de licuefacción fué desarrollado por A.K. Ghosh et al.(23). El modelo cinético basados en fracciones, agrupados por sus comportamientos similares, como parámetros fue desarrollado para predecir la conversión global del carbón y la concentración másica de Tetralina, Hidrógeno y Naftaleno (producto de la deshidrogenación del solvente). Se asumió, basado

en resultados experimentales que el carbón original consistía de tres fracciones:

- i) La primera fracción (X) da una conversión instantánea, probablemente debido a la disociación térmica de la fracción para dar productos gaseosos y liberar moléculas atrapadas en la matriz del carbón.
- ii) La segunda fracción (Y) reacciona con Hidrógeno proveniente de otras partes del mismo carbón sin consumir el hidrogeno producido por el solvente.
- iii) La tercera fracción (Z) reacciona solamente con el Hidrógeno donado por el solvente y esta reacción es de primer orden.

En base a estas asunciones, el siguiente esquema de reacciones fue propuesto:



Donde " $\alpha$ " es el coeficiente estequiométrico en la ecuación 4 y es igual al número de moles de Hidrógeno que reaccionan con cada mol de Z.

Para un reactor batch de mezcla perfecta, las ecuaciones de balance de materia pueden ser expresadas en términos de moles de la siguiente manera:

$$\frac{dC'_T}{dt} = -k_1 C'_T + k_2 C'_N C'_H \quad (5)$$

$$\frac{dC'_N}{dt} = k_1 C'_T - k_2 C'_N C'_H \quad (6)$$

$$\frac{dC'_H}{dt} = 2k_1 C'_T - 2k_2 C'_N C'_H - \alpha k_5 C'_Z C'_H \quad (7)$$

$$\frac{dC'_F}{dt} = k_5 C'_Z C'_H + k_3 C'_X + k_4 C'_Y \quad (8)$$

$$\frac{dC'_X}{dt} = -k_3 C'_X \quad (9)$$

$$\frac{dC'_Y}{dt} = -k_4 C'_Y \quad (10)$$

$$\frac{dC'_Z}{dt} = -k_5 C'_Z C'_H \quad (11)$$

Donde  $C'_i$  es la concentración molar de las especies  $i$ .

En muchos de los estudios de reacción de hidrolícuefacción las concentraciones son expresadas en una base másica, las ecuaciones del 5 al 11 pueden ser escritas en términos de fracciones de masa.

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T + k_2 C_N C_H \left[ \frac{M_T}{M_N M_H} \right] \quad (12)$$

$$\frac{dC_N}{dt} = k_1 C_T \left[ \frac{M_N}{M_T} \right] - k_2 C_N C_H \left[ \frac{1}{M_H} \right] \quad (13)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = 2k_1 C_T \left[ \frac{M_H}{M_T} \right] - 2k_2 C_N C_H \left[ \frac{1}{M_N} \right] - \alpha k_5 C_Z C_H \left[ \frac{1}{M_Z} \right] \quad (14)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_3 C_X + k_4 C_Y + k_5 C_Z C_H \left[ \frac{M_P}{M_Z M_H} \right] \quad (15)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = -k_3 C_X \quad (16)$$

$$\frac{dC_Y}{dt} = -k_4 C_Y \quad (17)$$

$$\frac{dC_Z}{dt} = -k_5 C_Z C_H \left[ \frac{1}{M_H} \right] \quad (18)$$

M : Peso Molecular

Donde  $C_i$  es la fracción másica de la especie i.

Definiendo 
$$\beta = \frac{\alpha M_H}{M_Z} \quad (19)$$

La estequiometría de la reacción 4 puede ser expresada como la masa de Hidrógeno requerida por masa de carbón. Por conservación de masa se tiene:

$$M_P = M_Z + \alpha M_H \quad (20)$$

De las ecuaciones 19 y 20,  $M_P$ ,  $\alpha$  y  $M_H$  son sustituidos en 14 y 15, obteniendose:

$$\frac{dC_H}{dt} = 2k_1 C_T \left[ \frac{M_H}{M_T} \right] - 2k_2 C_N C_H \left[ \frac{1}{M_N} \right] - k_5 C_Z C_H \left[ \frac{\beta}{M_H} \right] \quad (21)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_3 C_X + k_4 C_Y + k_5 C_Z C_H \left[ \frac{1 + \beta}{M_H} \right] \quad (22)$$

Las ecuaciones 12, 13, 16, 17, 21 y 22 pueden ser resueltas para predecir los perfiles de concentración de las especies.

Para integrar estas ecuaciones, es necesario conocer las condiciones iniciales de tamaño de las fracciones definidas así como de las otras especies involucradas. Una determinación experimental de las fracciones definidas de carbón puede realizarse. En los trabajos experimentales Ghosh et al. encontraron, en su caso, tamaños de fracciones de 30% del total que reaccionó inmediatamente (x), 18% de acuerdo a la ecuación 3 de donde  $C_x = 0.30$ , y  $C_y = 0.13$ , dado que la reacción fue virtualmente de 100% de conversión, se asumió  $C_z = 0.57$ . El valor del coeficiente estequiométrico b se asumió 0.035 gr. por gr. de Cz, de donde se obtuvo los valores que se muestran en el cuadro N° 15:

Cuadro N° 15:

| CONSTANTES DE REACCION (23)<br>(375 °C) |         |
|---|---------|
| PARAMETRO                               | VALOR   |
| k1                                      | 0.00344 |
| k2                                      | 0.0351  |
| k3                                      | 0.475   |
| k4                                      | 0.00555 |
| k5                                      | 3.07    |

De estos resultados se observa que la producción de Hidrógeno de la Tetralina es la etapa más lenta en



la secuencia de reacciones, la reacción entre el carbón y el Hidrógeno donado por el solvente es casi mil veces más rápida que la reacción más lenta y la rehidrogenación del naftaleno es diez veces más rápida.

De aquí parecería, que en una operación comercial es necesario una más eficiente abstracción de hidrógeno del solvente y no enfatizar en la rehidrogenación de este, no es necesario tener suficiente hidrógeno donable en el solvente, a menos que la velocidad de donación de hidrógeno sea suficiente para mantener el equilibrio con la velocidad de consumo de hidrógeno.

#### **ANALISIS CINETICO NO ISOTERMICO DE LA LICUEFACCION DEL CARBON**

En el área de la química del estado sólido T. Kubo, S. Shirasaki y M. Kato propusieron un método de análisis isotérmico donde los datos de la cinética son estimados de la relación que existe entre la conversión, medida a una velocidad constante de calentamiento, y la temperatura. En 1983, Takeshi Okutani y Neil Foster (32) aplicaron este método de análisis, los resultados de su reacción no isotérmica se presentan en las siguientes figuras N° 7a y 7b.

La velocidad de reacción ( $d\alpha/dT$ ) a una temperatura particular y conversión es determinada de la pendiente de la tangente de la curva a esa temperatu-

ra. A causa de la naturaleza de los datos que se obtienen no se pueden evaluar en la forma clásica ecuaciones propuestas para la cinética. Sin embargo se puede demostrar la aplicabilidad de ecuaciones propuestas evaluando la constante cinética a cada temperatura y conversión determinando si estas constantes revelan un comportamiento lineal del tipo Arrhenius. Este procedimiento se basa en la asunción de que la energía de activación es constante en los rangos de temperatura de conversión estudiados.

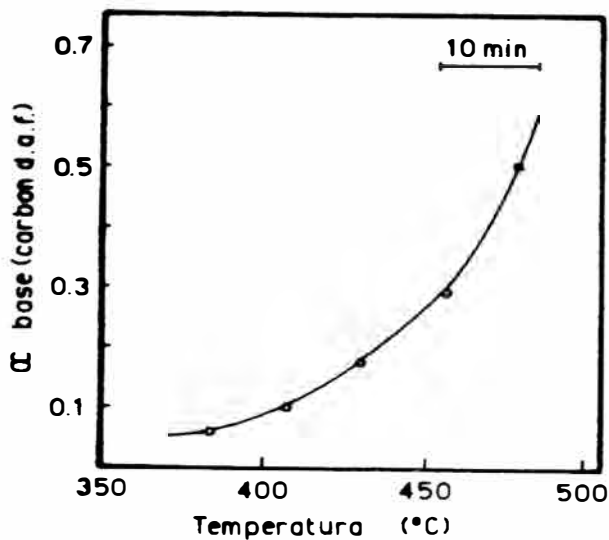


Fig. No 7a

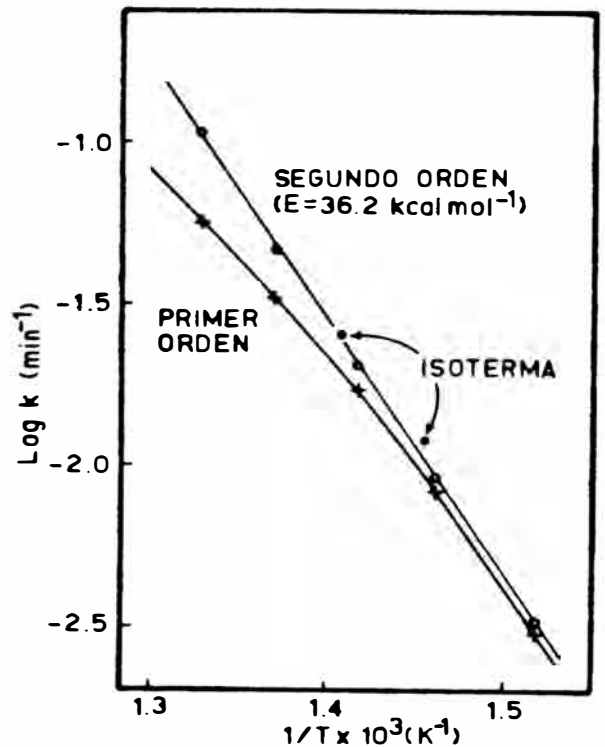


Fig. No 7b

VELOCIDAD DE REACCION (32)

Ordinariamente la licuefacción del carbón es tratada como una reacción de primer orden, la veloci-

dad es descrita por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)$$

de donde:

$$k = \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt}$$

Graficadas las constantes de velocidad para la licuefacción (fig. 7a), utilizando esta expresión es claro que existe una relación no lineal en la región de altas temperaturas. Proponiendo una ecuación de segundo orden :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^2$$

de donde :

$$k = \frac{1}{(1-\alpha)^2} \frac{d\alpha}{dt}$$

La gráfica obtenida nos muestra un comportamiento como el descrito por Arrhenius sobre todo el rango de temperaturas estudiado. La reacción de licuefacción puede ser descrita como una reacción de segundo orden en un rango más amplio de temperaturas.

**V**

**PRUEBAS EXPERIMENTALES DE  
LICUEFACCION DEL CARBON  
POR HIDROGENACION DIRECTA**

P R U E B A S      E X P E R I M E N T A L E S      D E  
L I C U E F A C C I O N      D E      C A R B O N      P O R  
H I D R O G E N A C I O N      D I R E C T A

5.1 JUSTIFICACION Y OBJETIVOS DE LAS PRUEBAS

EXPERIMENTALES DE HIDROLICUEFACCION DEL CARBON

Como se vió en la última parte del tercer capítulo de este trabajo, la explotación del carbón en el Perú se encuentra abandonada, no se promueven industrias basadas en el carbón que incentiven la explotación en mayor escala satisfaciendose con la poca producción y completando con la importación que requiere un menor costo en el momento pero que a largo plazo es un gasto mayor.

La explotación del carbón requeriría grandes inversiones en el principio, como cualquier proyecto, pero sus beneficios serían observados con el tiempo y serían mayores aún si se desarrollaran más industrias basadas en el carbón como insumo, generalmente como combustible. Desde hace años venimos importando hidrocarburos líqui-

dos debido a que la producción nacional de estos es cada vez menor y su demanda sigue aumentando, y como ya se expresó este material es un recurso no renovable por lo que al igual que en otros países la producción de este recurso comenzará a declinar agudizándose aún más este problema. Toda esta situación hace más atractiva la explotación del carbón en nuestro país considerando que tenemos grandes reservas potenciales de las cuales solo se explota un mínimo porcentaje.

En esta última década en el Perú se está tratando de promocionar el desarrollo de la explotación y utilización del carbón en la industria nacional. Como se vió, existen fundamentos para esta iniciativa la cual se debe comenzar a generalizar antes de que la escasez y el excesivo precio de los hidrocarburos del petróleo generen un nuevo elemento que agrave más la crisis actual. Un programa de desarrollo industrial del carbón peruano debería comprender las diversas etapas de esta industria como son: la exploración para la comprobación de las reservas potenciales, la extracción y su tratamiento, el estudio de la factibilidad técnica para el empleo de métodos directos y/o indirectos del carbón, la adaptación de las actuales industrias factibles a una mayor utilización del carbón como combustible en sustitución de hidrocarburos líquidos o como materia prima en sustitución del carbón que se importa y así como el desarrollo de nuevas industrias basadas en el carbón.

En lo que respecta al presente trabajo, le es concerniente el análisis de la factibilidad técnica de un método indirecto de utilización del carbón. Actualmente se tiene desarrollada la mayor parte de la tecnología de la industria nacional basada en combustibles fluidos (gases y líquidos). Por su fácil manejo e introducción al sistema, estos combustibles son derivados principalmente del petróleo. En nuestro país se utilizan tecnologías importadas a las cuales no se les realizan mayores modificaciones por lo que se depende de los planteamientos iniciales de estas tecnologías, incluyendo el tipo de combustible que deben utilizar. Al cambiar de sistema para la utilización de otro tipo de combustible se generan necesidades de nuevas inversiones en estudios e implementaciones.

Una alternativa a esta situación sería el desarrollo de nuevos tipos de combustibles fluidos similares a los producidos del petróleo que permitan la prolongación del tiempo de vida útil a las actuales instalaciones que se basan en estos tipos de combustibles.

Existen actualmente tecnologías en desarrollo y en práctica de producción de combustibles líquidos y gaseosos a partir del carbón descritos en el capítulo anterior de este trabajo.

Ante esto se considera que se justifica el inicio de estudios y trabajos experimentales en procesos de

producción de combustibles líquidos a partir del carbón.

Como se describió en el capítulo anterior existen tecnologías ya desarrolladas así como estudios que se están realizando en diversos países, aún en latinoamérica misma, sobre la licuefacción del carbón. Hasta el momento en el Perú este tema no ha sido abordado específicamente, por lo que en este trabajo se trata de dar los primeros pasos en el aspecto experimental sobre el proceso. Antes de iniciar cualquier evaluación económica es necesario dilucidar si existen carbones nacionales que pueden ser sometidos al proceso de licuefacción. Por lo tanto, no se considera que la finalidad del trabajo sea demostrar las ventajas económicas como un proyecto factible el desarrollo de la hidrolícuación del carbón peruano en forma industrial en la actualidad o en un futuro inmediato.

El objetivo del presente trabajo es plantear el problema de la siguiente forma: demostrar por estudios a nivel de banco que es posible hidrolícuar carbón a elevadas presiones y temperatura moderada con y sin catalizador un carbón peruano del tipo semibituminoso por lo que se escogió el carbón de Jatunhuasi.

Se espera que el presente trabajo sea base en el desarrollo de futuros estudios. Se comienza a trabajar desde cero en lo referente al tema en el Perú y serán necesario numerosos estudios posteriores pero con el



problema ya planteado y los estudios iniciales para un avance posterior o para modificaciones del sistema por mejores propuestas.

## 5.2 DISEÑO DE PRUEBAS EXPERIMENTALES

### 5.2.1 SELECCION DEL TIPO DE PRUEBA EXPERIMENTAL DE LICUEFACCION DE CARBON

Siempre es posible obtener líquidos por destilación del carbón como se hacía hace más de un siglo. Para elevar la cantidad de líquidos que se puedan destilar del carbón, es necesario incrementar el hidrógeno en sus moléculas aplicando presión y temperatura.

Existen diversas formas de aumentar el contenido de hidrógeno en el carbón, para este trabajo, en su parte experimental esto se realizó por la reacción de hidrogenación en forma directa en un reactor a alta presión y temperatura moderada siguiendo un método similar al presentado por el Doctor Manuel Chaparro (13) trabajo realizado en la Universidad del Oriente en Venezuela debido a la oportunidad y facilidades que dispusimos en la universidad. La situación no permitió un trabajo más amplio aunque se considera que se lograron cumplir con los objetivos trazados para este trabajo.

En el trabajo descrito por el Doctor Chaparro se realizaron pruebas de hidrogenación de carbón en un reactor a presión con agitador (ver figs. 8a y 8b). Se utilizó principalmente formiato de sodio como generador de hidrógeno para la reacción (en solución acuosa) y se varió parámetros como el tiempo de residencia, temperatura de reacción, tamaño del carbón alimentado, catalizador, forma de alimentación del hidrógeno, etc. para evaluar el rendimiento e influencia de los diversos parámetros de la reacción. En este trabajo no se mencionaron los valores de presión generadas durante la reacción por lo que se tuvo especial cuidado en el control y estudio de este parámetro para efectos de seguridad. Luego de la reacción de hidrogenación se deberían de realizar una serie de análisis de los productos así como una marcha analítica óptima para la evaluación del rendimiento de producción y tipo de líquidos obtenidos, en este aspecto en el trabajo citado del ingeniero Chaparro se describe una serie de análisis bastante completa las cuales son muy difíciles de igualar con las condiciones materiales con que se contaba por lo que se optó por un simple tratamiento a los productos líquidos obtenidos como objetivo principal, obviando el análisis de los gases aunque consideramos de que este sería importante de contarse con las facilidades requeridas.

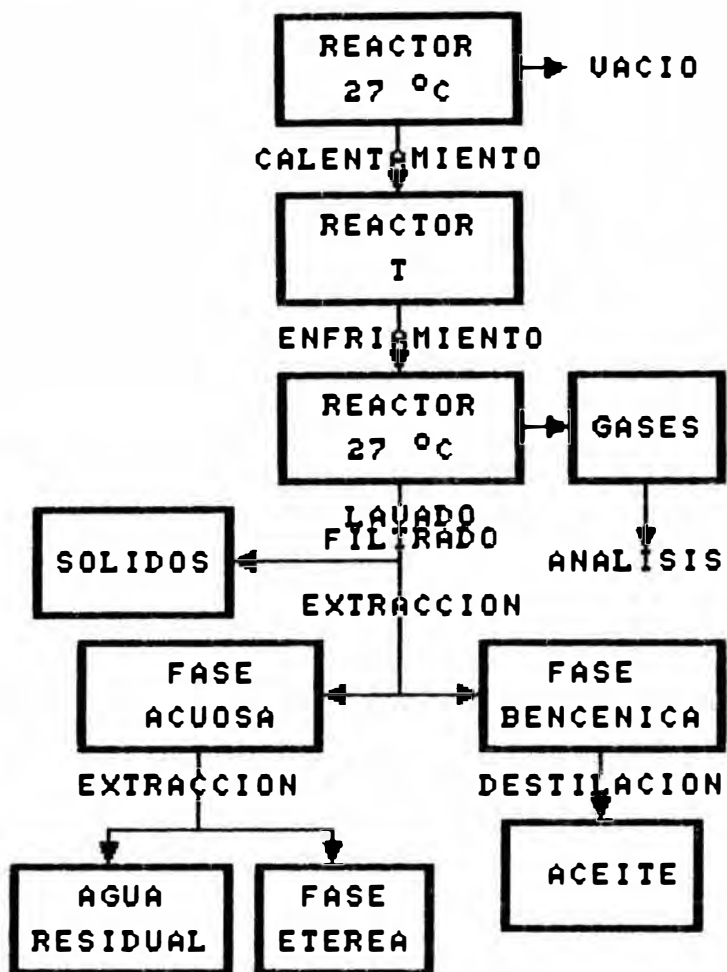


Fig. N° 8.a:  
HIDROGENACION DE CARBON  
PROCESO GLOBAL (13)

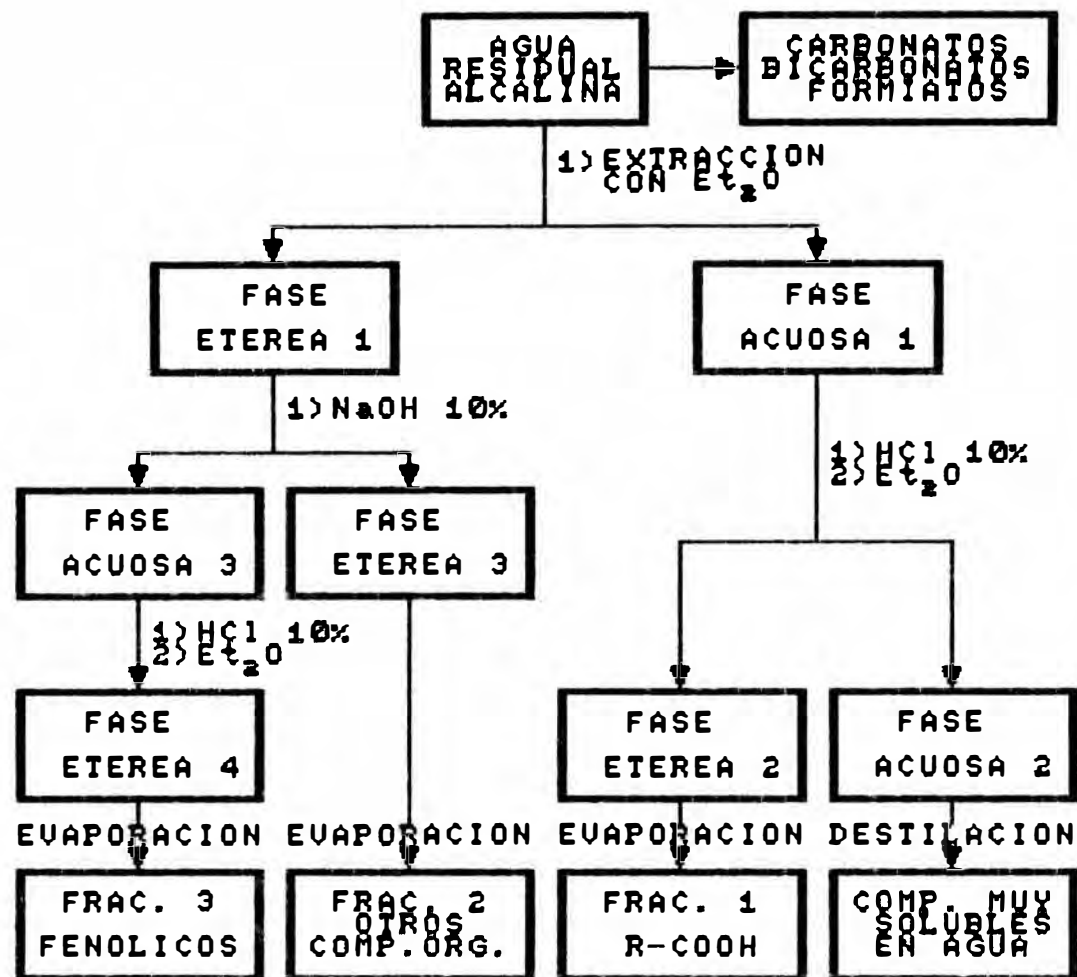


Fig. N° 8.b:  
ANALISIS DE AGUAS RESIDUALES (13)

Basados en el trabajo mencionado se planearon pruebas de hidrogenación directa de carbón utilizando un reactor para trabajos a presión con calentamiento y sistema de mezcla por agitación (de balanceo) con una carga consistente en carbón finamente molido y una solución acuosa de formiato de sodio para la generación de hidrógeno en la reacción, en algunos casos se agregaron sales minerales como catalizadores. Luego de la reacción se separaría la fase líquida de los productos para extraer los líquidos orgánicos mediante un solvente, para la separación del solvente se destila a presión atmosférica realizándose algunos análisis a los productos obtenidos.

Es necesario mencionar y justificar que se utilizó formiato de sodio como fuente generadora de hidrógeno debido a varias razones entre ellas: la dificultad de adquirir hidrógeno gaseoso (balones de este gas), la adecuación del sistema para la alimentación de hidrógeno como gas (se debería alimentar generando presión en el sistema desde el inicio), la mayor seguridad que brinda el no tener que trabajar con hidrógeno gaseoso por su reactividad con el oxígeno del aire y finalmente debido a que en pruebas similares descritas en otros trabajos indican que la reactividad del hidrógeno naciente (hidrógeno molecular producido en el sistema) es mayor que si se alimentara como gas al sistema.

### 5.2.2 PROCEDIMIENTO Y PLAN DE TRABAJO

De acuerdo a los trabajos estudiados para la realización de pruebas experimentales se desarrollo el plan de trabajo con los siguientes procedimientos (ver figura N° 9):

**OPERACIONES PREVIAS:** Considerando que se estaba poniendo en funcionamiento un equipo que estaba sin uso por varios años se realizó una serie de exámenes a los distintos sistemas del equipo; se verificaron todas las líneas de alimentación- evacuación confeccionandose piezas faltantes y adaptandose válvulas para ingreso y salida, se lubricó el sistema mecánico de balanceo, se verificó el sistema de calefacción y el manómetro del reactor encontrandose en condiciones normales y listas para su uso.

Para una verificación total del equipo se realizó una prueba de calentamiento utilizando agua destilada en la bomba hermeticamente cerrada observandose los valores de elevación de presión con la temperatura. Al comprobarse el funcionamiento normal se realizó una prueba de generación de hidrógeno por descomposición térmica de una solución acuosa de formiato de sodio controlandose la temperatura y registrandose la presión generada por el sistema, encontrandose una mayor presión que en la anterior prueba lo que indicaba que se habian generado gases,

finalizada la prueba y a temperatura ambiente se comprobó una presión remanente mucho mayor que la atmosférica lo que indica que no se invirtió la descomposición, mayores detalles de esta prueba y sus bases se presentan en el apéndice de este trabajo.

**PREPARACION DE LA ALIMENTACION:** La alimentación esta compuesta de una solución acuosa de formiato de sodio y carbón finamente molido, la proporción utilizada de estos materiales fue tomada como la proporción óptima del trabajo base descrito ya anteriormente en este mismo capítulo. Esta carga es introducida en el reactor formandose una especie de masa negra, es de notar que el carbón dificilmente se dispersa en la solución líquida que lo acompaña debido a su caracter de polvo fino, con esta alimentación el reactor es cerrado y sellado quedando unicamente comunicado con el ambiente por la linea de alimentación y evacuación de gases.

**LAVADO CON NITROGENO:** Debido a que en la reacción se generará hidrógeno es necesario mantener el reactor exento de aire que proporcione oxígeno y forme una atmósfera peligrosa, con este motivo se realizan lavados con nitrógeno para evacuar la mayor cantidad posible de aire del reactor. A la carga inicial dentro del reactor se le inyecta nitrógeno gaseoso de un balón comercial hasta una presión de 40 psia dejandose por unos momentos hasta obtener una atmós-

fera homogénea dentro del reactor con una proporción bastante mayor de nitrógeno que la que tenía, luego es abierta la válvula de salida de gases consiguiéndose una igualación con la presión atmosférica, la misma operación es repetida hasta en cuatro ocasiones. Adicionalmente esta prueba asegura el hermetismo en el sistema al no observarse disminución en la presión del sistema, finalmente luego de la última inyección de nitrógeno y su posterior evacuación el sistema es cerrado con una presión interna igual a la del ambiente.

**CALENTAMIENTO Y REACCION:** Con el sistema cerrado hermeticamente se pone en funcionamiento tanto el sistema de balanceo como el de calentamiento registrándose los valores de temperatura y presión cada cinco minutos para poder controlar mediante el reóstato del equipo el calentamiento y llegar a la temperatura deseada para la reacción, inicialmente se coloca un voltaje alto hasta lograr una temperatura próxima a la deseada luego el voltaje es manipulado para mantener la temperatura del sistema en el punto deseado por el tiempo planeado, se esperó mantener la temperatura en un rango de  $\pm 2$  grados centígrados de la deseada, el tiempo de la reacción se consideró a partir del momento en que el sistema alcanzó la temperatura deseada. Luego del tiempo planeado el sistema era apagado, comenzándose a verificar una

rápida caída de presión y temperatura apenas desconectado el sistema comparada con el tiempo que tomo llegar a la temperatura de reacción. El sistema se dejo en enfriamiento por el medio ambiente hasta el día siguiente.

**APERTURA DEL REACTOR:** Luego de enfriado el reactor a temperatura ambiente, la presión remanente que quedo en el sistema se mantiene en niveles moderadamente altos. Los gases que generan esta presión son evacuados por el respectivo sistema del equipo hasta obtenerse una presión atmosférica, luego de llegado a este punto el reactor es abierto observandose el contenido.

**EXTRACCION POR SOLVENTE:** El contenido del reactor (una masa negra compactada en trozos en un liquido negruzco) es trasvasado a un recipiente de vidrio donde se adiciona benceno, el recipiente del reactor es enjuagado en este mismo solvente y añadido tambien al resto donde es agitado y luego dejado en reposo para que se disuelvan todos los compuestos solubles en este solvente los que vendrían a representar nuestro producto deseado. La muestra (líquido y sólido desmenuzado) es dejada en contacto con el solvente por un término de 24 horas antes de ser decantada y filtrada la solución orgánica, asi son separados los sólidos y los solubles en agua de los productos orgánicos solubles en benceno que representan nuestro



principal producto. De ser posible se debería realizar extracciones con otros solventes a la solución acuosa para recuperar compuestos orgánicos que se pierden con el agua.

**RECUPERACION DEL SOLVENTE:** Una vez filtrado y separado la fase bencénica con los productos orgánicos en solución este es destilado concentrándose la solución hasta un volumen de 40 ml. el que se destilaría después en un microdestilador para determinar el rendimiento.

**DETERMINACION DE RENDIMIENTOS Y ANALISIS DE PRODUCTOS:** Los rendimientos se han determinado en base al carbón fijo más materias volátiles, datos obtenidos del análisis inmediato realizados al carbón utilizado. Al producto final se le realizaron los análisis posibles para su caracterización, como la determinación de la densidad, poder de combustión y la obtención de un espectro de Absorción Infrarroja para reconocer en forma general las formas orgánicas presentes.

En la figura N° 9 se muestra un diagrama de operaciones del procedimiento general de las pruebas realizadas.

Para un análisis de los resultados de rendimientos y la influencia de los parámetros de la reacción se desarrollo un plan de trabajo variando la tempera-

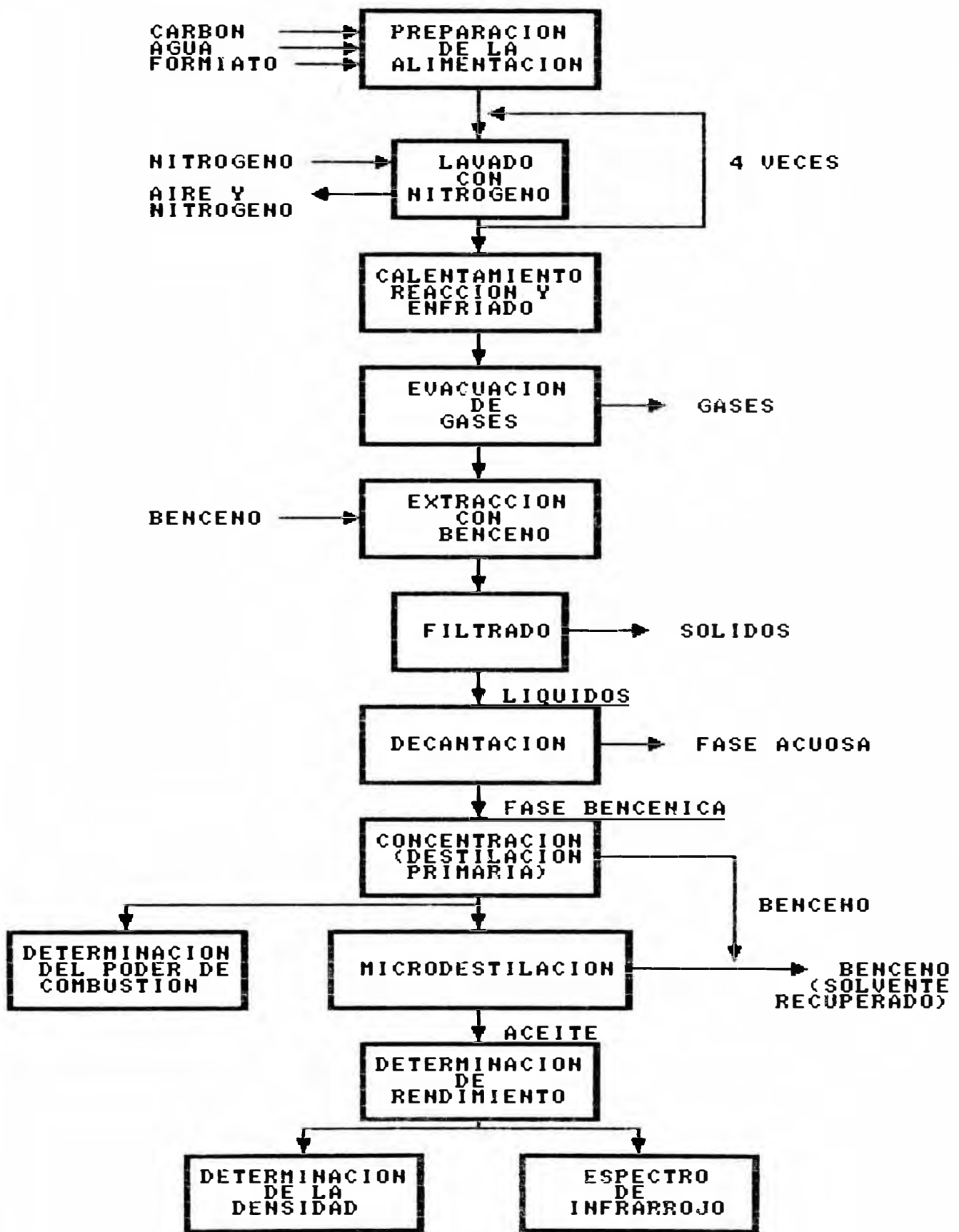


Fig. Nº 9 - DIAGRAMA DEL PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

tura y el tiempo de residencia, así mismo la influencia de utilizar alguna sal mineral como catalizador. El plan de trabajo comprendía las siguientes pruebas:

#### PLAN DE TRABAJO

a) VARIACION DE TEMPERATURA

Tiempo constante = 5 horas (300 min)

a 280 °C : PRUEBA A

a 300 °C : PRUEBA B

a 320 °C : PRUEBA C

b) VARIACION DE TIEMPO DE RESIDENCIA

Temperatura constante = 300 °C

con 3 horas (180 min) : PRUEBA D

con 5 horas (300 min) : PRUEBA B

con 7 horas (420 min) : PRUEBA F

Temperatura constante = 320 °C

con 3 horas (180 min) : PRUEBA G

con 5 horas (300 min) : PRUEBA C

c) UTILIZACION DE CATALIZADOR

Tiempo constante = 5 horas (300 min)

Temperatura constante = 300 °C

sin catalizador : PRUEBA B

con catalizador : PRUEBA E

Cuadro N° 16:

| RESUMEN DE PRUEBAS EFECTUADAS |                   |               |             |
|-------------------------------|-------------------|---------------|-------------|
| PRUEBA                        | TEMPERATURA<br>°C | TIEMPO<br>hrs | CATALIZADOR |
| A                             | 280               | 5             | NO          |
| B                             | 300               | 5             | NO          |
| C                             | 320               | 5             | NO          |
| D                             | 300               | 3             | NO          |
| E                             | 300               | 5             | SI          |
| F                             | 300               | 7             | NO          |
| G                             | 320               | 3             | NO          |

### 5.2.3 EQUIPOS Y MATERIALES

Para efectuar las distintas pruebas programadas se utilizaron los siguientes equipos y materiales:

#### EQUIPOS:

a) Reactor autoclave

Marca: Parr Instruments

Modelo: Type Rocker Serie 4000

Presion máx. de trabajo: 6000 psi

Temperatura máx. de trabajo: 450 °C

Capacidad: 500 ml

b) Bomba calorimétrica

Marca: Parr Instruments

Modelo: Peroxide Bomb Calorimeter

c) Espectrómetro infrarrojo

Fabricante: Carl Zeiss - Jena

Modelo: SPECORD 75 IR

**MATERIALES:**

**a) Carbón**

Procedencia: Jatunhuasi

Tipo: Subbituminoso

Análisis Inmediato: Humedad = 4.56%

Cenizas = 9.72%

Materia Volátil = 30.56%

Carbón Fijo = 55.16%

Tamaño de Partícula: < 75 micrones (- malla 200)

Análisis de Cenizas: > 10% = Fe, Si

1-10% = Al, Ca

< 1% = Mn, Cu, Ti, Pb, etc.

Poder Calorífico: 5500 cal/gr

Contenido de Azufre: 2.87 % en peso

**b) Formiato de Sodio (Generador de Hidrógeno)**

Grado: Reagent

Fabricante: Merck

Forma: Cristalina

**c) Benceno (Solvente)**

Grado: Q.P.

Fabricante: Riedel-de Haen

**d) Sulfato de Cobalto (Catalizador)**

Grado: Q.P.

Forma: Cristalina

En la figura N° 10 se muestra un esquema del sistema del reactor utilizado.

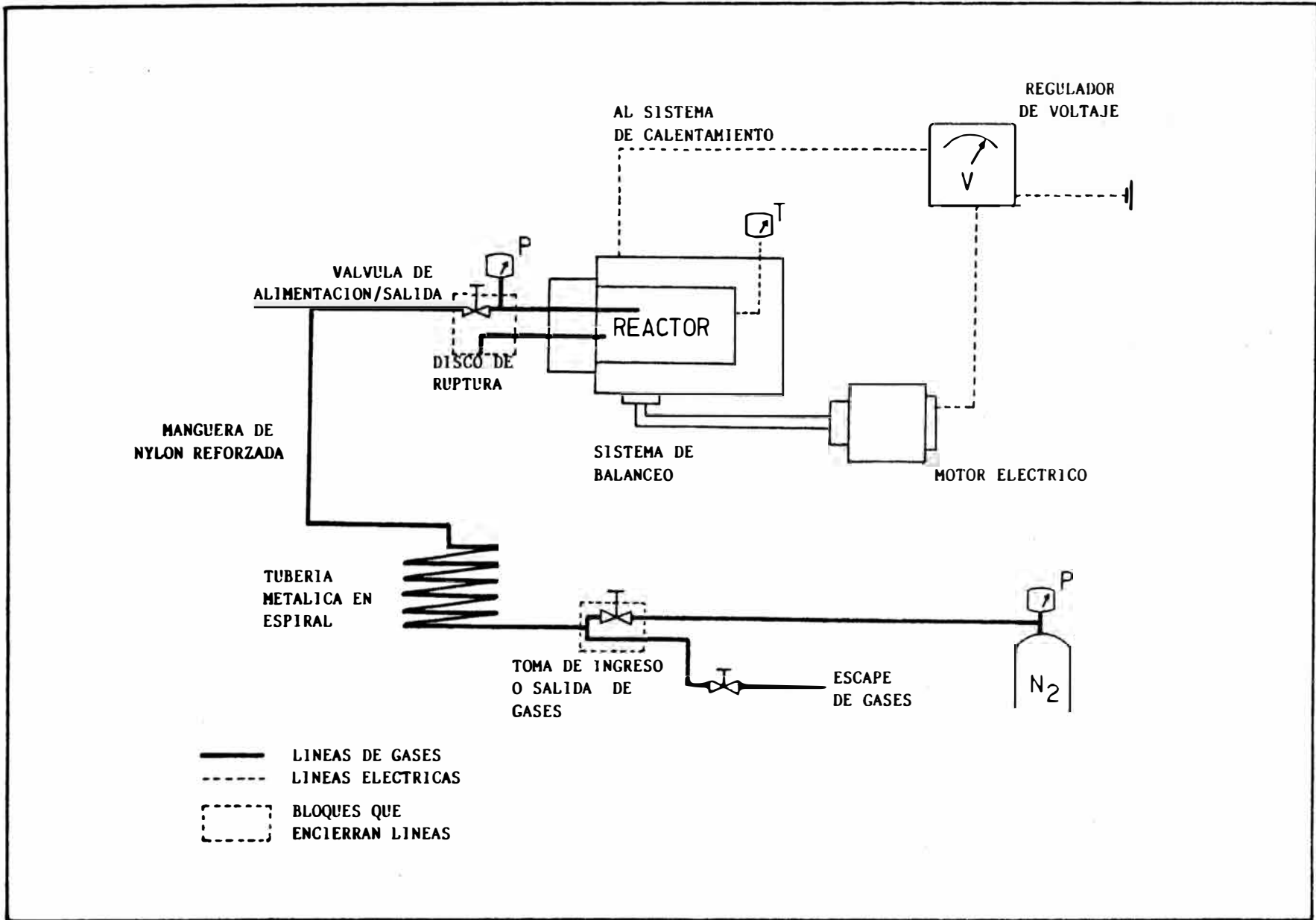


Fig. N° 10 - DIAGRAMA DEL SISTEMA DE REACCION

### 5.3 REALIZACION DE PRUEBAS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

De acuerdo al plan de trabajo y a los procedimientos descritos se realizaron las pruebas experimentales cumpliendose como se había establecido en los requerimientos mínimos. En todos los casos se inició con una alimentación similar consistente en:

|                   |        |
|-------------------|--------|
| Carbón            | 40 grs |
| Formiato de Sodio | 60 grs |
| Agua              | 150 ml |

Salvo en el caso donde se utilizó catalizador cuando se emplearon adicionalmente 4 gr de Sulfato de Cobalto que por información obtenida de trabajos anteriores resultaba ser un buen catalizador las sales de cobalto y níquel. Como se indicó se realizaron cuatro lavadas con nitrógeno a una presión de 40 psi para asegurarnos una evacuación casi total del aire (aproximadamente hasta 0.4% de Oxígeno en la atmósfera del reactor).

#### 5.3.1 COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA (REACCION)

Con la carga inicial descrita y con el reactor completamente sellado (manteniendo una presión inicial similar a la atmosférica ejercida casi en su totalidad por Nitrógeno) se inició el calentamiento simultaneamente con la agitación (balanceo) para evitar la compactación del carbón. Inicialmente se calentó con la máxima potencia del equipo para lograr

un rápido calentamiento, cuando se consiguió una temperatura algo menor a la deseada se manipuló el voltaje para mantener la temperatura en el nivel deseado por el tiempo necesario.

En todos los casos se observó un comportamiento similar en lo que respecta a la velocidad de calentamiento llegándose entre 60 y 90 minutos a la temperatura deseada (para 280 y 320 °C respectivamente). Así mismo se controló la presión conjuntamente con la temperatura cada 5 minutos (el aumento de presión observado en el sistema fue proporcional al aumento de temperatura), los datos completos de cada experimento son mostradas en el apéndice de este trabajo. Además en la figura N° 11 se muestra graficamente el comportamiento de la presión y la temperatura con el tiempo en la prueba C a manera de ejemplo.

Cuadro N° 17:

| RELACION PRESION-TEMPERATURA |                        |                           |                   |
|------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|
| TEMPERATURA<br>°C            | PRESION<br>TOTAL (psi) | PRESION DE<br>VAPOR (psi) | DIFERENCIA<br>psi |
| 280                          | 2400                   | 925                       | 1475              |
| 300                          | 3150                   | 1250                      | 1900              |
| 310                          | 3550                   | 1450                      | 2100              |
| 320                          | 3900                   | 1640                      | 2260              |
| 330                          | 4250                   | 1860                      | 2390              |

En base a los datos se puede resumir la relación entre la presión y la temperatura de trabajo de las pruebas, esta relación es mostrado en la cuadro N° 17



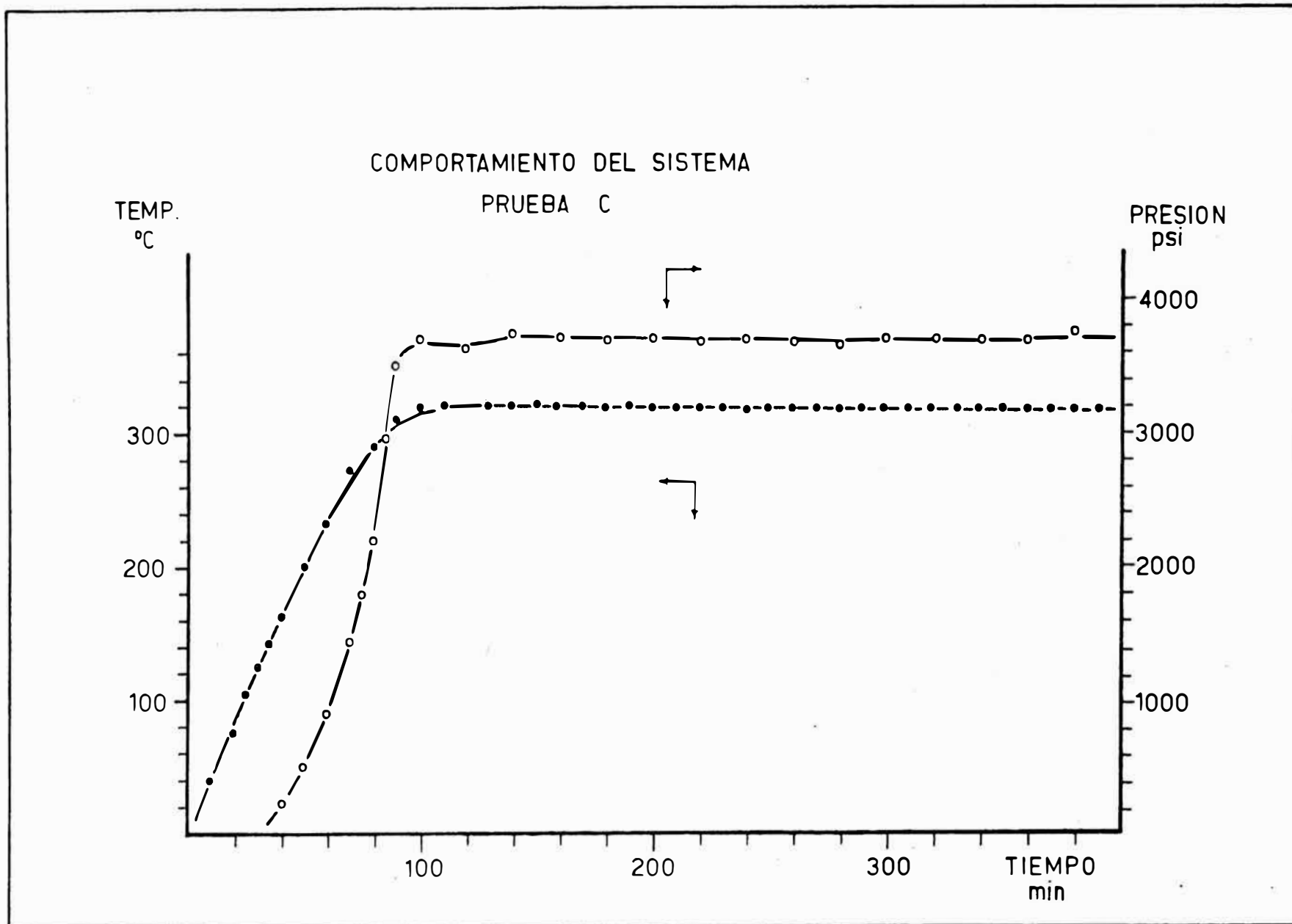


Fig. N° 11 - COMPORTAMIENTO P y T vs TIEMPO EN LA REACCION

con valores promedios y adicionalmente incluimos los valores de presión de vapor saturado y la diferencia de presiones.

En el sistema en reacción consideramos que la presión es ejercida por el vapor de agua generado a esa temperatura, la presión del nitrógeno debido al aumento de temperatura y finalmente al hidrógeno y gases de los volátiles del carbón que se desprenden a esas temperaturas. De estos gases que ejercen presión, el generado por la elevación de temperatura del nitrógeno resulta despreciable y se mantiene casi constante en todo el rango de temperaturas (de 27 a 30 psi comparadas con presiones 100 veces superiores).

Al final, luego de mantener el sistema a la temperatura deseada por el tiempo establecido el sistema era desconectado comenzando el descenso de la temperatura y la presión en forma rápida al principio y cada vez más lenta después, se optó por dejarlo hasta el día siguiente para ser destapado el sistema. Al día siguiente se encontraba que el manómetro del sistema marcaba una presión remanente mayor que la atmosférica a temperatura ambiente, lo que indicaba la generación de gases y la irreversibilidad de la reacción, esta mezcla de gases podría ser hidrógeno no reaccionado, hidrocarburos gaseosos generados y sulfuro, este último fué reconocido por el olor ca-

racterístico que tiene. Reiteramos nuestra consideración de realizar análisis a estos gases debido a que la presión final resultó significativa (de 600 a 750 psi) y debe estar conformada por gases factibles de procesar como hidrocarburos ligeros.

### 5.3.2 TRATAMIENTO A PRODUCTOS

El aspecto que presentaba la carga final luego de evacuado los gases y abierto el recipiente del reactor era de trozos de material negrusco, en algunos casos más fraccionados debido a la evacuación lenta de los gases que ejercían presión y lo fraccionaba al expandirse el sistema; estos trozos y material fino se encontraban en la solución inicial como era de esperarse, tanto en la solución como en la superficie de los sólidos era bastante notorio la presencia de un aceite oscuro. Los materiales sólidos fueron fraccionados más aún y a toda la carga se le fue adicionando 200 ml de benceno como solvente, para la separación de todos los compuestos solubles en este. Toda la mezcla fué dejado en contacto con el solvente por 24 horas.

Transcurrido el tiempo indicado, la mezcla fue filtrada para separar los sólidos y decantada después para separar la fase bencénica de la acuosa que quedaba con una coloración marrón clara (como agua

turbia) pero sin indicios de aceite, el que al parecer se encuentra totalmente en la fase bencénica. La solución acuosa fue desechada aunque sería recomendable que se realice otra extracción con otro solvente capaz de sustraerle los compuestos orgánicos solubles en agua que consideramos deben existir.

De acuerdo a los procedimientos que definimos la solución bencénica fué destilada en dos etapas, la primera en un equipo ordinario de destilación de 500 ml de capacidad, recuperandose la mayor parte del solvente y concentrando la solución hasta 40 ml, lo que después fué destilado en un microdestilador para obtener resultados más confiables, la última destilación se realizó en dos partes a 80 °C (temperatura de ebullición del Benceno) manteniendose hasta el punto en que la solución deje de ebullicir, así el benceno fué evacuado en su totalidad quedando como residuo un líquido viscoso de color negro y de apariencia aceitosa. Cabe indicar que cualquier compuesto orgánico en solución con temperatura de ebullición menor a 80 °C fue destilado junto con el Benceno.

El producto final obtenido debe ser comparable con crudos de petróleo. Para un mejor análisis y caracterización del producto se le realizaron algunas pruebas y análisis, tales como análisis de espectro de absorción en infrarrojo, determinación de propiedades físicas como densidad, y calor de combustión.

### 5.3.3 RESULTADO DE ANALISIS Y RENDIMIENTO

De las pruebas efectuadas según el plan establecido se determinaron los rendimientos de producción de líquidos en base a la cantidad de carbón fijo más la materia volátil del análisis inmediato efectuado al carbón. Los resultados son mostrados en el cuadro N° 18.

Cuadro N° 18:

| RENDIMIENTOS  |            |              |             |                 |                 |
|---|------------|--------------|-------------|-----------------|-----------------|
| BASE: 40 grs de carbón (M.V. = 30.56%, C.F. = 55.16%) |            |              |             |                 |                 |
| PRUEBA  | TEMP. (°C) | TIEMPO (min) | CATALIZADOR | PESO LIQ. (grs) | RENDIMIENTO (%) |
| A   | 280        | 300          | NO          | 0.420           | 1.2             |
| B   | 300        | 300          | NO          | 1.448           | 4.2             |
| C   | 320        | 300          | NO          | 3.195           | 9.3             |
| D   | 300        | 180          | NO          | 1.349           | 3.9             |
| E   | 300        | 300          | SI          | 2.923           | 8.5             |
| F   | 300        | 420          | NO          | 1.965           | 5.7             |
| G   | 320        | 180          | NO          | 3.176           | 9.3             |

Estos rendimientos consideran a la materia orgánica debido a que se descuentan las cenizas y humedad, esto nos muestra la cantidad de líquidos extraídos de todo el carbón posibles con benceno sin considerar los líquidos volátiles que se fueron con los gases evacuados, los compuestos con punto de ebullición por debajo de los 80°C (temperatura de destilación) y así mismo los compuestos orgánicos no solubles en benceno que quedaron junto con el resto de material desechado.

Al producto obtenido se le realizó análisis y pruebas para su caracterización obteniéndose los siguientes resultados:

**DENSIDAD:** En la determinación de la densidad del producto se obtuvo el siguiente resultado:

$$d = 0.803 \text{ gr/cc } \text{ ó } 44.7 \text{ }^\circ\text{API}$$

El valor fue obtenido como promedio de 3 mediciones distintas realizadas con valores entre 0.78 y 0.83 gr/cc.

**CALOR DE COMBUSTION:** Se realizaron pruebas de determinación de calor de combustión de acuerdo a la norma ASTM D240-85, a la solución diluida (antes de la microdestilación) de la prueba F, la que contenía una proporción de 5.6 % en peso del producto en benceno, así mismo se determinó el calor de combustión del Benceno para calcular el valor correspondiente a nuestro producto.

$$Q(\text{benceno}) = 9528.9 \text{ cal/gr}$$

$$Q(\text{solución}) = 9567.4 \text{ cal/gr}$$

De los cálculos se obtiene como resultado que el calor de combustión es igual a:

$$Q(\text{producto}) = 10217.5 \text{ cal/gr} = 18391.4 \text{ BTU/lb}$$

**ESPECTROMETRIA INFRARROJA:** A la muestra le fué realizada una corrida de espectrometría infrarroja con el objetivo de determinar en primera instancia una estructura aproximada, es decir reconocer que tipos

principales de enlace tenemos en nuestro producto. El espectro formado se muestra en la figura N° 12, en este espectro se pueden notar la presencia de picos bastante pronunciados, interpretandose de la siguiente forma:

3350 - 3400  $\text{cm}^{-1}$  : Se evidencia la presencia de enlaces O-H característico de los alcoholes.

2850 - 2950  $\text{cm}^{-1}$  : Es una banda ancha y bien pronunciada, se encuentra la presencia de enlaces C-H alifáticos.

1600  $\text{cm}^{-1}$  : Banda angosta y pronunciada, se presenta enlaces C-H aromáticos.

1450  $\text{cm}^{-1}$  : Banda angosta y bastante pronunciada, indican la presencia de enlaces C-H, dentro de cadenas alifáticas -CH<sub>2</sub>-.

1380  $\text{cm}^{-1}$  : Aunque poco pronunciada pero si distinguible se encuentra una banda probablemente de enlace C-H en grupos CH<sub>3</sub>, es decir en extremos de cadenas.

1230  $\text{cm}^{-1}$  : Una banda ancha que indica la presencia de enlaces -O- probablemente de grupos OH unidos a aromáticos y menos probables enlaces etéricos.

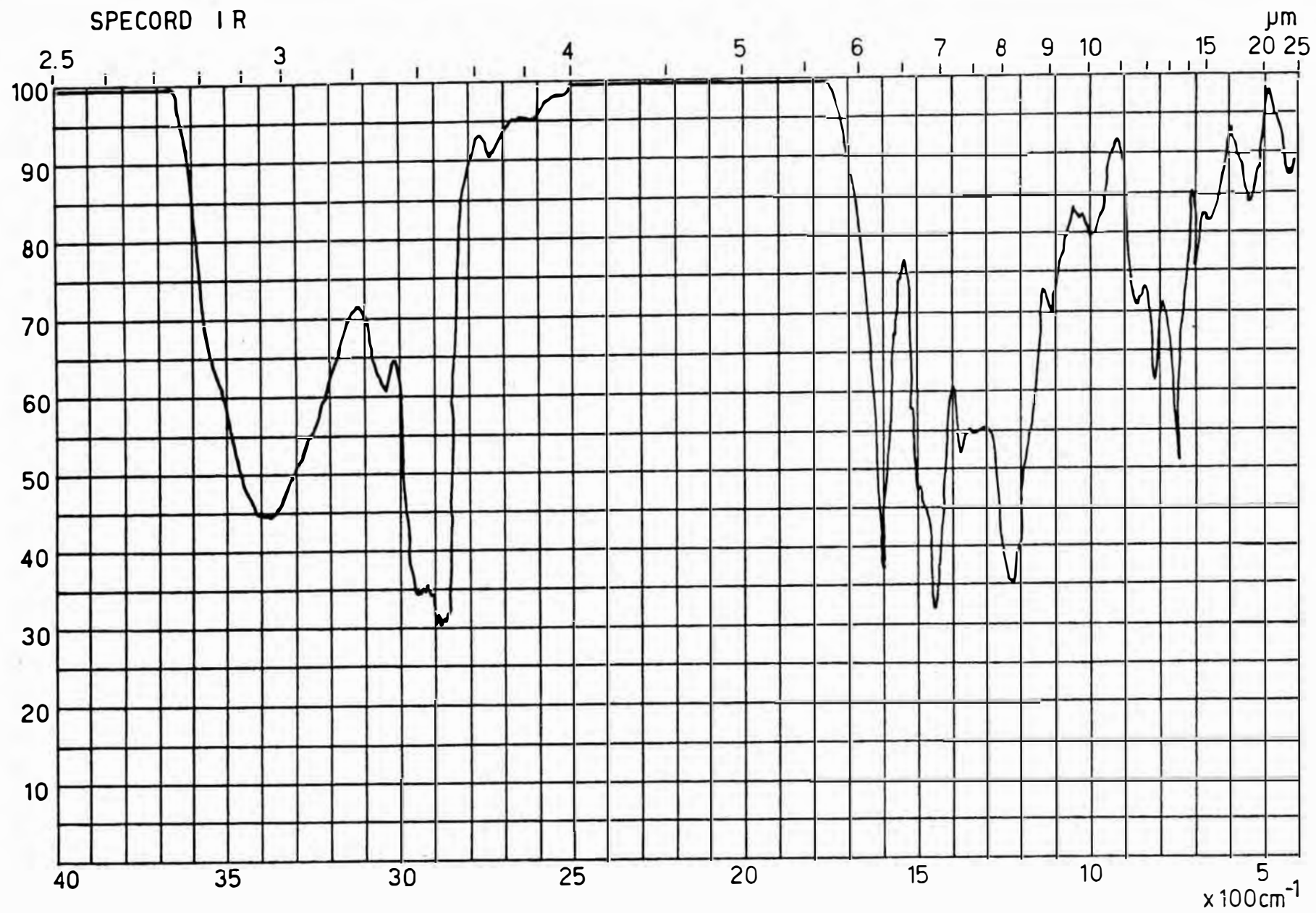


Fig. N° 12 - ESPECTRO INFRARROJO DEL PRODUCTO



## 5.4 DISCUSION DE RESULTADOS Y OBSERVACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos de la evaluación de los rendimientos, del comportamiento del sistema y de los análisis de los productos se pueden hacer observaciones a la relación presión-temperatura de la reacción, a los efectos que producen la variación de algunos parámetros de la reacción en el rendimiento y a las características del producto.

### 5.4.1 RELACION PRESION-TEMPERATURA DE LA REACCION

Una de las características que nos muestra más fácilmente las diferencias que existen entre dos reacciones con algún parámetro modificado es la presión en la reacción. Se considera que la presión en la reacción es generada por la presión de vapor del agua de la solución a la temperatura de la reacción, la presión del nitrógeno usado como atmósfera inerte al elevar su temperatura, la presión del hidrógeno y otros gases generados en la descomposición del formiato de sodio y finalmente la presión generada por los productos de la hidrogenación que a las condiciones de la reacción se volatilizan, más la materia volátil del carbón (estos últimos generalmente compuestos de hidrocarburos ligeros). En el cuadro N° 17 se mostraba las presiones promedio obtenidas en la fase de temperatura constante en cada reacción efectuada (observar el Apéndice C). De este cuadro se

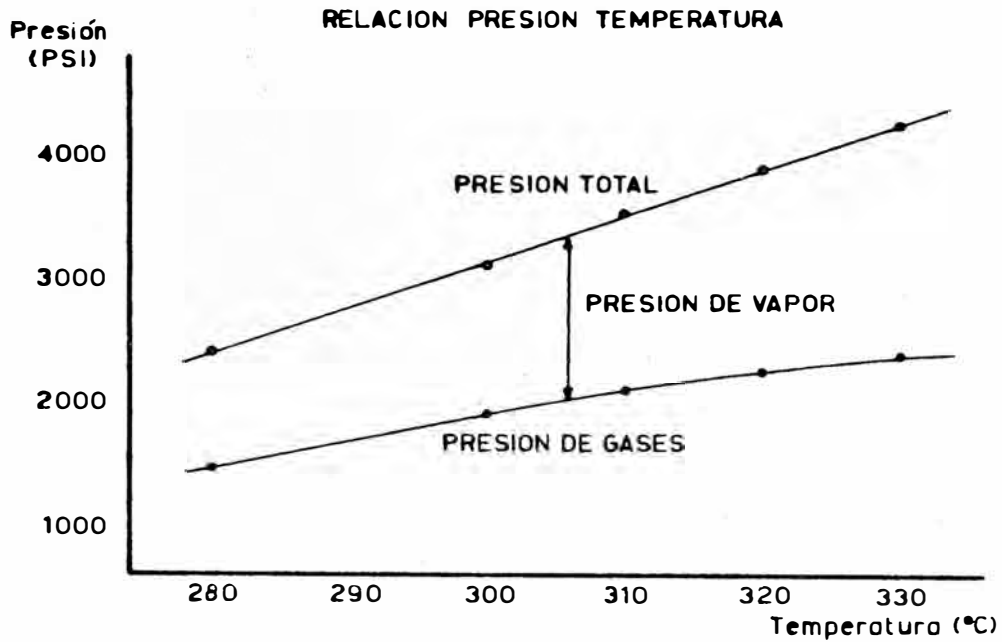


Fig. N° 13 RELACION PRESION-TEMPERATURA

realizó el figura N° 13 en el cual se observa la relación prácticamente lineal (coeficiente de regresión lineal igual a 0.999) entre la presión total y la temperatura de trabajo, esto en el rango de temperaturas en que se trabajó (de 280 a 330 °C).

De estos valores de presión podemos considerar que la presión de nitrógeno resulta despreciable, así mismo considerando que la presión de vapor del agua sea igual a la presión de vapor saturado a la misma temperatura como es considerada en (12) y (13), se tiene que la presión restante corresponde al hidrógeno generado y gases producidos por la hidrogenación. Finalmente la relación de presión de hidrógeno y gases producidos por la hidrogenación con la tempera-

tura es directamente proporcional, es decir, que a mayor temperatura existe mayor cantidad de hidrógeno capaz de reaccionar con el carbón y de producir mayores cantidades de productos (incluyendo volátiles y líquidos). Así mismo en estudios posteriores se pueden utilizar estos datos de referencia y la relación presión-temperatura hallada en programación de nuevas pruebas.

#### 5.4.2 EFECTO DE LOS PARAMETROS SOBRE EL RENDIMIENTO

De acuerdo al plan de trabajo que se estableció se realizaron las pruebas, en base a los resultados se pueden hacer las siguientes observaciones.

##### 5.4.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Como era de esperarse existen un mayor rendimiento cuando la reacción se lleva a cabo a una mayor temperatura, esta relación fué encontrada en trabajos anteriores a este, mencionados ya anteriormente (13). Del cuadro 18 podemos extraer los siguientes datos; mostrados también en la figura N° 14:

| TEMP.  | REND. |
|--------|-------|
| 280 °C | 1.2 % |
| 300 °C | 4.2 % |
| 320 °C | 9.3 % |

Tiempo: 300 min.

| TEMP.  | REND. |
|--------|-------|
| 300 °C | 3.9 % |
| 320 °C | 9.3 % |

Tiempo: 180 min.

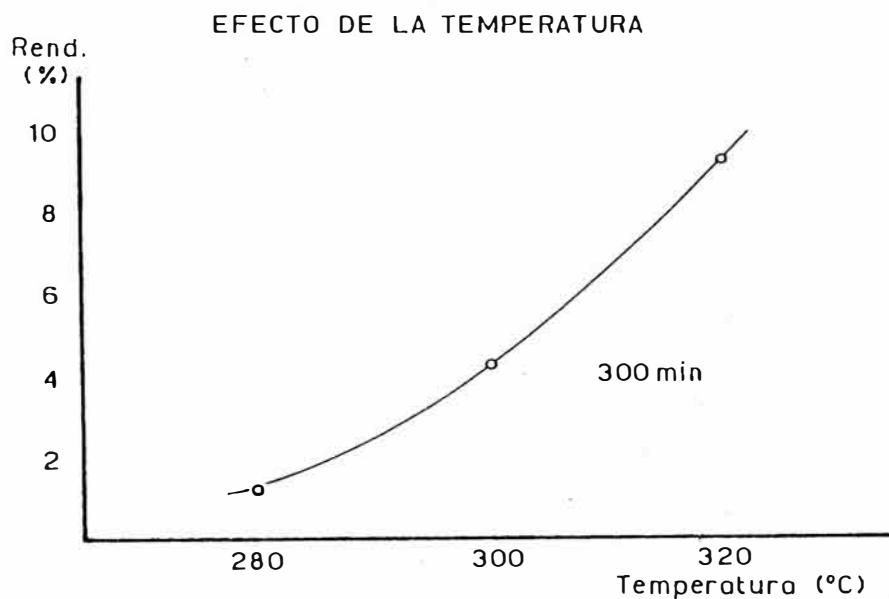


Fig. N° 14 - EFECTO DE LA TEMPERATURA

La relación resulta no lineal en el primer cuadro y con valores bastante similares en los correspondientes en el segundo cuadro comparado con el primero. Las causas de esta relación se pueden explicar de la siguiente manera; la elevación de temperatura genera dos situaciones que favorecen la reacción, por un lado existe una mayor producción de hidrógeno capaz de reaccionar con el carbón y por otro lado se sabe que en las reacciones de hidrogenación la primera etapa del mecanismo es la ruptura pirolítica de la matriz del carbón, es decir producida por la temperatura, quedando material más duro aún a esa temperatura, y una elevación de este parámetro produciría la ruptura pirolítica de estas fracciones más duras proporcionando una mayor superficie donde pueda ingresar el

hidrógeno para saturar las fracciones radicalizadas y por lo tanto una mayor producción de fracciones moleculares de menor número de átomos, entre estos mayores líquidos del carbón.

#### 5.4.2.2 EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA

Al igual que con la temperatura, el efecto del tiempo de residencia en la reacción era previsible. Un mayor tiempo de residencia produce un mayor rendimiento. Del cuadro N° 17 podemos extraer los siguientes datos (ver Fig. N° 15):

| TIEMPO  | REND. |
|---------|-------|
| 180 min | 3.9 % |
| 300 min | 4.2 % |
| 420 min | 5.7 % |

Temp.: 300 °C

| TIEMPO  | REND. |
|---------|-------|
| 180 min | 9.3 % |
| 300 min | 9.3 % |

Temp.: 320 °C

En este caso la relación tampoco resulta lineal se observa que con tiempos bajos el rendimiento varía muy poco, tanto en pruebas realizadas a 300 °C como en las realizadas a 320 °C donde el rendimiento es constante, pero con tiempos mucho mayores (420 min. comparado con 180 y 300 min.) el rendimiento aumenta algo significativamente más. Pero en todo caso es claro que el efecto del tiempo de residencia es menos influyente que la temperatura con variaciones similares de tiempo (de 120 min.) los rendimientos varían de 0.3 a 1.5 % es lógico observar esta diferencia en los efectos

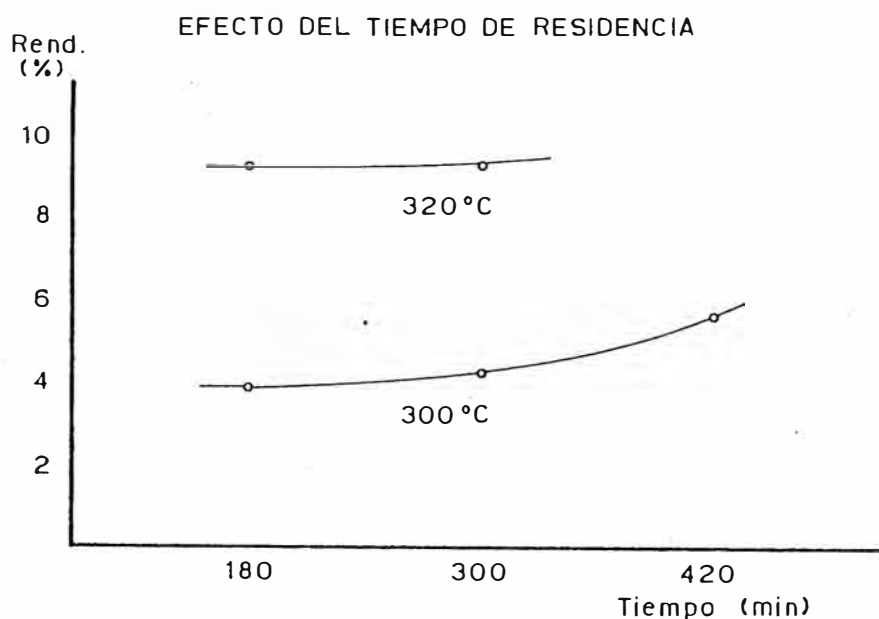


Fig. N° 15 - EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA puesto que la temperatura influye en una de las etapas más importantes en el mecanismo de la reacción como es la pirólisis inicial al contrario del tiempo de residencia debido a que las primeras etapas de la reacción son rápidas (22).

#### 5.4.2.3 EFECTO DE CATALIZADORES

Para la evaluación del efecto que tiene la utilización de catalizadores para mejorar el rendimiento solo se hizo una prueba comparable. Se obtuvo como resultado un rendimiento de 8.5 % (a 300 °C y 300 min. de reacción) con la adición de sulfato de cobalto como catalizador. Resultado comparable con 4.2 % obtenido en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de residencia y sin uso de catalizador. Se observa un aumento sustan-

cial en el rendimiento, comparable con una elevación de temperatura de unos 20 °C, lo que nos demuestra que es una reacción factible de mejorar por el uso de catalizadores. Sería necesario la realización de mayores pruebas para obtener una mejor idea de la influencia de los catalizadores, así como la determinación de los catalizadores óptimos para este tipo de reacción.

#### 5.4.3 CARACTERIZACION DEL PRODUCTO

De los resultados de los análisis realizados a los productos podemos observar que tiene una densidad comparable con un aceite ligero. Así mismo el calor de combustión tiene un valor moderadamente alto. Estos resultados son comparables con los mostrados por los productos de algunas tecnologías que se presentaron en el capítulo anterior y el trabajo realizado por el Dr. M. Chaparro B.

En lo que respecta al espectro infrarrojo tomado al producto podemos observar que existen evidencias de la presencia de grupos OH, esto de acuerdo al mecanismo de reacción descrito en la figura N° 4 sería explicable a la ruptura de enlaces etéricos (O-C) y a la posterior saturación con hidrógeno del radical O- que resulta. Así mismo de acuerdo a lo que se esperaba, existen enlaces H-C en carbonos primarios y secundarios producto de cadenas alifáticas.

**VI**

**CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS**



## CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

- 1.- Luego de experimentar un proceso de hidrogenación de carbón a alta presión y temperatura moderada, se observó que es factible técnicamente la producción de líquidos combustibles a partir de carbón subbituminoso de Jatunhuasi por hidrolícuefacción, habiéndose diseñado un sistema de experimentación a nivel de banco de hidrogenación de carbón y establecido un sistema de análisis mínimo a los productos.
- 2.- El rendimiento de producción de líquidos es sensible a la variación de la temperatura de la reacción, observándose incrementos significativos en el rendimiento con el aumento de la temperatura de reacción. Así mismo este rendimiento resulta menos sensible a la variación del tiempo de residencia, el incremento observado ante un mayor tiempo de reacción es poco significativo; llegando a observar a mayores temperaturas un rendimiento constante ante un incremento del tiempo de reacción.
- 3.- Se observó un apreciable mayor rendimiento con la utilización de una sal mineral como catalizador, aunque solo se realizara una prueba con la utilización de catalizador podemos asegurar esta conclusión dado que este resultado coincide con anteriores experiencias recopiladas en la bibliografía investigada.

- 4.- Consideramos que es necesario una ampliación de los estudios experimentales de este proceso, en especial lo referente al tratamiento de los productos; estos deben incluir un análisis de gases que al final de la reacción mantienen un alto valor en la presión por lo que resultan un factor importante en el balance de materia y por lo tanto en el rendimiento. Así mismo en la extracción de los productos por solventes puede tener una marcha analítica más amplia, utilizando otros solventes adicionalmente lo que permitiría determinar un rendimiento más aproximado.
- 5.- En las pruebas experimentales se utilizó la descomposición térmica del formiato de sodio para proveer de hidrógeno a la reacción, sería importante que se realicen nuevas experiencias utilizando nuevas fuentes de hidrógeno y evaluar el rendimiento de cada sistema y su aplicabilidad en escalas mayores.
- 6.- Por otro lado se han presentado en este trabajo una diversidad de tecnologías de producción de combustibles líquidos a partir de carbón y se ha comprobado la factibilidad técnica de conversión de uno de nuestros carbones en líquidos por lo que creemos que el desarrollo de procesos a mayor escala en nuestro país es posible en el momento y resultaría conveniente desarrollarlas previendo situaciones económicas que lo hagan indispensable.

7.- Si bien las pruebas experimentales se han realizado sobre un carbón del tipo subbituminoso, los resultados según la bibliografía consultada, serían aplicables con seguridad a carbones de bajo rango hasta los bituminosos, los que representan algo más del 25 % de nuestras reservas, las cuales están por confirmar por exploraciones. Además es posible la realización de estudios de aplicación del proceso a carbones de mayor rango con el fin de mejorar sus rendimientos por el uso de catalizadores o variaciones en el proceso.

8.- Para futuros trabajos se sugiere realizar análisis de los productos de la reacción mediante cromatografía de columna y de gases, para identificar algunas compuestos, así comprender mejor la reacción y determinar el uso óptimo del producto.

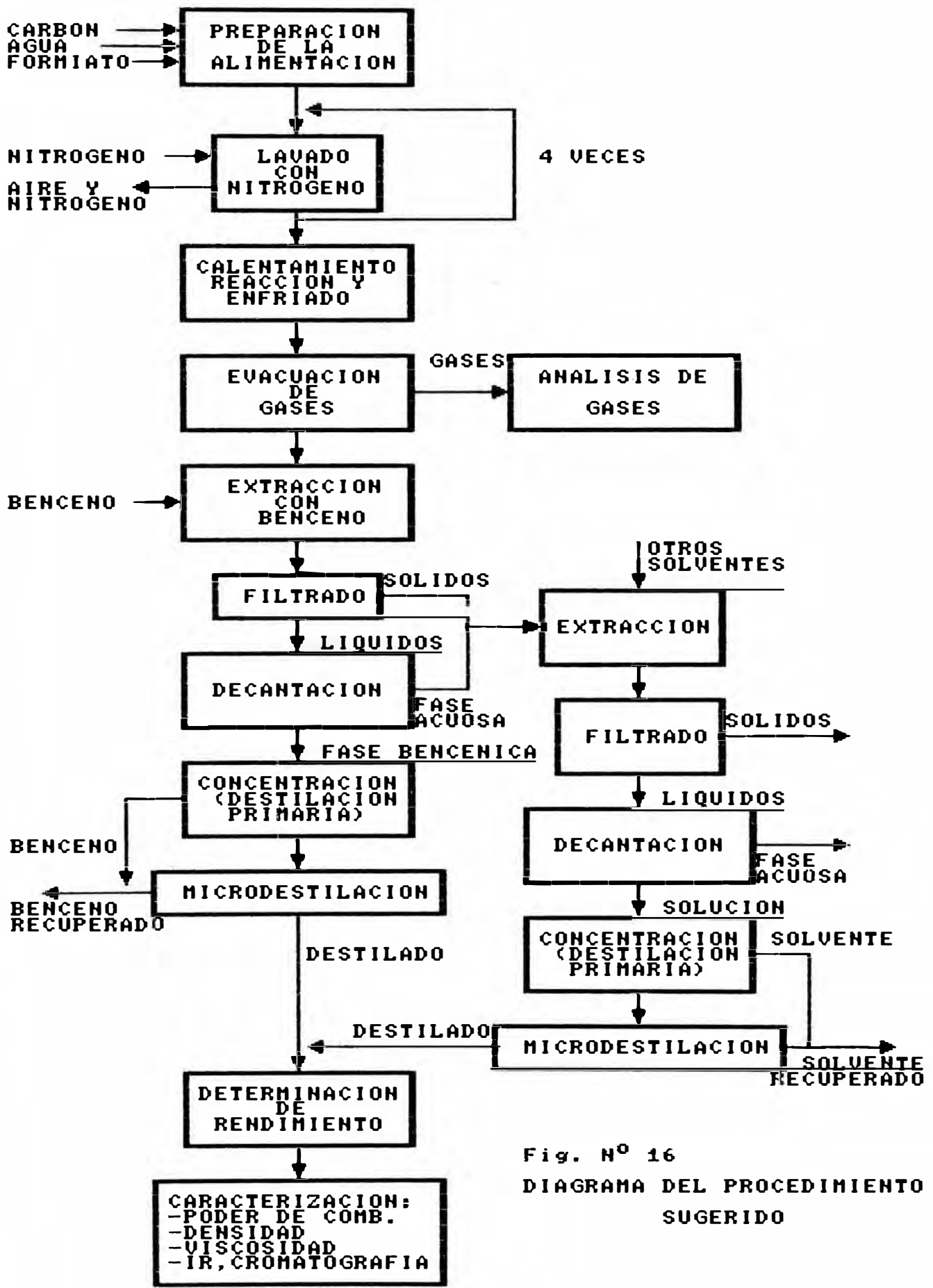


Fig. N° 16  
 DIAGRAMA DEL PROCEDIMIENTO  
 SUGERIDO

**VII**

**BIBLIOGRAFIA**

## B I B L I O G R A F I A

- 1 Acosta de Tello, Ana y Beatriz G. Vizcardo: "ALGUNAS CARACTERISTICAS DE CARBONES PERUANOS". Primer Symposium Nacional del Carbón. 10-14 de Junio de 1985. Lima
- 2 Agramonte Bermejo, Jorge y Alejandra V. Díaz: "EL CARBON MINERAL EN EL PERU Y SUS POSIBILIDADES DE USO". Convención de Ingenieros de Minas. 8-12 de Noviembre de 1982. Lima
- 3 Altuna, José: "ALIMENTACION DE CARBON A QUEMADORES". Ingeniería Química (España) No. 200, Nov. 1985, pag. 343-346
- 4 Angeles Beteta, Pedro M.: "USOS DEL CARBON EN PLANTAS TERMICAS". Primer Symposium Nacional del Carbón. 10-14 de Junio de 1985. Lima
- 5 Antezana Castro, Rafael: "POSIBILIDADES DE SUBSTITUCION DE PETROLEO POR EL CARBON EN EL PERU". Primer Symposium Nacional del Carbón. 10-14 de Junio de 1985. Lima
- 6.- Anthony, R.G. y B.B. Singh: "OLEFINS FROM COAL VIA METHANOL". Hydrocarbon Processing. March 1981. pag. 85-88.

- 7 Auer, Peter (Editor): "ADVANCES IN ENERGY SYSTEMS AND TECHNOLOGY". vol. 1, Academic Press, New York. 1978. pag. 243-326
- 8 Bodle, William W. y Kirit C. Vyas: "CLEAN FUELS FROM COAL". The Oil and Gas Journal, August 26, 1974. pag. 73-88
- 9 Brame, J.S. y J.G. King: "FUEL SOLID, LIQUID AND GASEOUS". 6ta. Edición. Edward Arnold (Publisher) Ltd. London. 1967  
Chapter 4: "Coal and its constituents". pag. 51-75  
Chapter 5: "Composition and clasificación of coal". pag. 76-107  
Chapter 10: "Production of fuel by hydrogenation". pag. 258-273  
Chapter 18: "Fuel Analysis". pag. 440-455
- 10.- Castillo Neyra, Percy R.: "POSIBILIDADES DE UTILIZACION DE CARBONES NACIONALES Y SU ADECUACION A LAS CARACTERISTICAS REQUERIDAS EN LOS DIVERSOS SECTORES INDUSTRIALES DE NUESTRO PAIS". Primer Symposium Nacional del Carbón. 10-14 de Junio de 1985. Lima
- 11.- Chaparro Beltrán, Manuel: "CONVERSION DE MATERIAL CELULOSICO EN COMBUSTIBLES LIQUIDOS". Ingeniería Química (España) No. 148, Julio 1981. pag. 115-119
- 12.- Chaparro Beltrán, Manuel: "DESCOMPOSICION TERMICA DE FORMATOS DE SODIO Y POTASIO". Universidad e Indus-

tria. Organo Divulgativo del Postgrado en Ing. Química. Universidad de Oriente (Venezuela). No. 8, Diciembre de 1981. pag 16-25

- 13.- Chaparro, Beltrán, Manuel; Edgar Hernández H. y Jairo Cabrera S.: "HIDROGENACION DEL CARBON DEL NARICUAL". Ingeniería Química (España) No. 186, Setiembre 1984. pag. 93-96
- 14.- Deckwer, W.D.; R. Kokuun; E. Sanders y S. Ledakowics: "KINETICS OF FISCHER TROPSCH SYNTHESIS IN SLURRY PHASE". 6b.351, World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo 1986. pag. 557-560
- 15.- Deutsch, David J. y Phillip M. Kohn: "MATERIAL EQUIPMENT FOR CONVERSION OF COAL". Chemical Engineering, June 2, 1980. pag. 35-38
- 16.- Deutsch, David J.: "COAL CONVERSION: HOW TO DEAL WITH VALVE PROBLEMS". Chemical Engineering, December 1, 1980. pag. 41-43
- 17.- Du Plessis, M.P.: "COAL CONVERSION RESEARCH". CIM Bulletin, February 1981. pag. 81-88
- 18.- Dunin-Borkowski, Estanislao; Katarzyna Goluchoweska: "EL DESARROLLO DE LA SITUACION DEL CARBON EN EL PERU DURANTE LOS ULTIMOS TRES ANOS Y SU EVALUACION". De Re Metallica. Año VII Núm. 29-30. Ene-Abr. 1989. pag. 22-28



- 19.- Evangelista Sanchez, Roger: "IMPORTANCIA DEL CARBON EN EL PERU". Symposium "Carbón Energético, Eléctrico, Siderúrgico e Industrial". 28-30 de Setiembre de 1989. Chimbote
- 20.- Galya, Laurine G.; Donald C. Cronauer; Paul C. Painter y Norman C. Li: "THERMAL INESTABILITY OF COAL DERIVED NAPHTA". Industrial & Engineering Chemistry. Fundamentals, vol. 25, No. 1 (February 1986) pag. 129
- 21.- Garg, Diwakar y Edwin N. Givens: "COAL LIQUEFACTION CATALYSIS BY INDUSTRIAL METALLIC WASTES". Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, vol. 24, No. 1 (January 1985) pag. 66
- 22.- Gates, Bruce C.: "LIQUEFIED COAL BY HIDROGENATION". Chemtech, February 1979. pag. 97-102
- 23.- Ghosh, A.K.; G.N. Prasad; J.B. Agnew y T. Sridhar: "GENERALIZED KINETIC MODEL FOR THE UNCATALYZED HIDROLIQUEFACTION OF COAL". Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, vol 25, No. 2 (April 1986) pag. 464-471
- 24.- Greens II, Edward A.; Frank Hershkowitzs; Ronald R. Holten; John H. Shinn y Theodore Vermeulen: "COAL LIQUEFACTION CATALYSIS BY ZINC CHLORIDE MELTS IN COMBINATION WITH ORGANIC SOLVENTS". Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, vol. 19, No. 3 (July 1980) pag. 396-401

- 25.- Marion, Larry: "BIOLOGICAL METHODS COMPETE FOR WASTEWATER-CLEANUP JOB". Chemical Engineering, June 16, 1980. pag. 82-86
- 26.- Miller, Irene R.: "LOOKING AT CATALYSTS FOR IMPROVING LIQUEFACTION ROUTES", Chemical Engineering, June 30, 1980. pag. 52-54
- 27.- Miranda, José L.; Carlos Fondevilla y Juan Adanez: "GASIFICACION CATALITICA DE CARBON". Ingeniería Química (España) No. 188, Noviembre 1984. pag. 145-150
- 28.- Moore, Eliwood (Editor): "COAL- ITS PROPIERTIES, ANALYSIS, CLASSIFICATION, GEOLOGY, EXTRACTION, USES AND DISTRIBUTION". John Wiley & Sons Inc., New York, 1974. pag. 1.15-1.59
- 29.- Nalithan, Ramakrishna V. y Mario J. Moniz: "EFFECT OF COAL RANK AND PROCESS CONDITIONS ON TEMPERATURE DISTRIBUTION IN A LIQUEFACTION REACTOR". Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development vol. 25, No. 2 (April 1986) pag. 570-574
- 30.- Ogo, Yoshiaki y Yukio Miyamoto: "CHEMICAL REACTION ENGINEERING ANALYSIS ON MORWELL BROWN COAL LIQUEFACTION IN A DONOR SOLVENT". 6b-256, World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo 1986. pag. 444-447
- 31.- O'Hara, J.B.: "COAL LIQUEFACTION". Hydrocarbon Processing, November 1976. pag. 221-226

- 32.- Okutani, Takeshi y Neil R. Foster: "NOVEL KINETIC ANALYSIS OF COAL LIQUEFACTION". Industrial & Engineering Chemistry, Fundamentals. vol. 22, No. 3 (August 1983) pag. 308-311
- 33.- Papic, M.M.: "COAL LIQUEFACTION VIA SASOL FISCHER TROPSCH SYNTHESIS". CIM Bulletin, June 1981. pag. 60-64
- 34.- Patzer II, John F. y Angelo A. Montagna: "COAL LIQUEFACTION CATALYSIS". Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development. vol. 19, No. 3 (July 1980) pag. 382-386
- 35.- Perry, Harry: "COAL CONVERSION TECHNOLOGY". Chemical Engineering, July 22, 1974. pag. 88-101
- 36.- Postigo, Luis: "QUIMICA GENERAL APLICADA". Editorial Ramón Sopena. Barcelona 1965. pag 745-746
- 37.- Ricci, Larry J.: "DESIGNERS FIND ANSWERS FOR SYNFUELS PROCESSING". Chemical Engineering, July 27, 1981. pag. 29-35
- 38.- Rojas, Mario; Emilio Porras; Doris Diaz y Arsedio Carbajal: "ESTUDIOS DE METANACION, GASIFICACION Y APLICACION DOMESTICA DEL CARBON". Primer Symposium Nacional del Carbón. 10-14 de Junio de 1985
- 39.- Romeuf, Jean: "LE CHARBON". Presses Universitaires de France. Paris 1961. pag. 29

- 40.- Sahin, Turgut; Lloyd Berg y F.P. McCandless:  
"CATALITIC UPGRADING OF SOLVENT REFINED COAL (SRC  
II): II.- THE EFFECT OF IMPREGNATION TECHNIQUE AND  
WATER ADDITION TO THE FEED". Industrial & Engineering  
Chemistry, Process Design and Development. vol. 24,  
No. 3 (July 1985) pag. 877-882
- 41.- Sander, Gisèle: "REGAIN D'INTERET POUR LE CHARBON".  
Mines et Metalurgie. No. 155, Nov-Dic 1980. pag 7-11
- 42.- Santillana Soto, Jaime (PETROPERU): "ESTUDIOS Y PRO-  
YECTOS DE PETROPERU S.A. EN EL EMPLEO DEL CARBON  
MINERAL COMO COMBUSTIBLE ALTERNATIVO A LOS DERIVADOS  
DEL PETROLEO". Symposium "Carbón Energético, Eléctri-  
co, Siderúrgico e Industrial". 28-30 de Setiembre de  
1989. Chimbote
- 43.- Schwaderer, Roseann (Editor): "SYNFUELS HANDBOOK  
1981". Mac Graw-Hill, Inc. Washington 1981.
- 44.- Speich, Peter: "LIGNITE PROCESSES PLANNED IN  
GERMANY". Hydrocarbon Processing, July 1981. pag.  
171-176
- 45.- Suzuki, Toshimitsu; Osamu Yamada; Katsuhisa Fujita;  
Yonishinobu Takigami y Yoshihisa Watanabe:  
"HYDROLIQUEFACTION OF ILLINOIS No. 6 COAL USING IRON  
PENTACARBONYL". Industrial & Engineering Chemistry,  
Process Design and Development. vol. 24, No. 3 (July  
1985) pag.832-836

- 46.- Swabb Jr., L.E.: "LIQUID FUELS FROM COAL FROM R&D TO AN INDUSTRY". Science, vol. 199, February 1978. pag. 619-622
- 47.- Syamial, M. y Charles V. Withmann: "CONTINUOUS REACTION MIXTURE MODEL FOR COAL LIQUEFACTION KINETICS". Industrial & Engineering Chemistry, Fundamentals, vol. 24, No. 1 (February 1985) pag. 82-90
- 48.- Tart, K.R. y T.W.A. Rampling: "METHANATION KEY TO SNG SUCCESS". Hydrocarbon Processing, April 1981. pag. 114-118
- 49.- Tipler, W.: "PROSPECTS FOR THE OPERATION OF DIESEL ENGINES ON COAL OR ITS DERIVATIVES". incl. en: Power Plants and Future Fuels. Institute of Mechanical Engineer. London 1975. pag. 119-125
- 50.- Treseder, R.S.: "GUARDING AGAINST HYDROGEN EMBRITTLEMENT". Chemical Engineering, June 29, 1981. pag. 105-108
- 51.- Vyas, K.C. y W.W. Bodle: "COAL AND OIL-SHALE CONVERSION LOOKS BETTER". The Oil and Gas Journal, March 24, 1975. pag. 45-53
- 52.- Wall, James D.: "SYNFUELS-BIRTH OF AN INDUSTRY", Hydrocarbon Processing, June 1981. pag. 119-123
- 53.- Yamura, Motowo; Satoshi Ohshima; Kikuko Hayamizu;

Yasunori Kuriki y Mitsutaka Kawamura: "A STUDY ON THE MECHANISM OF THE INTIAL STAGE OF COAL LIQUEFACTION". 6b-257, World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo 1986. pag. 448-451

- 54.- "SYNTHETIC LIQUID FUEL DEVELOPMENT: ASSESSMENT OF CRITICAL FACTORS". Energy Research & Development Administration. Division of Transportation Energy Conservation. Washington 1976. pag. 14 y 26
- 55.- "NUEVA MEZCLA DE COMBUSTIBLE LIQUIDO Y CARBON". Industrial World en Español, Junio 1985. pag. 22-25
- 56.- "LE CHARBON DANS LE MONDE". Mines et Metalurgie, No. 154, Set-Oct. 1980. pag. 8-10
- 57.- "POLICY CHANGES TORPEDO SRC II". Chemical Engineering, July 27, 1981. pag. 25
- 58.- "UPS AND DOWNS AT H-COAL". Chemical Engineering, June 15, 1981. pag. 33-35
- 59.- "LET'S GET MOVING ON SYNFUELS". Chemical Engineering, August 10, 1981. pag. 5

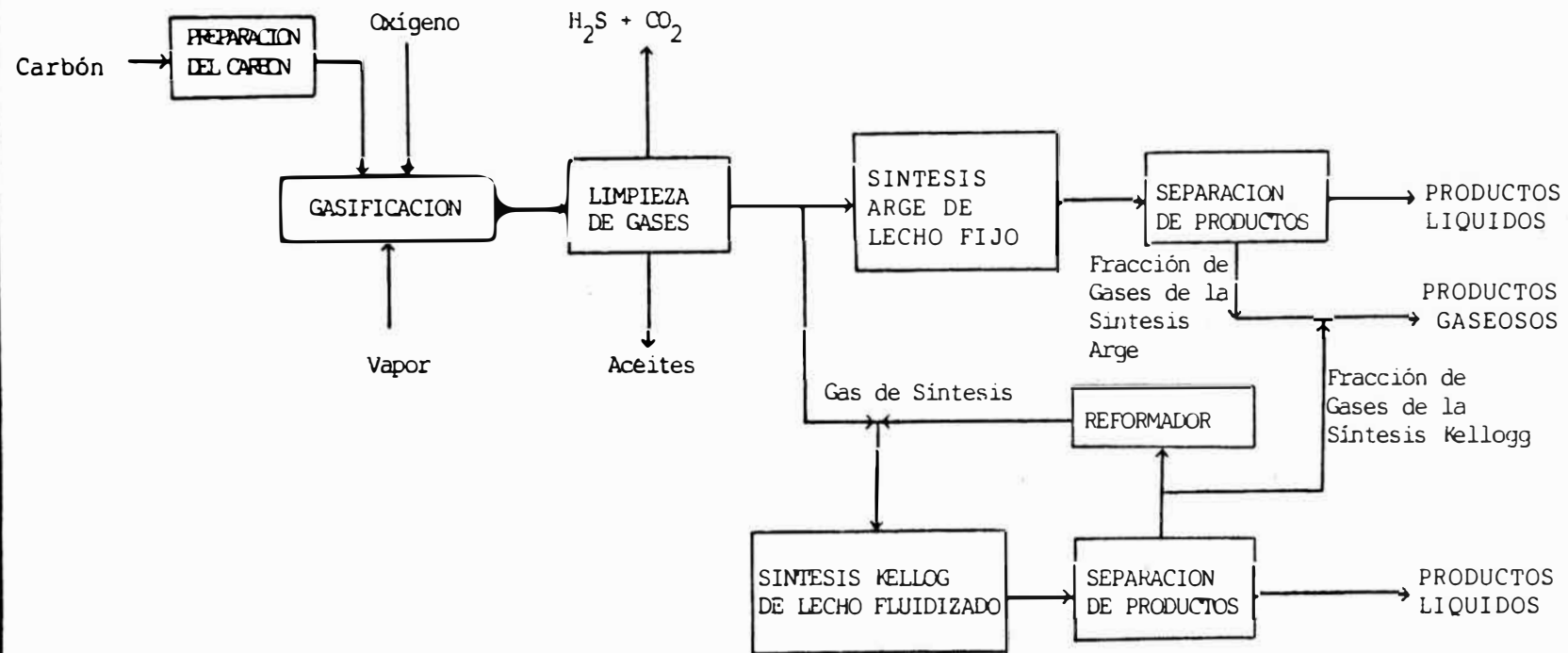
## **VIII**

### **APENDICES**

**APENDICE A**

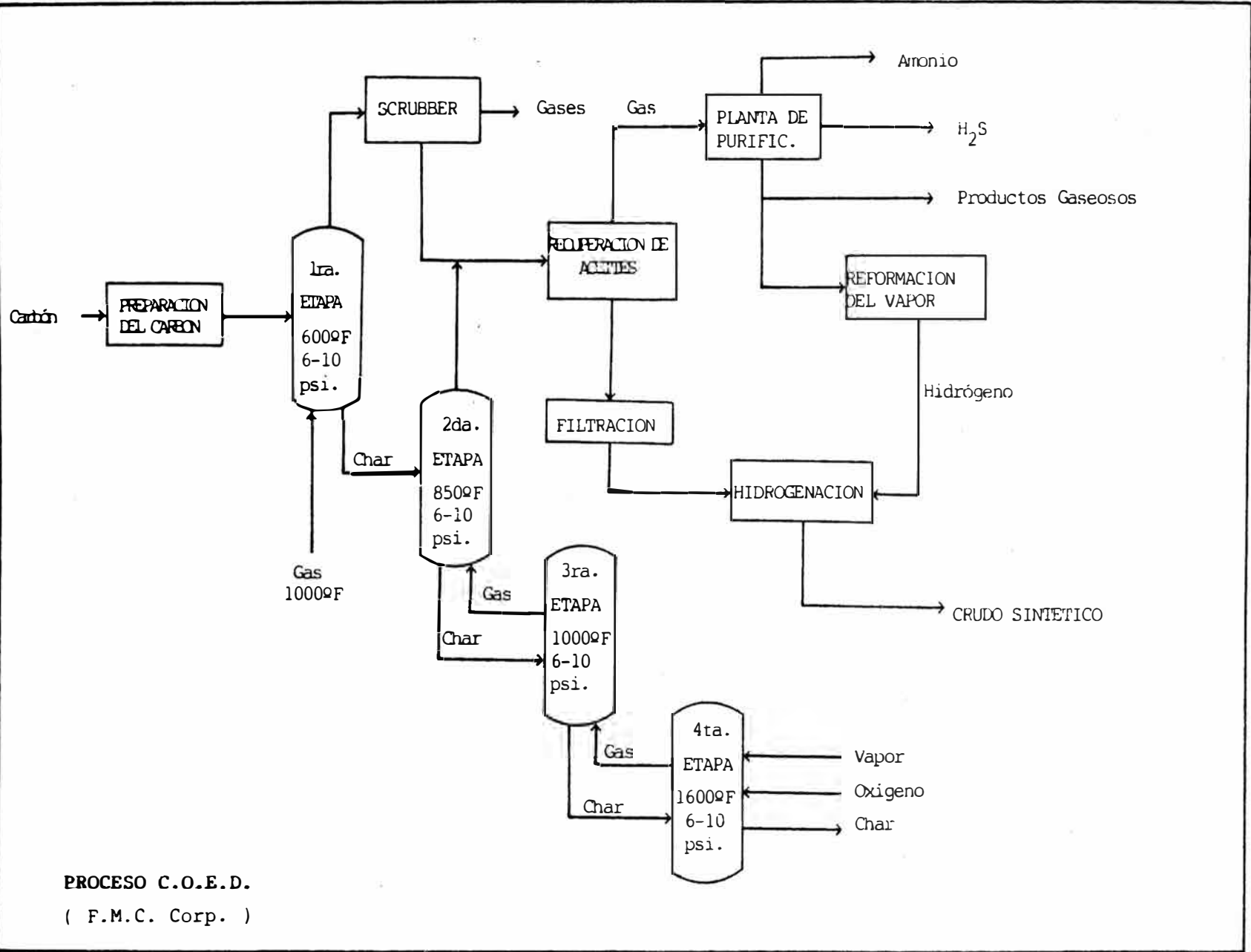
**DIAGRAMAS DE FLUJO DE TECNOLOGIAS  
DE LICUEFACCION DE CARBON**



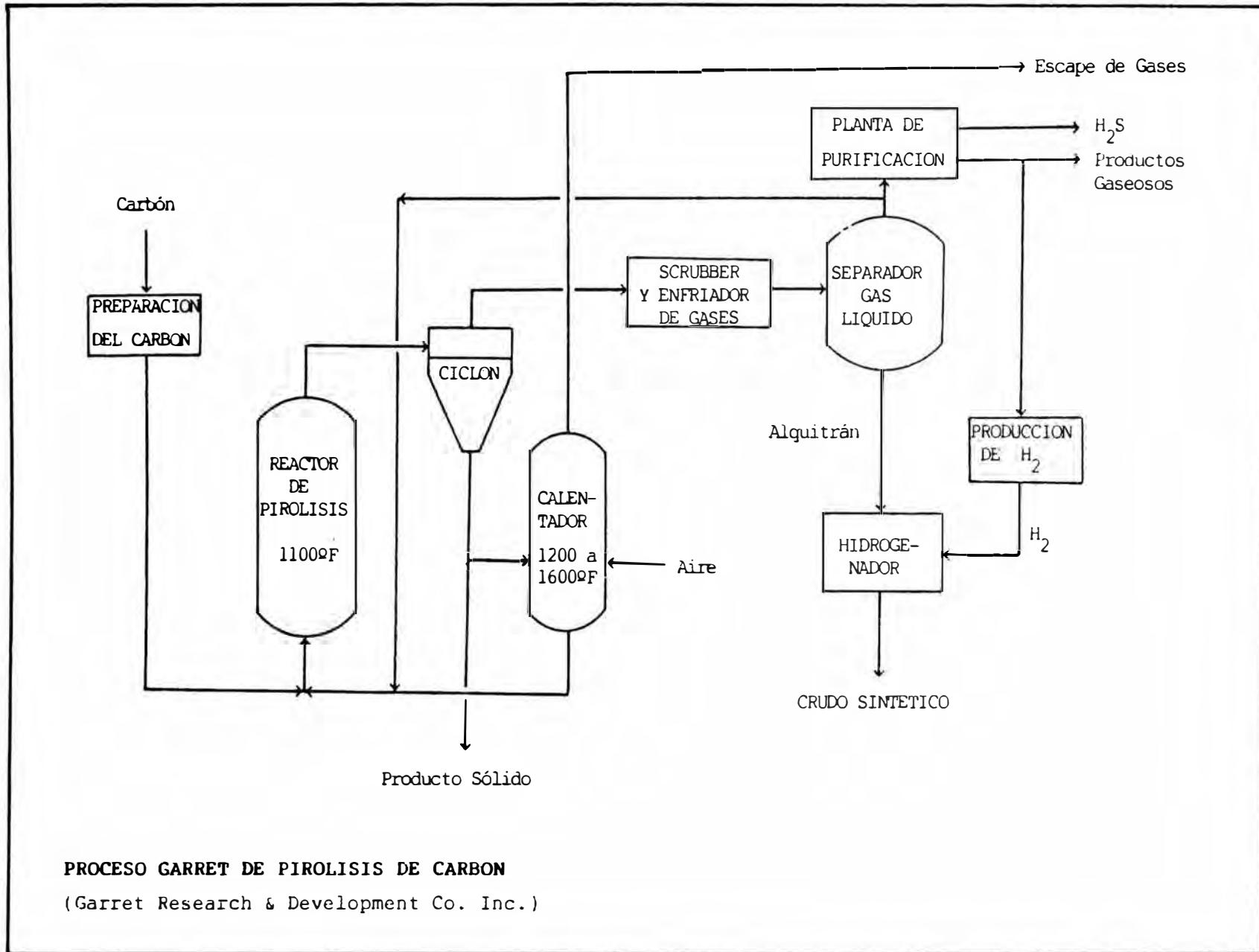


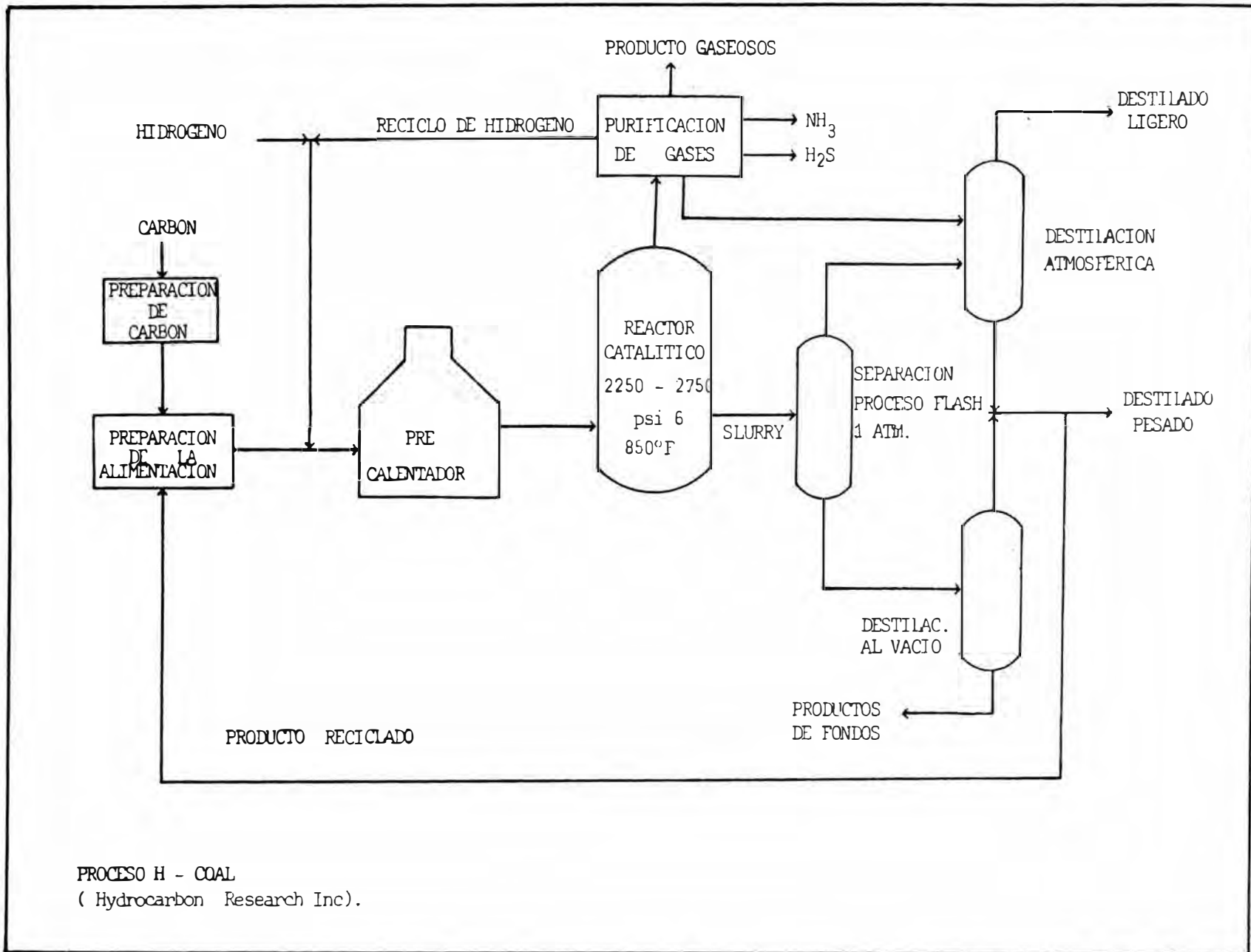
**PROCESO FISCHER-TROPSCH**

(M.W. KELLOGG Co. and ARGE-ARBEIT GEMEINSCHAFT LURGI and RUHRCHEMIE)

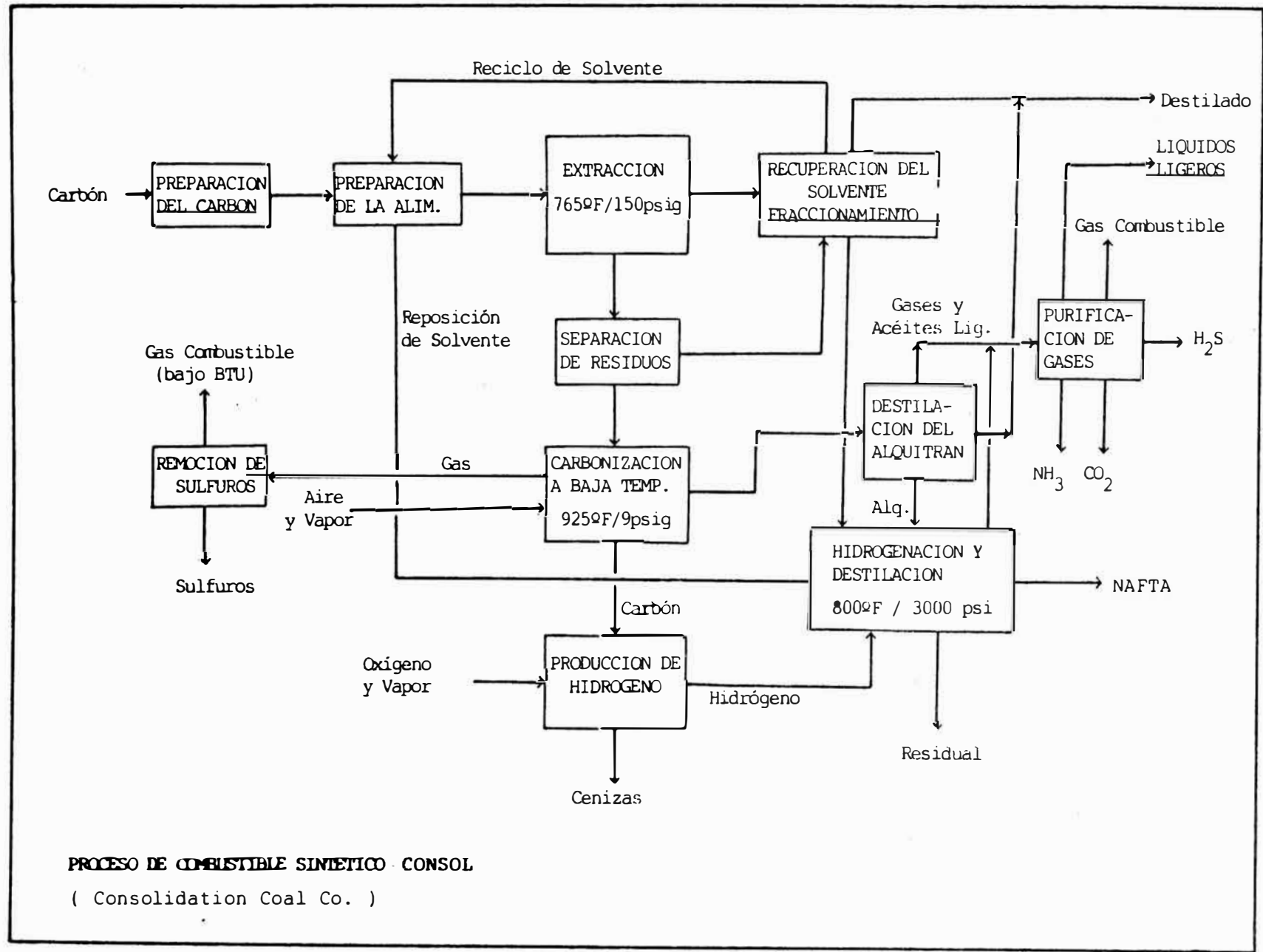


PROCESO C.O.E.D.  
( F.M.C. Corp. )

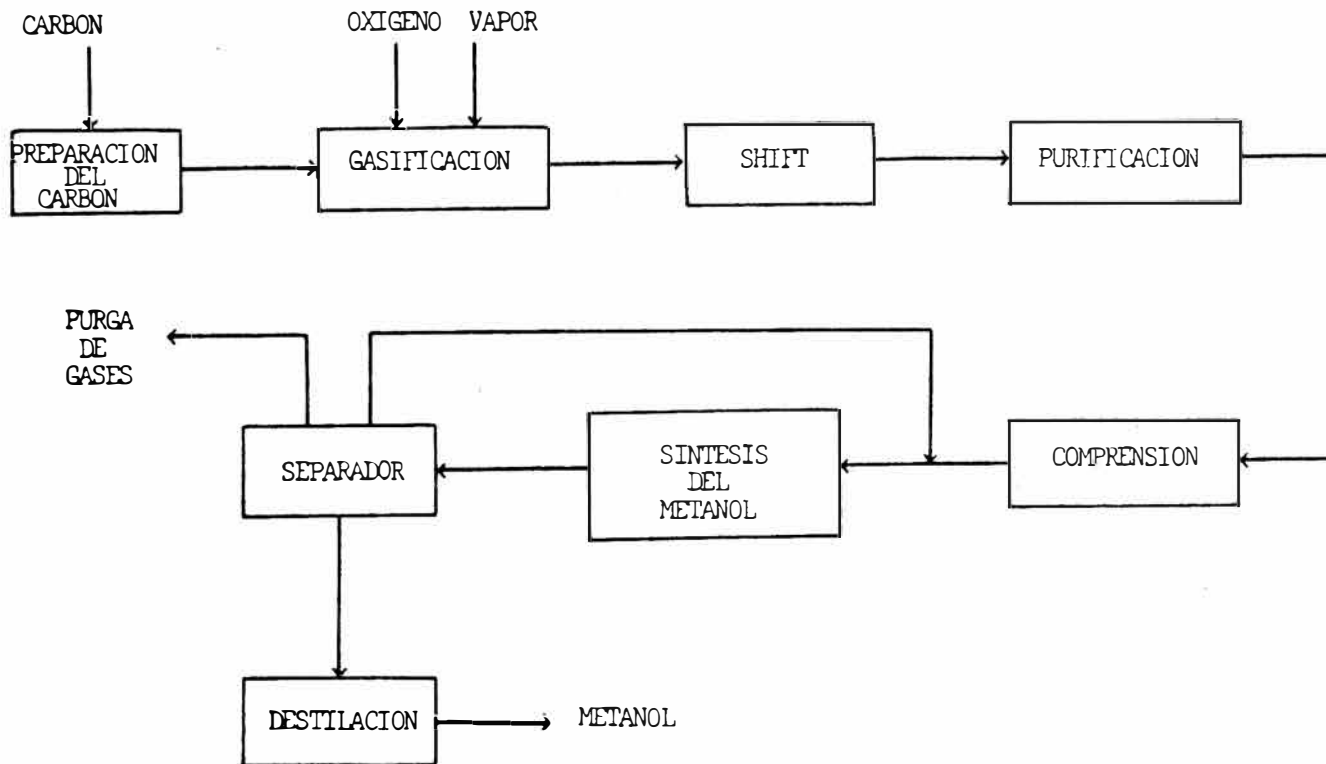




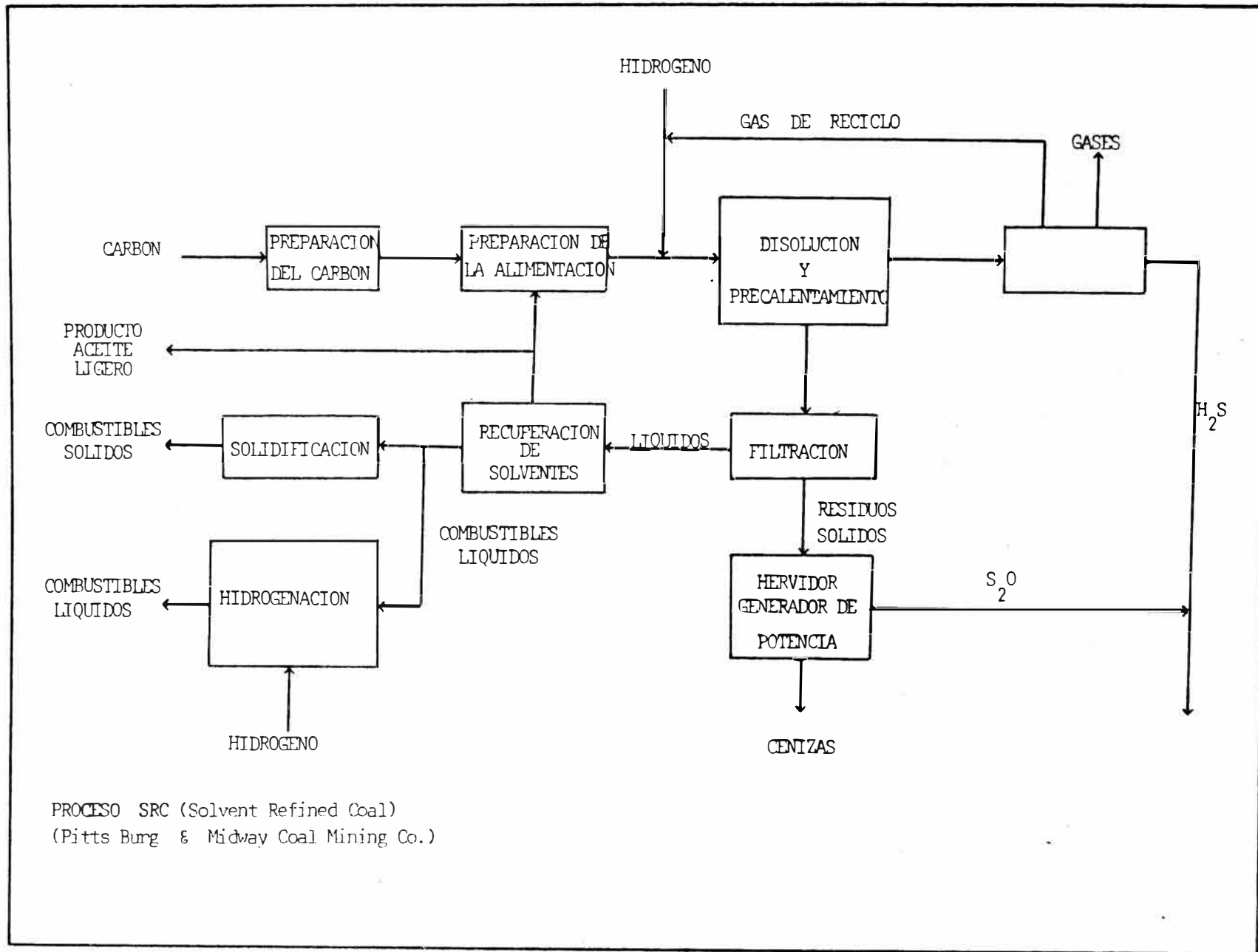
PROCESO H - COAL  
( Hydrocarbon Research Inc).

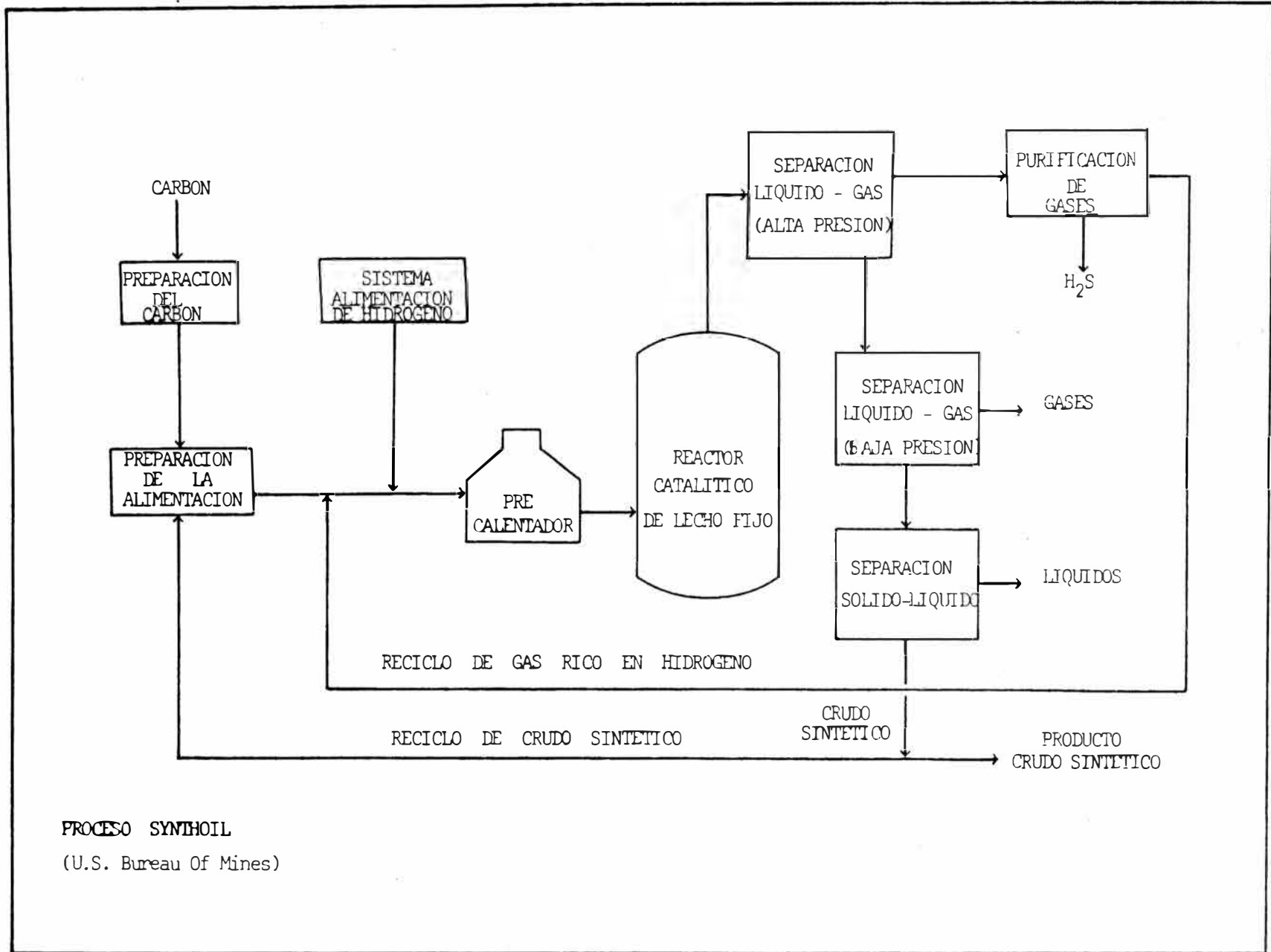


**PROCESO DE COMBUSTIBLE SINTETICO CONSOL**  
 ( Consolidation Coal Co. )



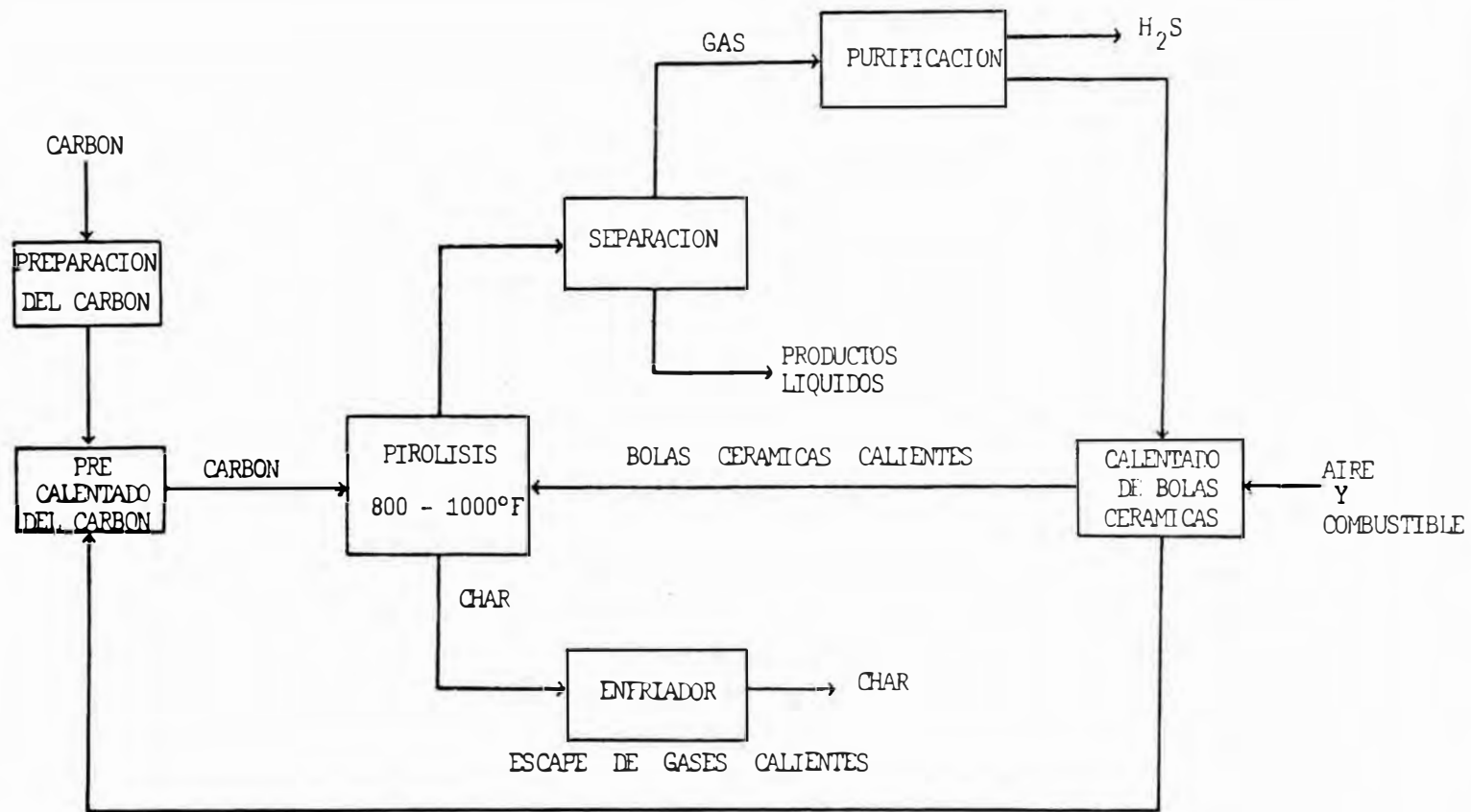
PROCESO DE SINTESIS DE METANOL





PROCESO SYNTHOIL  
(U.S. Bureau Of Mines)





PROCESO TOSCOAL  
 ( Oil Shale Corp. )

## **APENDICE B**

**GENERACION DE HIDROGENO POR  
DESCOMPOSICION DE FORMIATO  
DE SODIO EN SOLUCION ACUOSA**

## **GENERACION DE HIDROGENO POR DESOMPOSICION DE FORMIATO DE SODIO EN SOLUCION ACUOSA**

Creemos importante y necesario tocar el tema de generación de hidrógeno por lo que transcribimos el trabajo desarrollado por el Dr. Manuel Chaparro Beltrán, Universidad de Oriente-Núcleo Anzoátegui (12), luego presentamos los resultados de nuestra prueba preliminar de generación de hidrógeno por descomposición de formiato de sodio.

### **DESCOMPOSICION TERMICA DE FORMATOS DE SODIO Y POTASIO**

AUTOR: Manuel Chaparro Beltrán

Universidad de Oriente - Núcleo Anzoátegui

Departamento de Fisicoquímica Aplicada

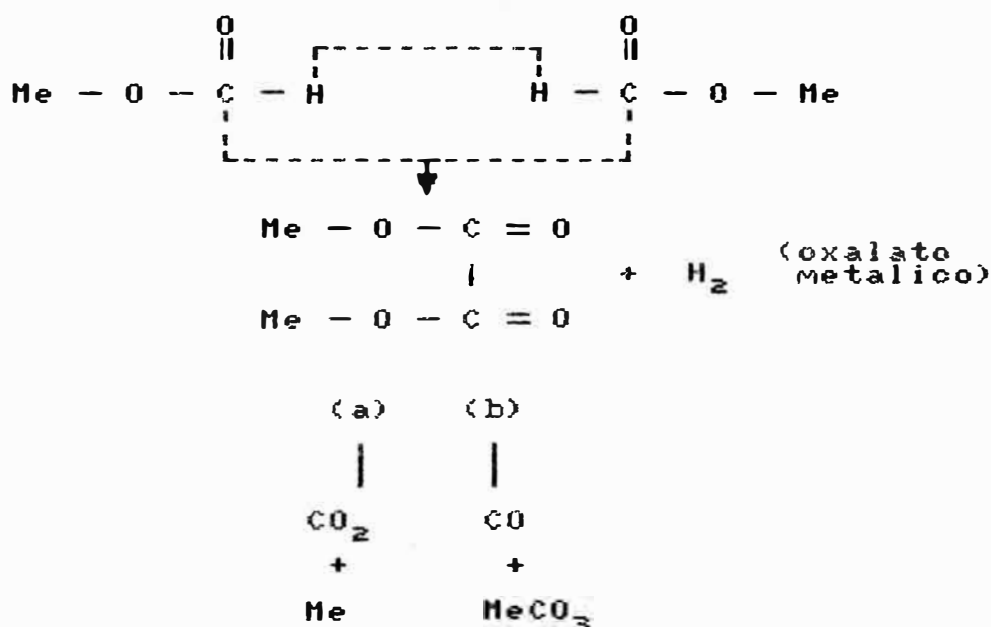
A pesar de la importancia de formatos alcalinos como fuente de hidrógeno activo y monóxido de carbono, poco aparece en la literatura sobre la manera de su descomposición.

Existen experimentos sobre la descomposición térmica de los formatos metálicos: magnesio, níquel, cobalto, cobre, litio, zinc, hierro, uranio, calcio, bario, potasio y sodio. Las investigaciones realizadas, relacionadas con la descomposición térmica de los formatos metálicos fueron esencialmente enfocadas bajo el punto de vista de los productos orgánicos que pueden formarse. Se han encontrado

una cantidad apreciable de metil formatos durante la descomposición de formato de zinc. Formato de litio produce acetona, mientras que formato de plomo, produjo formaldehído y alcohol metílico.

### ECUACIONES QUIMICAS

Bajo la acción de calor, los formatos de potasio y sodio pueden actuar en la siguiente manera:



Me = Metal

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La solución de formatos se cargó en la autoclave a la temperatura ambiental y luego se sometió a presión con nitrógeno con el objeto de detectar escapes de gas en el sistema. Después de la prueba a presión, el nitrógeno se evacuó hasta equilibrarla con la presión atmosférica y la válvula se cerró.

Lecturas de temperatura y presión se tomaron cada 5 minutos, debido a la importancia de la relación presión-tiempo con la temperatura. Esta relación nos indicó una manera de apreciar y medir la tasa de descomposición y naturalmente este valor dependía de la cantidad de sal y agua cargada al sistema.

La presión total en cualquier momento representa la suma de presiones causadas por la presión del "steam" y la presión ocasionada por los productos gaseosos durante la descomposición de la sal. En esta base es posible calcular la presión de los gases producidos mediante la sustracción de la presión del "steam" de la presión total del sistema. La presión de gas formada se dibujó contra el tiempo de descomposición (S.T.P.) y las curvas se muestran en la figura b.1. Las curvas presión-tiempo con temperatura indican que la descomposición ocurre con evolución de gas y además que la presión aumenta con el tiempo de descomposición.

La composición de los gases se determinaron por cromatografía. Durante el curso de la reacción muestras de gases fueron tomadas periódicamente. El análisis de la fase líquida se realizó después de que la autoclave había enfriado a la temperatura ambiental.

La cantidad de gases producido en cada experimento fueron calculados a sus equivalentes en litros a S.T.P. en cada caso. El contenido de agua en el gas se estimó asu-

miendo que la presión parcial del agua era igual a la presión de vapor a la apropiada temperatura.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Alguno de los resultados son ilustrados graficamente en las figuras (b.1, b.2), mientras en el cuadro (b.1), se proporcionan una lista más detallada.

La relación presión-tiempo con temperatura en la figura b.1, demuestra que el grado de descomposición aumenta con la temperatura. En el experimento 88, la temperatura se mantuvo constante a 280 °C por espacio de 50 minutos. La cantidad de hidrógeno formado fue únicamente 0.98 litros, el cual representa 8.75% del potencial de hidrógeno que puede producirse por 0.5 moles de formato de sodio.

En el experimento 87, la cantidad de gas formado en los primeros 33 minutos gastados para alcanzar la temperatura de 305 °C fue de 4.33 litros. La temperatura se mantuvo constante a 305 °C por otros 40 minutos. La cantidad de gas producido fue de 7.98 litros, así que la conversión total de formato fue de 48.12% el cual representa un valor de tres veces más grande que en el experimento 88.

En el experimento 86 la temperatura de 335 °C se logró en 42 minutos. Esta temperatura se mantuvo constante por otros 43 minutos. La cantidad de gas formado durante el primer y segundo período de calentamiento fue de un 39% y 61% del total de gas formado al final del experimento (13.2 litros). La conversión de formato fue 78.1% el cual repre-

Descomposición Térmica de HCOONa en solución ACUOSA

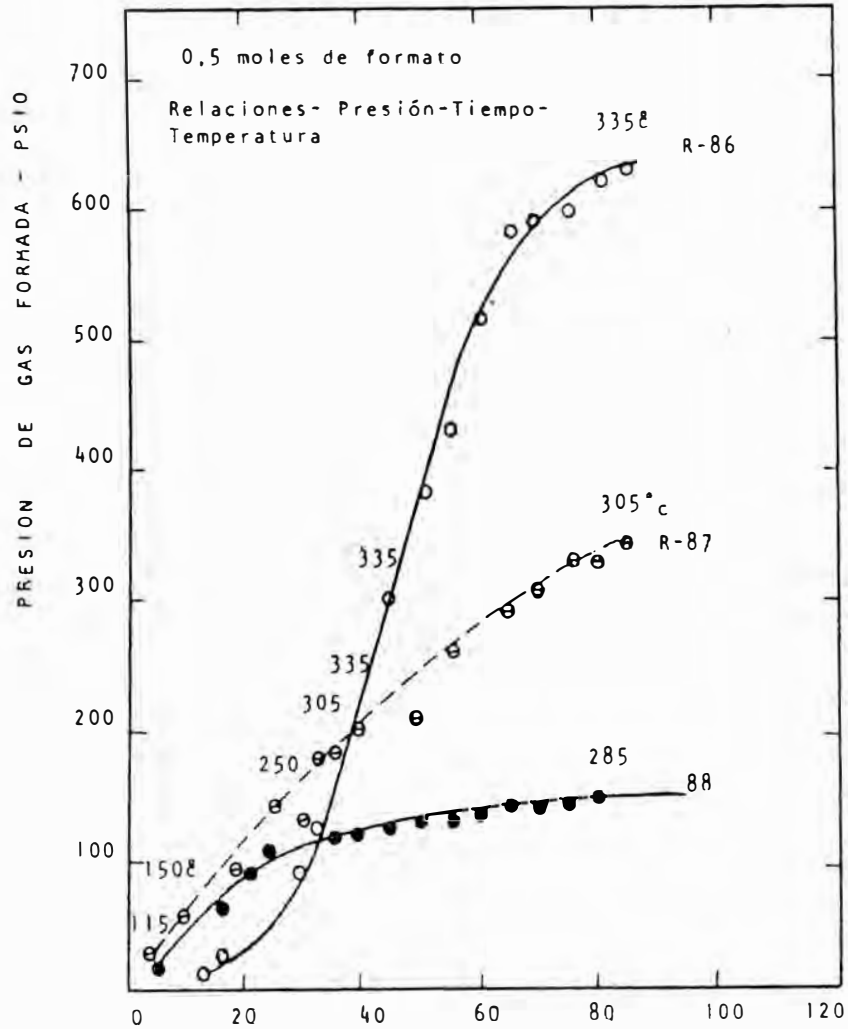
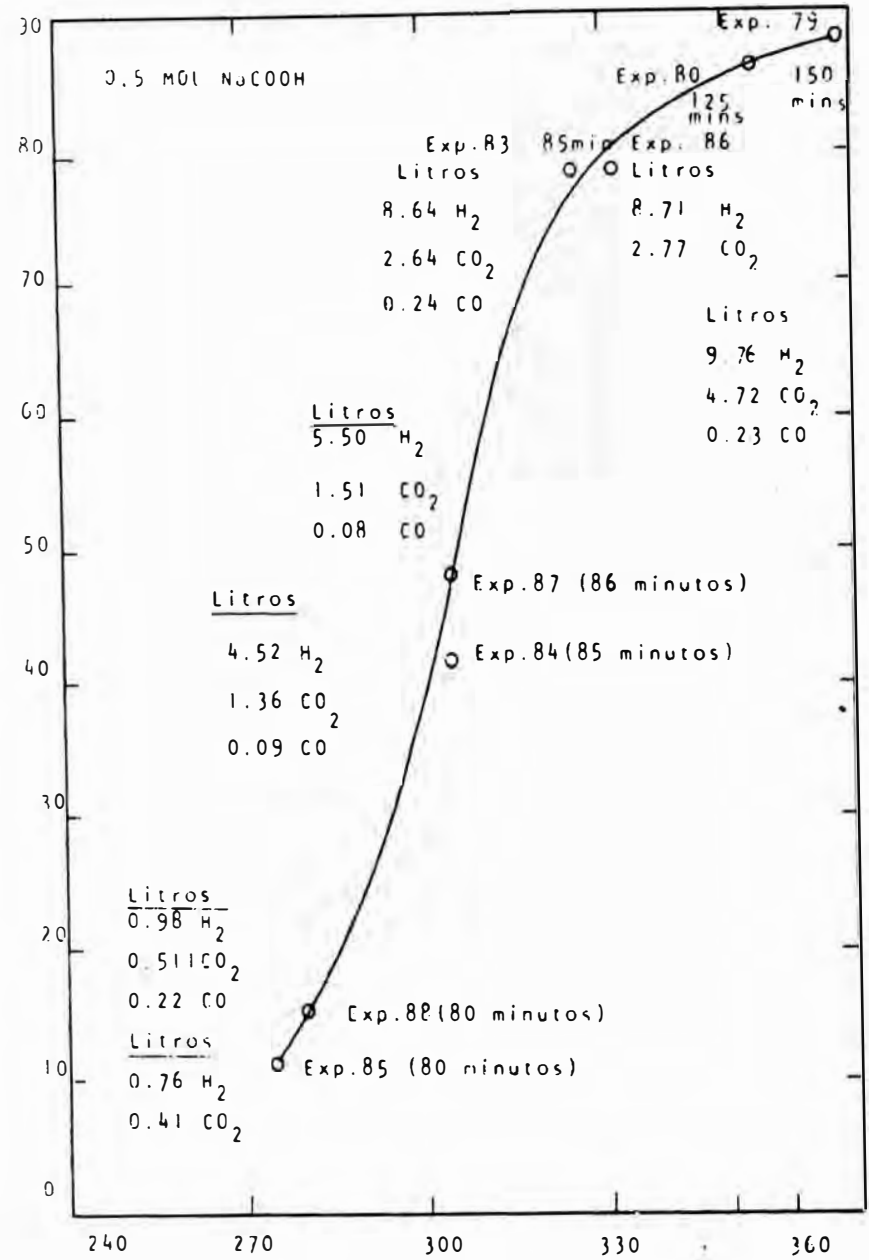


Fig. N° B 1

GRAFICOS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES (12)



Temperatura °C

Fig. N° B 2

senta un grado de descomposición de 5 y 1.8 veces mayor que los anteriores experimentos respectivamente.

Cuadro N° b.1:

| DESCOMPOSICION TERMICA DE FORMATO DE SODIO EN SOLUCION ACUOSA EN UN AMBIENTE DE NITROGENO |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Corrida N°  | 83    | 81    | 69    | 79    | 85    | 88    | 84    | 87    | 86    | 80    |
| Temperatura °C  | 325   | 335   | 335   | 340   | 275   | 280   | 305   | 305   | 335   | 360   |
| NaCOOH gr.  | 34.70 | 34.70 | 34.70 | 34.70 | 34.70 | 34.70 | 34.70 | 34.70 | 34.70 | 34.70 |
| Tiempo de Calentam. (min)   | 85    | 115   | 55    | 150   | 90    | 90    | 85    | 85    | 85    | 125   |
| Agua (gr)   | 300   | 300   | 240   | 300   | 200   | 300   | 300   | 300   | 300   | 300   |
| Después de la corrida   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Encont. gr.)   | 7.88  | 7.14  | 11.90 | 11.90 | 0.80  | 0.65  | 2.52  | 2.20  | 7.20  | 11.57 |
| NaHCO <sub>3</sub> (Encont. gr.)  | 22.10 | 7.35  | 9.00  | 16.20 | 3.70  | 4.77  | 14.70 | 16.16 | 23.40 | 17.60 |
| NaCOOH (Encont. gr.)  | 7.21  | 12.70 | 10.60 | 3.60  | 30.70 | 29.30 | 20.00 | 18.00 | 7.60  | 4.80  |
| % Conver. de NaCOOH   | 79.20 | 57.60 | 69.50 | 89.60 | 11.57 | 15.56 | 42.30 | 48.12 | 78.10 | 86.20 |
| % NaCOOH sin conver.  | 20.80 | 42.38 | 30.54 | 10.40 | 88.50 | 84.14 | 57.60 | 51.80 | 21.90 | 13.80 |
| H <sub>2</sub> prod. (lts 0 °C)   | 8.64  | 6.22  | 5.50  | 9.76  | 0.76  | 0.98  | 4.52  | 5.50  | 8.71  | 9.76  |
| CO <sub>2</sub> (lts 0 °C)  | 2.64  | 2.05  | 3.62  | 4.71  | 0.41  | 0.51  | 1.36  | 1.51  | 2.77  | 3.91  |
| CO (lts 0 °C)   | 0.24  | 0.196 | 0.245 | 0.235 | -     | 0.22  | 0.09  | 0.08  | -     | 0.21  |
| lts de gas formado (0°C)  | 12.50 | 9.80  | 9.80  | 15.70 | 2.60  | 3.22  | 6.51  | 7.98  | 13.20 | 14.50 |

### CONCLUSIONES

- 1.- Formatos de potasio y sodio se descomponen a temperatura por encima de 270 °C.
- 2.- Cuando la temperatura se incrementa gradualmente hasta 305 °C, 4 litros de gases se produjeron. Cuando la temperatura de 305 °C se mantuvo constante por un tiempo, 7 litros de gases se produjeron.
- 3.- La descomposición térmica de formatos de sodio y potasio procede con la formación de por lo menos los siguientes



productos: oxalato, carbonato, bicarbonato, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

4.- Dióxido de carbono se produce mediante la reacción entre monóxido de carbono y steam a temperaturas cercanas a 300 °C (agua-gas shift)



5.- Bicarbonatos son formados por la reacción de carbonatos producidos por la descomposición térmica y  $\text{CO}_2$  producido por la reacción de (agua - gas shift).



### EXPERIENCIAS PROPIAS EN DESCOMPOSICION DE FORMIATO DE SODIO PARA PRODUCIR HIDROGENO

En el cuadro b.2 se muestran los registros de presión y temperatura obtenidos al realizar la prueba experimental de generación de hidrógeno por descomposición de formiato de sodio en solución acuosa.

Cuadro N° b.2:

**GENERACION DE HIDROGENO POR DESCOMPOSICION TERMICA DE  
FORMIATO DE SODIO**

Fecha: 27.02.90  
Alimentación: Formiato de Sodio 60 grs.  
Agua destilada 150 grs.

| Tiempo<br>(min.) | Temp.<br>(°C) | Presión<br>(psi) | Tiempo<br>(min.) | Temp.<br>(°C) | Presión<br>(psi) |
|------------------|---------------|------------------|------------------|---------------|------------------|
| 0                | 29            | s/l              | 85               | 275           | 1780             |
| 5                | 32            | s/l              | 90               | 280           | 1950             |
| 10               | 43            | s/l              | 95               | 283           | 2030             |
| 15               | 62            | s/l              | 100              | 282           | 2050             |
| 20               | 78            | s/l              | 105              | 281           | 2050             |
| 25               | 98            | s/l              | 110              | 279           | 2040             |
| 30               | 120           | s/l              | 115              | 280           | 2150             |
| 35               | 143           | s/l              | 120              | 283           | 2290             |
| 40               | 159           | 200              | 125              | 289           | 2490             |
| 45               | 173           | 270              | 130              | 294           | 2720             |
| 50               | 188           | 390              | 135              | 297           | 2830             |
| 55               | 201           | 500              | 140              | 300           | 3000             |
| 60               | 215           | 650              | 145              | 301           | 3020             |
| 65               | 229           | 820              | 150              | 299           | 2990             |
| 70               | 240           | 1000             | 155              | 297           | 2980             |
| 75               | 252           | 1210             | 160              | 297           | 3000             |
| 80               | 265           | 1510             | 165              | 298           | 3000             |

Presión remanente (luego de enfriar): 660 psi.

**APENDICE C**

**REGISTROS DE PRESION Y TEMPERATURA  
DE LAS PRUEBAS**

Cuadro N° C.1:

**DATOS DE LA PRIMERA CORRIDA**

Identificación: " A "  
 Fecha: 28.02.90  
 Alimentación: Carbón pulverizado 40 grs.  
 Formiato de Sodio 60 grs.  
 Agua destilada 150 grs.  
 Condiciones Propuestas: Temperatura de Reacción 280 °C  
 Tiempo de Reacción 300 min.

| Tiempo (min.)             | Temp. (°C) | Presión (psi) | Tiempo (min.) | Temp. (°C) | Presión (psi) |
|---------------------------|------------|---------------|---------------|------------|---------------|
| C A L E N T A M I E N T O |            |               | 185           | 278        | 2330          |
| 0                         | 30         | s/l           | 190           | 279        | 2350          |
| 5                         | 31         | s/l           | 195           | 279        | 2370          |
| 10                        | 40         | s/l           | 200           | 280        | 2400          |
| 15                        | 52         | s/l           | 205           | 281        | 2450          |
| 20                        | 74         | s/l           | 210           | 282        | 2480          |
| 25                        | 98         | s/l           | 215           | 281        | 2450          |
| 30                        | 120        | s/l           | 220           | 280        | 2420          |
| 35                        | 142        | 140           | 225           | 280        | 2400          |
| 40                        | 167        | 250           | 230           | 279        | 2400          |
| 45                        | 184        | 400           | 235           | 278        | 2400          |
| 50                        | 198        | 540           | 240           | 278        | 2400          |
| 55                        | 216        | 710           | 245           | 279        | 2410          |
| 60                        | 233        | 910           | 250           | 279        | 2410          |
| 65                        | 254        | 1210          | 255           | 280        | 2430          |
| 70                        | 264        | 1420          | 260           | 280        | 2450          |
| R E A C C I O N           |            |               | 265           | 281        | 2490          |
| 75                        | 276        | 1700          | 270           | 282        | 2500          |
| 80                        | 280        | 1830          | 275           | 282        | 2510          |
| 85                        | 283        | 1950          | 280           | 283        | 2510          |
| 90                        | 283        | 1990          | 285           | 282        | 2490          |
| 95                        | 282        | 2000          | 290           | 281        | 2470          |
| 100                       | 282        | 2010          | 295           | 280        | 2450          |
| 105                       | 282        | 2090          | 300           | 280        | 2410          |
| 110                       | 283        | 2110          | 305           | 279        | 2410          |
| 115                       | 282        | 2120          | 310           | 279        | 2410          |
| 120                       | 281        | 2110          | 315           | 279        | 2410          |
| 125                       | 280        | 2130          | 320           | 279        | 2410          |
| 130                       | 279        | 2180          | 325           | 279        | 2410          |
| 135                       | 280        | 2200          | 330           | 279        | 2410          |
| 140                       | 281        | 2230          | 335           | 279        | 2410          |
| 145                       | 281        | 2280          | 340           | 279        | 2410          |
| 150                       | 283        | 2320          | 345           | 279        | 2410          |
| 155                       | 283        | 2300          | 350           | 280        | 2410          |
| 160                       | 282        | 2300          | 355           | 280        | 2410          |
| 165                       | 280        | 2280          | 360           | 281        | 2410          |
| 170                       | 279        | 2260          | 365           | 281        | 2410          |
| 175                       | 278        | 2270          | F I N A L     |            |               |
| 180                       | 277        | 2280          |               |            |               |

Presión remanente (luego de enfriar): 610 psi.

Cuadro N° C.2:

**DATOS DE LA SEGUNDA CORRIDA**

Identificación: " B "  
 Fecha: 01.03.90  
 Alimentación: Carbón pulverizado 40 grs.  
 Formiato de Sodio 60 grs.  
 Agua destilada 150 grs.  
 Condiciones Propuestas: Temperatura de Reacción 300 °C  
 Tiempo de Reacción 300 min.

| Tiempo (min.)             | Temp. (°C) | Presión (psi) | Tiempo (min.)               | Temp. (°C) | Presión (psi) |
|---------------------------|------------|---------------|-----------------------------|------------|---------------|
| C A L E N T A M I E N T O |            |               | 185                         | 303        | 3170          |
| 0                         | 29         | s/l           | 190                         | 302        | 3120          |
| 5                         | 31         | s/l           | 195                         | 302        | 3120          |
| 10                        | 42         | s/l           | 200                         | 302        | 3120          |
| 15                        | 64         | s/l           | 205                         | 303        | 3140          |
| 20                        | 85         | s/l           | 210                         | 303        | 3180          |
| 25                        | 108        | s/l           | 215                         | 304        | 3180          |
| 30                        | 130        | s/l           | 220                         | 303        | 3170          |
| 35                        | 151        | 190           | 225                         | 303        | 3150          |
| 40                        | 174        | 300           | 230                         | 301        | 3100          |
| 45                        | 194        | 460           | 235                         | 300        | 3080          |
| 50                        | 213        | 640           | 240                         | 299        | 3050          |
| 55                        | 229        | 810           | 245                         | 298        | 3010          |
| 60                        | 249        | 1100          | 250                         | 298        | 3010          |
| 65                        | 265        | 1390          | 255                         | 298        | 3010          |
| 70                        | 279        | 1730          | 260                         | 298        | 3020          |
| 75                        | 291        | 2120          | 265                         | 298        | 3020          |
| R E A C C I O N           |            |               | 270                         | 298        | 3050          |
| 80                        | 298        | 2410          | 275                         | 299        | 3100          |
| 85                        | 297        | 2560          | 280                         | 300        | 3140          |
| 90                        | 295        | 2700          | 285                         | 300        | 3160          |
| 95                        | 295        | 2790          | 290                         | 302        | 3180          |
| 100                       | 296        | 2890          | 295                         | 303        | 3200          |
| 105                       | 297        | 2990          | 300                         | 303        | 3200          |
| 110                       | 297        | 3020          | 305                         | 302        | 3200          |
| 115                       | 298        | 3080          | 310                         | 302        | 3200          |
| 120                       | 299        | 3110          | 315                         | 301        | 3150          |
| 125                       | 300        | 3130          | 320                         | 301        | 3200          |
| 130                       | 301        | 3150          | 325                         | 301        | 3120          |
| 135                       | 301        | 3170          | 330                         | 300        | 3120          |
| 140                       | 301        | 3150          | 335                         | 300        | 3120          |
| 145                       | 301        | 3150          | 340                         | 300        | 3120          |
| 150                       | 301        | 3150          | 345                         | 300        | 3100          |
| 155                       | 300        | 3100          | 350                         | 300        | 3100          |
| 160                       | 300        | 3100          | 355                         | 300        | 3110          |
| 165                       | 301        | 3150          | 360                         | 300        | 3120          |
| 170                       | 302        | 3150          | 365                         | 300        | 3150          |
| 175                       | 303        | 3180          | F I N A L                   |            |               |
| 180                       | 304        | 3160          | (corte de fluido electrico) |            |               |

Presión remanente (luego de enfriar): 730 psi.

Cuadro N° C.3:

DATOS DE LA TERCERA CORRIDA

Identificación: " C "  
 Fecha: 14.03.90  
 Alimentación: Carbón pulverizado 40 grs.  
 Formiato de Sodio 60 grs.  
 Agua destilada 150 grs.  
 Condiciones Propuestas: Temperatura de Reacción 320 °C  
 Tiempo de Reacción 300 min.

| Tiempo (min.)             | Temp. (°C) | Presión (psi) | Tiempo (min.) | Temp. (°C) | Presión (psi) |
|---------------------------|------------|---------------|---------------|------------|---------------|
| C A L E N T A M I E N T O |            |               | 185           | 320        | 3700          |
| 0                         | 28         | s/l           | 190           | 320        | 3700          |
| 5                         | 30         | s/l           | 195           | 320        | 3700          |
| 10                        | 40         | s/l           | 200           | 320        | 3700          |
| 15                        | 55         | s/l           | 205           | 320        | 3650          |
| 20                        | 77         | s/l           | 210           | 320        | 3670          |
| 25                        | 105        | s/l           | 215           | 319        | 3680          |
| 30                        | 125        | s/l           | 220           | 319        | 3670          |
| 35                        | 142        | s/l           | 225           | 320        | 3700          |
| 40                        | 162        | 210           | 230           | 320        | 3730          |
| 45                        | 181        | 350           | 235           | 320        | 3750          |
| 50                        | 200        | 510           | 240           | 320        | 3730          |
| 55                        | 218        | 710           | 245           | 320        | 3700          |
| 60                        | 234        | 900           | 250           | 320        | 3700          |
| 65                        | 250        | 1170          | 255           | 320        | 3700          |
| 70                        | 264        | 1450          | 260           | 320        | 3700          |
| 75                        | 278        | 1800          | 265           | 319        | 3650          |
| 80                        | 290        | 2220          | 270           | 318        | 3650          |
| 85                        | 302        | 2950          | 275           | 318        | 3650          |
| 90                        | 313        | 3520          | 280           | 318        | 3680          |
| R E A C C I O N           |            |               | 285           | 318        | 3680          |
| 95                        | 318        | 3700          | 290           | 318        | 3700          |
| 100                       | 319        | 3700          | 295           | 319        | 3720          |
| 105                       | 319        | 3700          | 300           | 319        | 3750          |
| 110                       | 318        | 3650          | 305           | 320        | 3750          |
| 115                       | 318        | 3650          | 310           | 320        | 3780          |
| 120                       | 318        | 3600          | 315           | 320        | 3750          |
| 125                       | 319        | 3650          | 320           | 320        | 3750          |
| 130                       | 320        | 3680          | 325           | 320        | 3750          |
| 135                       | 321        | 3730          | 330           | 320        | 3700          |
| 140                       | 322        | 3750          | 340           | 319        | 3750          |
| 145                       | 322        | 3750          | 350           | 319        | 3800          |
| 150                       | 322        | 3750          | 360           | 320        | 3800          |
| 155                       | 322        | 3750          | 370           | 320        | 3800          |
| 160                       | 322        | 3750          | 380           | 319        | 3800          |
| 165                       | 321        | 3750          | 390           | 319        | 3780          |
| 170                       | 321        | 3750          | 400           | 318        | 3750          |
| 175                       | 321        | 3730          | F I N A L     |            |               |
| 180                       | 320        | 3700          |               |            |               |

Presión remanente (luego de enfriar): 760 psi.

Cuadro N° C.4:

**DATOS DE LA CUARTA CORRIDA**

Identificación: " D "  
 Fecha: 16.03.90  
 Alimentación: Carbón pulverizado 40 grs.  
 Formiato de Sodio 60 grs.  
 Agua destilada 150 grs.  
 Condiciones Propuestas: Temperatura de Reacción 300 °C  
 Tiempo de Reacción 180 min.

| Tiempo (min.)             | Temp. (°C) | Presión (psi) | Tiempo (min.) | Temp. (°C) | Presión (psi) |
|---------------------------|------------|---------------|---------------|------------|---------------|
| C A L E N T A M I E N T O |            |               | 185           | 303        | 3200          |
| 0                         | 27         | s/l           | 190           | 303        | 3200          |
| 5                         | 28         | s/l           | 195           | 303        | 3200          |
| 10                        | 37         | s/l           | 200           | 302        | 3180          |
| 15                        | 56         | s/l           | 205           | 302        | 3180          |
| 20                        | 75         | s/l           | 210           | 301        | 3140          |
| 25                        | 96         | s/l           | 215           | 300        | 3110          |
| 30                        | 120        | s/l           | 220           | 300        | 3100          |
| 35                        | 142        | 150           | 225           | 300        | 3120          |
| 40                        | 162        | 260           | 230           | 300        | 3150          |
| 45                        | 182        | 400           | 235           | 301        | 3150          |
| 50                        | 200        | 570           | 240           | 300        | 3150          |
| 55                        | 217        | 750           | 245           | 301        | 3150          |
| 60                        | 233        | 950           | 250           | 301        | 3150          |
| 65                        | 250        | 1200          | 255           | 301        | 3150          |
| 70                        | 265        | 1510          | F I N A L     |            |               |
| 75                        | 280        | 1940          |               |            |               |
| R E A C C I O N           |            |               |               |            |               |
| 80                        | 292        | 2390          |               |            |               |
| 85                        | 304        | 3100          |               |            |               |
| 90                        | 309        | 3450          |               |            |               |
| 95                        | 311        | 3550          |               |            |               |
| 100                       | 311        | 3500          |               |            |               |
| 105                       | 309        | 3450          |               |            |               |
| 110                       | 306        | 3320          |               |            |               |
| 115                       | 303        | 3220          |               |            |               |
| 120                       | 301        | 3180          |               |            |               |
| 125                       | 300        | 3180          |               |            |               |
| 130                       | 300        | 3150          |               |            |               |
| 135                       | 300        | 3180          |               |            |               |
| 140                       | 301        | 3200          |               |            |               |
| 145                       | 302        | 3200          |               |            |               |
| 150                       | 302        | 3180          |               |            |               |
| 155                       | 302        | 3160          |               |            |               |
| 160                       | 301        | 3120          |               |            |               |
| 165                       | 300        | 3100          |               |            |               |
| 170                       | 300        | 3100          |               |            |               |
| 175                       | 300        | 3150          |               |            |               |
| 180                       | 302        | 3180          |               |            |               |

Presión remanente (luego de enfriar): 670 psi.

Cuadro N° C.5:

DATOS DE LA QUINTA CORRIDA

Identificación: " E "  
 Fecha: 20.03.90  
 Alimentación: Carbón pulverizado 40 grs.  
 Formiato de Sodio 60 grs.  
 Agua destilada 150 grs.  
 Sulfato de Cobalto 2 grs.  
 Condiciones Propuestas: Temperatura de Reacción 300 °C  
 Tiempo de Reacción 300 min.

| Tiempo (min.)             | Temp. (°C) | Presión (psi) | Tiempo (min.) | Temp. (°C) | Presión (psi) |
|---------------------------|------------|---------------|---------------|------------|---------------|
| C A L E N T A M I E N T O |            |               | 185           | 300        | 3050          |
| 0                         | 29         | s/l           | 190           | 300        | 3100          |
| 5                         | 35         | s/l           | 195           | 300        | 3100          |
| 10                        | 42         | s/l           | 200           | 300        | 3100          |
| 15                        | 65         | s/l           | 205           | 300        | 3100          |
| 20                        | 91         | s/l           | 210           | 300        | 3110          |
| 25                        | 115        | s/l           | 215           | 300        | 3110          |
| 30                        | 135        | 150           | 220           | 301        | 3120          |
| 35                        | 160        | 300           | 225           | 301        | 3150          |
| 40                        | 179        | 460           | 230           | 302        | 3150          |
| 45                        | 195        | 630           | 235           | 301        | 3150          |
| 50                        | 214        | 820           | 240           | 300        | 3100          |
| 55                        | 230        | 1050          | 245           | 300        | 3100          |
| 60                        | 246        | 1330          | 250           | 300        | 3080          |
| 65                        | 261        | 1700          | 255           | 299        | 3050          |
| 70                        | 277        | 2150          | 260           | 300        | 3080          |
| 75                        | 289        | 2700          | 265           | 300        | 3080          |
| R E A C C I O N           |            |               | 270           | 300        | 3080          |
| 80                        | 296        | 3040          | 275           | 300        | 3080          |
| 85                        | 300        | 3200          | 280           | 300        | 3080          |
| 90                        | 300        | 3250          | 285           | 300        | 3100          |
| 95                        | 300        | 3250          | 290           | 300        | 3100          |
| 100                       | 300        | 3250          | 295           | 300        | 3100          |
| 105                       | 300        | 3220          | 300           | 300        | 3100          |
| 110                       | 300        | 3220          | 305           | 300        | 3100          |
| 115                       | 300        | 3220          | 310           | 300        | 3100          |
| 120                       | 300        | 3220          | 315           | 300        | 3100          |
| 125                       | 300        | 3220          | 320           | 300        | 3110          |
| 130                       | 300        | 3220          | 325           | 300        | 3110          |
| 135                       | 300        | 3220          | 330           | 300        | 3110          |
| 140                       | 301        | 3220          | 335           | 300        | 3110          |
| 145                       | 301        | 3210          | 340           | 300        | 3110          |
| 150                       | 301        | 3200          | 345           | 301        | 3120          |
| 155                       | 300        | 3160          | 350           | 301        | 3120          |
| 160                       | 300        | 3130          | 355           | 301        | 3130          |
| 165                       | 300        | 3100          | 360           | 300        | 3150          |
| 170                       | 299        | 3080          | 370           | 300        | 3150          |
| 175                       | 299        | 3050          | 380           | 300        | 3100          |
| 180                       | 299        | 3020          | F I N A L     |            |               |

Presión remanente (luego de enfriar): 710 psi.



Cuadro N° C.6:

DATOS DE LA SEXTA CORRIDA

Identificación: " F "   
 Fecha: 23.03.90   
 Alimentación: Carbón pulverizado 40 grs.   
 Formiato de Sodio 60 grs.   
 Agua destilada 150 grs.   
 Condiciones Propuestas: Temperatura de Reacción 300 °C   
 Tiempo de Reacción 420 min.

| Tiempo (min.)             | Temp. (°C) | Presión (psi) | Tiempo (min.) | Temp. (°C) | Presión (psi) |
|---------------------------|------------|---------------|---------------|------------|---------------|
| C A L E N T A M I E N T O |            |               | 210           | 300        | 3130          |
| 0                         | 28         | s/l           | 220           | 300        | 3120          |
| 5                         | 30         | s/l           | 230           | 300        | 3150          |
| 10                        | 38         | s/l           | 240           | 300        | 3160          |
| 15                        | 55         | s/l           | 250           | 301        | 3180          |
| 20                        | 77         | s/l           | 260           | 301        | 3170          |
| 25                        | 100        | s/l           | 270           | 300        | 3150          |
| 30                        | 120        | s/l           | 280           | 300        | 3150          |
| 35                        | 141        | 150           | 290           | 300        | 3130          |
| 40                        | 161        | 260           | 300           | 300        | 3110          |
| 45                        | 180        | 400           | 310           | 299        | 3100          |
| 50                        | 200        | 580           | 320           | 300        | 3100          |
| 55                        | 217        | 770           | 330           | 300        | 3100          |
| 60                        | 233        | 990           | 340           | 300        | 3130          |
| 65                        | 250        | 1240          | 350           | 300        | 3170          |
| 70                        | 265        | 1570          | 360           | 300        | 3150          |
| 75                        | 279        | 1950          | 370           | 300        | 3120          |
| 80                        | 291        | 2320          | 380           | 300        | 3110          |
| R E A C C I O N           |            |               | 390           | 300        | 3100          |
| 85                        | 297        | 2610          | 400           | 299        | 3110          |
| 90                        | 300        | 2830          | 410           | 300        | 3130          |
| 95                        | 300        | 2980          | 420           | 300        | 3160          |
| 100                       | 300        | 3010          | 430           | 301        | 3170          |
| 105                       | 300        | 3050          | 440           | 301        | 3170          |
| 110                       | 300        | 3100          | 450           | 301        | 3170          |
| 115                       | 300        | 3100          | 460           | 300        | 3150          |
| 120                       | 300        | 3100          | 470           | 300        | 3170          |
| 125                       | 299        | 3100          | 480           | 300        | 3160          |
| 130                       | 299        | 3110          | 490           | 300        | 3170          |
| 135                       | 300        | 3110          | 500           | 300        | 3100          |
| 140                       | 300        | 3140          | 505           | 300        | 3110          |
| 145                       | 300        | 3150          | F I N A L     |            |               |
| 150                       | 300        | 3150          |               |            |               |
| 155                       | 300        | 3170          |               |            |               |
| 160                       | 301        | 3160          |               |            |               |
| 170                       | 300        | 3150          |               |            |               |
| 180                       | 300        | 3120          |               |            |               |
| 190                       | 300        | 3130          |               |            |               |
| 200                       | 300        | 3130          |               |            |               |

Presión remanente (luego de enfriar): 680 psi.

Cuadro N° C.7:

**DATOS DE LA SEPTIMA CORRIDA**

Identificación: " G "  
 Fecha: 31.03.90  
 Alimentación: Carbón pulverizado 40 grs.  
 Formiato de Sodio 60 grs.  
 Agua destilada 150 grs.  
 Condiciones Propuestas: Temperatura de Reacción 320 °C  
 Tiempo de Reacción 180 min.

| Tiempo (min.)             | Temp. (°C) | Presión (psi) | Tiempo (min.) | Temp. (°C) | Presión (psi) |
|---------------------------|------------|---------------|---------------|------------|---------------|
| C A L E N T A M I E N T O |            |               | 185           | 320        | 3950          |
| 0                         | 28         | s/l           | 190           | 320        | 3950          |
| 5                         | 31         | s/l           | 195           | 320        | 3950          |
| 10                        | 45         | s/l           | 200           | 320        | 3900          |
| 15                        | 65         | s/l           | 205           | 318        | 3880          |
| 20                        | 88         | s/l           | 210           | 318        | 3830          |
| 25                        | 110        | s/l           | 215           | 318        | 3930          |
| 30                        | 134        | s/l           | 220           | 320        | 3950          |
| 35                        | 155        | 150           | 225           | 320        | 4000          |
| 40                        | 178        | 250           | 230           | 321        | 4000          |
| 45                        | 193        | 470           | 235           | 322        | 4020          |
| 50                        | 212        | 700           | 240           | 321        | 4000          |
| 55                        | 228        | 900           | 245           | 321        | 4000          |
| 60                        | 243        | 1100          | 250           | 320        | 4000          |
| 65                        | 258        | 1420          | 255           | 320        | 3980          |
| 70                        | 273        | 1850          | 260           | 320        | 3950          |
| 75                        | 285        | 2280          | 265           | 320        | 3950          |
| 80                        | 298        | 3030          | 270           | 320        | 3950          |
| 85                        | 312        | 3880          | F I N A L     |            |               |
| R E A C C I O N           |            |               |               |            |               |
| 90                        | 325        | 4200          |               |            |               |
| 95                        | 330        | 4250          |               |            |               |
| 100                       | 330        | 4200          |               |            |               |
| 105                       | 328        | 4100          |               |            |               |
| 110                       | 325        | 4000          |               |            |               |
| 115                       | 320        | 3900          |               |            |               |
| 120                       | 320        | 3900          |               |            |               |
| 125                       | 318        | 3900          |               |            |               |
| 130                       | 317        | 3800          |               |            |               |
| 135                       | 315        | 3800          |               |            |               |
| 140                       | 315        | 3800          |               |            |               |
| 145                       | 315        | 3800          |               |            |               |
| 150                       | 317        | 3800          |               |            |               |
| 155                       | 318        | 3860          |               |            |               |
| 160                       | 319        | 3900          |               |            |               |
| 165                       | 320        | 3950          |               |            |               |
| 170                       | 322        | 3980          |               |            |               |
| 175                       | 322        | 3990          |               |            |               |
| 180                       | 320        | 3950          |               |            |               |

Presión remanente (luego de enfriar): 700 psi.

## **APENDICE D**

### **DESARROLLO DE CALCULOS EFECTUADOS**

## DESARROLLO DE CALCULOS EFECTUADOS

### DETERMINACION DE RENDIMIENTOS:

Para todas las pruebas efectuadas se alimentó a la reacción la misma cantidad de carbón igual a 40 grs. De acuerdo con el análisis inmediato realizado al carbón, este reportó en materia volátil 30.56 % y en carbón fijo 55.16 % considerando estos dos rubros como materia orgánica capaz de producir líquidos orgánicos tomando a ambos como base para evaluar rendimientos.

BASE: Materia orgánica en el carbón =  $40 \times (0.3056 + 0.5516)$

BASE = 34.288 grs. para todas las pruebas.

Cuadro N° d.1

| RESUMEN DE CALCULOS DE RENDIMIENTOS |                     |   |             |
|-------------------------------------|---------------------|---|-------------|
| PRUEBA                              | PESO LIQ.<br>(grs.) | REND. = $\frac{\text{PESO LIQ.}}{\text{BASE}} \times 100\%$ | RENDIMIENTO |
| A                                   | 0.420               | $(0.420/34.288) \times 100$                                 | 1.225       |
| B                                   | 1.448               | $(1.448/34.288) \times 100$                                 | 4.223       |
| C                                   | 3.195               | $(3.195/34.288) \times 100$                                 | 9.318       |
| D                                   | 1.349               | $(1.349/34.288) \times 100$                                 | 3.394       |
| E                                   | 2.923               | $(2.923/34.288) \times 100$                                 | 8.525       |
| F                                   | 1.965               | $(1.965/34.288) \times 100$                                 | 5.731       |
| G                                   | 3.176               | $(3.176/34.288) \times 100$                                 | 9.263       |

### DETERMINACION DE LA DENSIDAD

Los productos de cada prueba se juntaron formando una sola muestra, de la cual se tomó tres muestras de volumen lo más exacto posible las que fueron pesadas (conjuntamente

con el recipiente y luego descontada la tara pesada anteriormente), de la relación de determinó la densidad y luego se promedió para tener un único resultado.

Cuadro N° d.2:

| RESUMEN DE CALCULOS DE DENSIDAD |              |                 |           |                |                  |
|---------------------------------|--------------|-----------------|-----------|----------------|------------------|
| PRUEBA                          | VOLUMEN (ml) | PESO TOTAL (gr) | TARA (gr) | PESO LIQ. (gr) | DENSIDAD (gr/ml) |
| 1                               | 2.5          | 40.46           | 38.45     | 2.01           | 0.80             |
| 2                               | 2.6          | 40.48           | 38.45     | 2.03           | 0.78             |
| 3                               | 2.4          | 40.44           | 38.45     | 1.99           | 0.83             |
| PROMEDIO                        |              |                 |           |                | 0.803            |

Convirtiendo a grados API:

$$\text{DENSIDAD} = (141.5/0.803) - 131.5 = 44.7 \text{ °API}$$

#### DETERMINACION DEL CALOR DE COMBUSTION:

Para la determinación del calor de combustión se utilizó la solución en benceno concentrada de la muestra E aplicando la norma ASTM D 240-85. Inicialmente se determinó, según la norma lo indica, el equivalente de energía del calorímetro luego con este dato se determinó el calor de combustión de la muestra y del benceno que se utilizó como solvente, para luego con un balance de energía determinar el calor de combustión del producto.

#### a) Determinación del Equivalente de Energía del Calorímetro

DATOS:

Calor de combustión de ácido benzoico  $Q = 6318 \text{ cal/gr}$

Peso del ácido benzoico  $g = 1.0127 \text{ gr}$

Peso de alambre de nicrom  $W = 0.0164$  gr  
 Peso del residuo del alambre  $w = 0.0077$  gr  
 Volumen de  $Na_2CO_3$  utilizado  $V = 12.8$  ml

Cuadro N° d.3:

| LECTURAS TIEMPO-TEMP. |            |
|-----------------------|------------|
| Tiempo (min.)         | Temp. (°C) |
| 0                     | 24.950     |
| 1                     | 24.950     |
| 2                     | 24.950     |
| 3                     | 24.950     |
| 4                     | 24.950     |
| 5                     | 24.950     |
| 6                     | 24.950*    |
| 6.75                  | 26.100     |
| 7                     | 26.560     |
| 7.25                  | 26.860     |
| 7.50                  | 27.070     |
| 7.75                  | 27.210     |
| 8                     | 27.320     |
| 9                     | 27.515     |
| 10                    | 27.570     |
| 11                    | 27.588     |
| 12                    | 27.590*    |
| 13                    | 27.588     |
| 14                    | 27.582     |
| 15                    | 27.577     |
| 16                    | 27.570     |
| 17                    | 27.565     |
| 18                    | 27.558     |
| 19                    | 27.550     |
| 20                    | 27.548     |
| 21                    | 27.540     |

Del Cuadro N° d.3:

- Tiempo de inicio de la combustión:

$a = 6$  min

- Temperatura al inicio de la combustión:

$T_a = 24.950$  °C

- Temperatura máxima alcanzada

$T_c = 27.590$  °C

- Tiempo en que se alcanza  $T_c$

$c = 12$  min

- Temp. igual al 60% de la diferencia máx. de temperaturas

$T_b = (27.59 - 24.95) \times 0.6 + 24.95$

$T_b = 26.534$  °C

- Tiempo en que alcanza  $T_b$

$b = 6.986$  min (interpolando)

- Velocidad de variación de temperatura durante 5 min antes de "a"

$r_1 = 0$

- Velocidad de variación de temperatura durante 5 min

luego de "c"

$$r_2 = -0.005 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$$

- Temperatura corregida según:

$$T = T_c - T_a - r_1 (b-a) - r_2 (c-b)$$

$$T = 2.665 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Además:

- Corrección por formación de ácido nítrico igual a 1 cal. por ml. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilizado:

$$e_1 = 12.8 \text{ cal.}$$

- Corrección por combustión del alambre a razón de 1400 cal. por gr.

$$e_3 = (0.0164 - 0.0077) \times 1400 = 12.18 \text{ cal.}$$

El Equivalente de Energía del Calorímetro es igual a:

$$W = (Q_x g + e_1 + e_3) / t$$

reemplazando los valores:

$$W = (6318 \times 1.0127 + 12.8 + 12.18) / 2.665$$

|   |
|---|
| $W = 2410.21 \text{ cal./}^\circ\text{C}$ |
|---|

b) Determinación del Calor de Combustión del Benceno:

DATOS:

Peso de Benceno g = 0.5022 gr

Peso de alambre de nicrom W = 0.0153 gr

Peso del residuo del alambre w = 0.0026 gr

Volumen de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilizado V = 10.0 ml

2 3

Cuadro N° d.4:

| LECTURAS TIEMPO-TEMP. |            |
|-----------------------|------------|
| Tiempo (min.)         | Temp. (°C) |
| 0                     | 25.108     |
| 1                     | 25.105     |
| 2                     | 25.105     |
| 3                     | 25.105     |
| 4                     | 25.105     |
| 5                     | 25.105     |
| 6                     | 25.105*    |
| 6.75                  | 25.410     |
| 7                     | 25.600     |
| 7.25                  | 25.730     |
| 7.50                  | 25.825     |
| 7.75                  | 25.970     |
| 8                     | 26.115     |
| 9                     | 26.560     |
| 10                    | 26.795     |
| 11                    | 26.928     |
| 12                    | 26.988     |
| 13                    | 27.022     |
| 14                    | 27.036     |
| 15                    | 27.038*    |
| 16                    | 27.033     |
| 17                    | 27.025     |
| 18                    | 27.013     |
| 19                    | 27.000     |
| 20                    | 26.990     |
| 21                    | 26.976     |

Del Cuadro N° d.4:

- Tiempo de inicio de la combustión:

$$a = 6 \text{ min}$$

- Temperatura al inicio de la combustión:

$$T_a = 25.105 \text{ °C}$$

- Temperatura máxima alcanzada

$$T_c = 27.038 \text{ °C}$$

- Tiempo en que se alcanza  $T_c$

$$c = 15 \text{ min}$$

- Temp. igual al 60% de la diferencia máx. de temperaturas

$$T_b = (27.038 - 25.105) \times 0.6 + 25.105$$

$$T_b = 26.265 \text{ °C}$$

- Tiempo en que alcanza  $T_b$

$$b = 8.337 \text{ min (interpolando)}$$

- Velocidad de variación de temperatura durante 5 min antes de "a"

$$r_1 = 0$$

- Velocidad de variación de temperatura durante 5 min luego de "c"

$$r_2 = -0.0096 \text{ °C/min}$$

- Temperatura corregida según:

$$T = T_c - T_a - r_1 (b-a) - r_2 (c-b)$$

$$T = 1.997 \text{ °C}$$



Además:

- Corrección por formación de ácido nítrico igual a 1 cal. por ml. de  $\text{Na CO}_2$  utilizado:

$$e1 = 10.0 \text{ cal.}$$

- Corrección por combustión del alambre a razón de 1400 cal. por gr.

$$e3 = (0.0153 - 0.0026) \times 1400 = 17.78 \text{ cal.}$$

El Calor de Combustión del Benceno es igual a:

$$Q = (TxW - e1 - e3) / g$$

reemplazando los valores:

$$Q = (1.997 \times 2410.21 - 10.0 - 17.78) / 0.5022$$

$$Q(\text{benceno}) = 9528.89 \text{ cal./gr}$$

c) Determinación del Calor de Combustión de la Muestra F

DATOS:

Peso de Benceno  $g = 0.5257 \text{ gr}$

Peso de alambre de nicrom  $W = 0.0155 \text{ gr}$

Peso del residuo del alambre  $w = 0.0033 \text{ gr}$

Volumen de  $\text{Na CO}_2$  utilizado  $V = 12.34 \text{ ml}$

Cuadro N° d.5:

| LECTURAS TIEMPO-TEMP. |               |
|-----------------------|---------------|
| Tiempo<br>(min.)      | Temp.<br>(°C) |
| 0                     | 25.728        |
| 1                     | 25.728        |
| 2                     | 25.728        |
| 3                     | 25.728        |
| 4                     | 25.728        |
| 5                     | 25.728        |
| 6                     | 25.728*       |
| 6.75                  | 26.750        |
| 7                     | 27.070        |
| 7.25                  | 27.280        |
| 7.50                  | 27.440        |
| 7.75                  | 27.540        |
| 8                     | 27.630        |
| 9                     | 27.748        |
| 10                    | 27.790        |
| 11                    | 27.804        |
| 12                    | 27.806*       |
| 13                    | 27.803        |
| 14                    | 27.800        |
| 15                    | 27.796        |
| 16                    | 27.790        |
| 17                    | 27.785        |
| 18                    | 27.780        |
| 19                    | 27.776        |
| 20                    | 27.770        |
| 21                    | 27.768        |

Del Cuadro N° d.5:

- Tiempo de inicio de la combustión:

$$a = 6 \text{ min}$$

- Temperatura al inicio de la combustión:

$$T_a = 25.728 \text{ °C}$$

- Temperatura máxima alcanzada

$$T_c = 27.806 \text{ °C}$$

- Tiempo en que se alcanza  $T_c$

$$c = 12 \text{ min}$$

- Temp. igual al 60% de la diferencia máx. de temperaturas

$$T_b = (27.806 - 25.728) \times 0.6 + 25.728$$

$$T_b = 26.975 \text{ °C}$$

- Tiempo en que alcanza  $T_b$

$$b = 6.926 \text{ min (interpolando)}$$

- Velocidad de variación de temperatura durante 5 min antes de "a"

$$r_1 = 0$$

- Velocidad de variación de temperatura durante 5 min luego de "c"

$$r_2 = -0.0042 \text{ °C/min}$$

- Temperatura corregida según:

$$T = T_c - T_a - r_1 (b-a) - r_2 (c-b)$$

$$T = 2.099 \text{ °C}$$

Además:

- Corrección por formación de ácido nítrico igual a 1 cal. por ml. de Na CO utilizado:

$$e1 = 12.34 \text{ cal.}$$

- Corrección por combustión del alambre a razón de 1400 cal. por gr.

$$e3 = (0.0155 - 0.0033) \times 1400 = 17.08 \text{ cal.}$$

El Calor de Combustión de la Muestra es igual a:

$$Q = (TxW - e1 - e3) / g$$

reemplazando los valores:

$$Q = (2.099 \times 2410.21 - 12.34 - 17.08) / 0.5257$$

$$Q(\text{Muestra}) = 9567.45 \text{ cal./gr}$$

Balance de Energía y Masa (en la muestra de la prueba F)

$$Q_{MM} = Q_{BB} + Q_{PP}$$

Los subindices indican:

M = Muestra total

$$Q_M = (Q_{BB} + Q_{PP}) / m_M$$

B = Benceno

$$Q_M = Q_B (m_B / m_M) + Q_P (m_P / m_M)$$

P = Producto en solución

Definiendo:

$$m_B / m_M = x \quad \text{ó fracción en masa de Benceno en la muestra total}$$

$$m_P / m_M = x \quad \text{ó fracción en masa del Producto en la muestra total}$$

$$Q_M = Q_B x + Q_P x$$

$$Q_P = (Q_M - Q_B x) / x \quad (a)$$

Considerando a la muestra como una solución ideal:

$$V_M = V_B + V_P \quad \text{Donde } V = \text{volumen}$$
$$V_M = \frac{m_B}{d_B} + \frac{m_P}{d_P} \quad \text{y } d = \text{densidad}$$
$$m_B = (V_M - \frac{m_P}{d_P}) d_B$$

Conociendo:

$$V_M = 40 \text{ ml.}$$
$$m_P = 1.965 \text{ gr}$$
$$d_P = 0.803 \text{ gr/ml}$$
$$d_B = 0.879 \text{ gr/ml}$$

entonces:

$$m_B = (40 - (1.965/0.803)) \times 0.879 = 33.009 \text{ gr}$$

además:

$$x_B = 33.009 / (33.009 + 1.965) = 0.944$$
$$x_P = 1.965 / (33.009 + 1.965) = 0.056$$

Reemplazando en (a)

$$Q(\text{producto}) = (9567.45 - 9528.89 \times 0.944) / 0.056$$

$$Q(\text{Producto}) = 10217.46 \text{ cal/gr}$$

Convirtiendo a BTU/lb

$$Q(\text{Producto}) = 18391.43 \text{ BTU/lb}$$