

DESULFURACIÓN DE CARBÓN Y SU IMPORTANCIA EN PROCESOS ENERGÉTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDROGENO

Trinidad Adrián Ramírez Hernández, Andrés Alejandro Valverde-Ramírez, María Esther Sánchez-Castro*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey. Km 13, Ramos Arizpe, Coahuila, México.

E-mail: esther.sanchez@cinvestav.edu.mx

RESUMEN

Al utilizar el hidrógeno como energético, las emisiones de CO₂ se disminuyen en un 50 %, y en consecuencia contribuyen a disminuir el daño causado a la capa de ozono. Es por esto que se están buscando nuevas alternativas para la producción de hidrógeno, en este sentido los procesos termoquímicos que están teniendo bastante auge, actualmente prometen una eficiencia relativamente buena, sin embargo, en ocasiones ésta se ve afectada por la presencia de elementos como el nitrógeno y el azufre, que al combinarse con el hidrogeno produce ácidos nocivos para el medio ambiente.

De acuerdo con esto se requiere que se lleve a cabo una desulfuración previa a los procesos termoquímicos a los que se someta el carbón. Es bien sabido que los derivados de azufre de tipo inorgánico son removibles con relativa facilidad por medio de procesos físicos comparado con aquellos derivados orgánicos que debido a la presencia de enlaces C-S son difíciles de eliminar. El objetivo de este trabajo es hacer un estudio de la remoción de azufre principalmente orgánico de los carbones de la Sub-cuenca Sabinas del estado de Coahuila, utilizando métodos químicos por medio de la transferencia de electrones empleando metales de transición.

Presentación Oral

1. Introducción

Con el incremento de las emisiones de gases SO_x [1,2] que se producen con la combustión del carbón mineral y del agotamiento de las fuentes de carbón con niveles de azufre bajo, las tecnologías desarrolladas a la fecha pueden llegar a ser insuficientes para satisfacer las regulaciones ambientales actuales, es por esto que se requiere de desarrollar nuevas tecnologías de alta eficiencia y bajo costo que puedan remover el azufre presente en el carbón antes de su combustión [3]. Hasta ahora, se han desarrollado procesos poco factibles lo cual se debe principalmente a la gran variedad de formas de azufre en el carbón así como sus interacciones complejas con el mineral durante los procesos térmicos.

Los procesos termoquímicos que permiten convertir a energía un combustible sólido como el carbón son: a) la combustión (a temperatura $> 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [4]; b) licuefacción que permite transformar el carbón en productos líquidos, o sólidos a temperatura ambiente, susceptibles de ser solubilizados, se persigue la producción de combustibles limpios para transporte y para la generación de electricidad y calor, así como la obtención de productos químicos [5,6]; y finalmente c) la gasificación que permite la conversión del carbón en un combustible gaseoso (mediante un proceso de oxidación parcial). Con la gasificación el carbón se transforma en un gas constituido esencialmente por CO , H_2 y CH_4 , capaz de producir energía de una manera limpia (no contaminante); recientemente ha llegado a ser un proceso sustentable potencialmente competitivo también para producir reactivos químicos.

De aquí la importancia de la desulfuración de carbón mineral ya que el SO_2 es uno de los contaminantes atmosféricos originados a partir de combustibles fósiles utilizados en vehículos de transporte, hornos industriales y centrales térmicas.

El azufre en el carbón se encuentra en las formas orgánica e inorgánica, esta última es relativamente simple, en su mayoría pirita (FeS_2) y sulfatos, pero el azufre orgánico es más complejo, ya que puede existir en estructuras con diferentes grupos funcionales como tiofenos, sulfuros y tioles.

Métodos de desulfuración

Se han desarrollado diferentes métodos de desulfuración fundamentados en principios físicos, microbianos y químicos, los métodos físicos son inefectivos en la remoción de azufre orgánico a niveles admisibles. Conviene mencionar que la remoción del azufre presente en el carbón, principalmente el de tipo orgánico no es trivial, debido a la fuerza del enlace azufre-carbono. La cantidad de azufre en el carbón es de baja proporción comparada con otros minerales, pero son mucho más importantes por el impacto ambiental que pueden originar las emisiones de este elemento.

a) Métodos físicos, consisten en remover principalmente el azufre inorgánico, hay diferentes procedimientos: separación magnética, gravedad, medios densos, columnas de flotación, entre otros. Por lo general el carbón se somete a estos métodos para remover el azufre inorgánico y una porción de ceniza, materia volátil e impurezas propias de la explotación (rocas). [3]

b) Métodos biológicos: consiste en agregar pequeñas bacterias al mineral, para que estas se alimenten del azufre, estos procesos son relativamente nuevos, los estudios han demostrado que las bacterias modifican la superficie mineral directa e indirectamente, pero se requiere una mayor investigación para determinar los organismos apropiados para los distintos tipos de compuestos azufrados. [7]

c) Métodos químicos: en la mayoría de los carbones, el azufre orgánico está en un 50% del total del azufre, éste no puede ser removido por métodos físicos [3]. Existen diferentes procedimientos y técnicas: *disolventes orgánicos*: estos tratamientos disuelven una parte orgánica del azufre del carbón; *descomposición térmica*: calentando el carbón en ausencia de oxígeno descompone los compuestos de azufre, pero genera gases contaminantes (H_2S y/o SO_2); *neutralización ácido-base*: tanto los mercaptanos como los tioles, son ácidos débiles, y pueden ser disueltos en soluciones acuosas, pero sulfuros, disulfuros y azufre aromático, no pueden ser removidos por este método; *reducción de azufre*: con un agente reductor que produce H_2S por ejemplo; *oxidación del azufre*: la reacción de compuestos de azufre con agentes oxidantes que lo convierten a derivados de azufre solubles en agua; *desplazamiento nucleofílico*: es la transferencia de un átomo de azufre de una molécula a otra que está fuertemente unida a otra especie que éste, el desplazamiento ocurre sin que haya reacción ya sea de oxidación o de reducción.

Los procesos desarrollados más satisfactoriamente para la remoción de azufre orgánico presente en el carbón son los de oxidación [3] o las reacciones de desplazamiento.

Con base en lo descrito anteriormente, aquí se describe un estudio de la remoción de azufre principalmente orgánico muestras de carbones de la Sub-cuenca Sabinas, del estado de Coahuila, utilizando métodos químicos por medio de la transferencia de electrones empleando el CoCl_2 así como el estudio de la influencia de la temperatura en la eliminación del azufre

2.- Parte experimental

Las muestras de carbón mineral se obtuvieron de la Sub-cuenca Sabinas, ubicada al noreste del estado de Coahuila. El análisis de azufre se realizó con un determinador simultáneo de Azufre y Carbono SC-144DR, el poder calorífico se realizó en un LECO AC 500, el porcentaje de humedad se obtuvo utilizando una estufa Thermo Scientific Precision, la Ceniza y Materia Volátil fue en un horno Thermo Lyne y para el análisis de Fluorescencia se utilizó un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Bruker Pioneer S4.

Los reactivos utilizados se obtuvieron comercialmente, se utilizó HCl 4.8 N, HNO_3 2 N, alcohol metílico, alcohol bencílico, sodio metálico, para el tratamiento del azufre inorgánico y para el azufre orgánico se utilizó cloruro de cobalto, cloruro de bario, naftaleno y alcohol etílico.

Desulfuración de azufre inorgánico [8]

- a) En un matraz redondo de dos bocas de 250 ml, se pusieron 30 g de carbón y 250 ml de HCl 4.8 N, en agitación constante, la mezcla se calentó por 30 minutos. Posteriormente se filtró el material sólido y se lavó con agua destilada varias veces, se secó 2 horas a 110 °C. Se obtuvo un polvo de color negro brillante que fue caracterizado.
- b) Igual que el procedimiento anterior utilizando HNO_3 2 N.

Desulfuración con sodio metálico [9]

a) En un matraz redondo de dos bocas de 250 ml se agregaron 200 ml de alcohol metílico, con 1 gr de sodio metálico, hasta formarse el metóxido de sodio, posteriormente se agregaron 20 gr de carbón, se mantuvo en agitación constante y se puso a reflujo durante 30 minutos y la solución se aprecia de color negro, al término de ese tiempo se separó el sólido del líquido se filtró y se secó a 110 °C por 2 horas.

b) Mismo procedimiento que a) con un tiempo de secado del sólido obtenido de 9 h

Desulfuración con CoCl_2 en presencia de naftaleno [10]

En un matraz redondo de 100 ml se agregaron 20 ml de etanol y 0.2 gr de naftaleno en agitación constante, posteriormente se adicionaron 5 ml de cloruro de cobalto 0.5 M para formar el naftalenuro de cobalto, el cual es de rosa pálido. Después se agregó 1 gr de carbón y la solución cambió a color azul fuerte, se calentó a 25 °C por cuatro horas. El sólido se filtró y se secó por 1 hora a 110 °C en una estufa. A la parte líquida resultante se le disminuyó el volumen (aproximadamente 5 ml) por calentamiento y posteriormente se le adicionó 2 ml de HNO_3 concentrado y se volvió a calentar por 15 minutos. A esa solución se le adicionaron 3 ml de HCl concentrado y se calentó nuevamente durante 15 minutos, finalmente se agregaron 25 ml de agua para desconcentrar el HCl : Al líquido se le disminuyó nuevamente el volumen por calentamiento y se le agregaron 10 ml de BaCl_2 al 5 % para inducir la precipitación de BaSO_4 que cristaliza como cristales incoloros que no pudieron cuantificarse.

Desulfuración con CoCl_2 en ausencia de naftaleno [10]

Se preparó en un matraz redondo de 100 ml, agregando 20 ml de etanol con 5 ml de CoCl_2 0.5 M en agitación constante, después se agregó 1 gr de carbón, la solución cambió a color azul fuerte, se calentó a 25 °C por cuatro horas. El sólido se filtró y se seco por 1 hora a 110 °C en una estufa. Al fluido se le hizo el mismo procedimiento. Estos experimentos con CoCl_2 se practicaron a varias temperaturas 25, 35, 45 y 55 °C.

3.- Resultados y discusión

El carbón triturado a 8, -60 y -140 mallas se caracterizó por métodos estándares de azufre, poder calorífico, materia volátil, FSI (Índice de Hinchamiento Libre), ceniza, humedad, fluorescencia de Rayos X y espectroscopia de infrarroja y se describen en la siguiente tabla.

Tabla I. Análisis al carbón de la Sub-Cuenca Sabinas

	Carbón fijo (%)	Humedad (%)	Ceniza (%)	Azufre (%)	Materia Volátil (%)	Poder Calorífico (cal/gr)	F.S.I.
Carbón	46.01	17.7133	17.63	1.87	13.5817	6819.39	8

De acuerdo con los datos de la tabla II donde se describe el porcentaje de azufre removido de la muestra de carbón, el azufre inorgánico es relativamente fácil de separar con ácidos, en este caso el HNO_3 mostró mejor resultado que el HCl , como se encuentra descrito en la literatura [10]. Estos experimentos se realizaron por duplicado y se tomó la muestra M2 (con 25.13 % de azufre inorgánico eliminado) como base para la remoción de azufre orgánico.

Tabla II. Desulfuración de azufre inorgánico

Muestra	%S	Remoción (%)
Manto 5	1.87	
M3 HCl	1.47	21.39037433
M2 HNO_3	1.4	25.13368984
M4 HNO_3	1.22	34.75935829
M1 METILICO	1.54	17.64705882
M1 BENCILICO	1.56	16.57754011

Con el fin de evitar el tratamiento con ácidos para remover el azufre inorgánico se buscó un método químico alternativo el cual consistió en utilizar sodio metálico en presencia de alcohol metílico o alcohol bencílico [9]. El análisis del carbón muestra que hay un 17 y 16% de remoción de azufre en alcohol metílico y en el bencílico respectivamente. Estos valores son menores comparados con los respectivos tratamientos en ácidos, por lo que se están buscando otros métodos para igualar o mejorar el rendimiento.

Para la remoción del azufre orgánico en el carbón se han utilizado metales de transición y naftaleno como agente de transferencia de electrones; para la desulfuración de mineral de la región se utilizó CoCl_2 además se compararon los resultados llevados a cabo sin naftaleno. En la tabla III se observan los resultados en presencia de naftaleno donde se varió la temperatura en un rango de 25 a 55 °C, se aprecian resultados de remoción muy similares, la temperatura mejor de desulfuración en este proceso corresponde a 25 °C con un 30.71 % de azufre orgánico.

Tabla III. Desulfuración de azufre orgánico en presencia de naftaleno

Muestra	Temperatura °C	% Azufre	Remoción (%)	REMOCIÓN TOTAL
M2	-	1.4	-	-
M2	25	0.97	30.71428571	48.12834225
M2	35	1.04	25.71428571	44.38502674
M2	45	1.04	25.71428571	44.38502674
M2	55	1	28.57142857	46.52406417

Resultó interesante que en ausencia de naftaleno, el porcentaje de desulfuración fue del 30% a 35 °C (tabla IV), dicho comportamiento se atribuye a que existe una gran cantidad de compuestos aromáticos que pueden servir como agentes de transferencia de electrones por sus propiedades redox de estos policíclos aromáticos. La estimación de estos derivados en el mineral se calcula por medio de la relación propuesta por Solomón [11]: $\text{carbón fijo} = 1.023\text{Car}$ donde Car es carbón aromático. Según la tabla I el porcentaje de carbón fijo es de 46.01% de aquí que el porcentaje de Car sea de 44.97%

Tabla IV. Desulfuración de azufre orgánico en ausencia de naftaleno

Muestra	Temperatura °C	% Azufre	Remoción (%)	REMOCIÓN TOTAL
M2	-	1.4	-	-
M2	25	1.02	27.14285714	45.45454545
M2	35	0.98	30	47.59358289
M2	45	1.13	19.28571429	39.57219251
M2	55	1.095	21.78571429	41.44385027

4.- Conclusiones

Utilizando el proceso químico por transferencia de electrones para la remoción de azufre en el carbón mineral de la región se llevó a cabo en un porcentaje alto del 30% en presencia de naftaleno. Resultó que en ausencia de naftaleno se removió un 30% contrario a lo que se esperaba, lo cual se debió a la cantidad de compuestos aromáticos presentes en el carbón analizado, un 45% con respecto al carbono fijo del mineral, que sirvieron como agentes de transferencia de electrones. Por otro lado la desulfuración de azufre con sodio metálico en presencia de alcoholes no es un buen método para el carbón sub-bituminoso de la región. No se requirió de temperaturas altas para la remoción de azufre ya que las temperaturas óptimas fueron de 25 y de 30 °C.

5.- Referencias

- [1] T. Apenzaller, *The coal paradox. National Geographic*, March, p 99, 2006.
- [2] M. J. Chadwick, N.H. Highton, N. Lindman, *Environmental Impacts of Coal Mining and Utilization*. Pergamon Press, Oxford, p. 106, 1987.
- [3] S. K. Kawatra and T. C. Eisele, *Coal Desulfurization* Ed. Taylor & Francis First Printing, pp 1,7-320-339, 2001.
- [4] P. McKendry *Bioresource Technol*, 83, 37. 2002.
- [5] A.Demirbas *Energy Convers Manage* 42, 1357 2001.
- [6] A.Demirbas *Energy Convers Manage* 41, 633 2000.
- [7] . a) R.M. Davison, *Fuel* 73, 988, 1994. b) L. Gonsalvesh, S.P. Marinov, M. Stefanova, Y. Yürümb, A.G. Dumanling, Dinler-Doganay, N Kolankaya, M. Sam, R. Carleer, G Reggers, E. Thijssen, J. Yperman, *Fuel* 87 p 2533, 2008.
- [8] D. Borah, M. K. Baruah, *Fuel* 78 1083, 1999.
- [9] B. Mazamuder, P. C. Saikia, B. Sain, B. P. Baruah, C. S Bordoloi, *Jorath, Assam, India* 610, 1988.
- [10] D. Borah, *Fuel Processing Technology* 86, 509, 2005.
- [11] P. H. Solomon, *Fuel* 60, 3, 1981.