

## Tesis de Posgrado

# Ensayos de destilación a baja temperatura de carbón del yacimiento Presidente Perón, Cuenca Carbonífera de Río Turbio

Ribalta, Antonio José

1951

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Ribalta, Antonio José. (1951). Ensayos de destilación a baja temperatura de carbón del yacimiento Presidente Perón, Cuenca Carbonífera de Río Turbio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0684\\_Ribalta.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0684_Ribalta.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Ribalta, Antonio José. "Ensayos de destilación a baja temperatura de carbón del yacimiento Presidente Perón, Cuenca Carbonífera de Río Turbio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0684\\_Ribalta.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0684_Ribalta.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

T.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ENSAYOS DE DESTILACION A BAJA  
TEMPERATURA DE CARBON DEL  
YACIMIENTO PRESIDENTE PERON  
(Cuenca Carbonífera de Río Turbio)

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN QUIMICA  
PRESENTADA POR  
ANTONIO JOSE RIBALTA

TESIS: 684

Buenos Aires, diciembre 1951

Tesis 684

PADRINO DE TESIS

Dr. REINALDO VANOSSI

a quien agradezco la dirección y  
asesoramiento de este trabajo.

Agradezco al Ing. JOSE A. BACIGALUPO, Dr. JULIO C. GROSSO  
e Ing. KOLOMAN JURENKA, el apoyo y consejos que me ~~propor~~  
cionaron durante la ejecución del presente trabajo.

## DESCOMPOSICION TERMICA DEL CARBON

El estudio de los productos originados durante la destilación del carbón en relación a las temperaturas alcanzadas ha dado lugar a numerosos trabajos. Ya en 1857 Delesse (1) indicaba como temperatura inicial de descomposición 400°C. En 1862 De Marsilly (2) consideraba que ésta comenzaba a los 100°C pero posiblemente se tratase de la liberación de gases ocultos en el carbón, E.C. Jones (3) trabajó, en 1914, sobre madera, lignito y carbón, indicando que el comienzo de la descomposición para este último ocurría entre 360° y 390°C y encontró que: "En el caso de maderas, el gas desprendido primeramente contiene alrededor de 97 % de CO<sub>2</sub> y CO. Análogamente los lignitos y carbones de Illinois desprenden, al comienzo, un alto porcentaje de compuestos oxigenados, y de esta manera los residuos contienen menos oxígeno y tienen, por lo tanto mayor poder calorífico".

Burgess y Whooler (4) destilaron carbones bituminosos al vacío observando un pequeño desprendimiento de gases ocultos que se mantenía hasta 150 - 200°C, constituidos principalmente por hidrocarburos parafínicos. A 200°C encontraron un punto de descomposición con producción de una cantidad apreciable de agua y algo de gas en el cual predominaban los óxidos de carbono. Entre 270° y 300°C comenzó a desprenderse SH<sub>2</sub> procedente de compuestos orgánicos con azufre en la molécula; 310°C es la temperatura a que aparece el alquitrán. A 350°C alcanzaron otro punto de descomposición observando una rápida producción de gas y de alquitrán más viscoso.

Porter y Taylor (5) ensayaron cuatro carbones americanos, entre ellos uno sub-bituminoso, llegando a la conclusión de que la estabilidad térmica aumenta con el contenido de carbono.

King y Willgross (6) del British Fuel Research Board afirman que la ley generalmente aceptada de que "la temperatura inicial de descomposición aumenta cuando disminuye el contenido de oxígeno y aumenta el de carbono", no ha sido satisfactoriamente comprobada.

Holroyd y Wheeler (7) emplearon una técnica operatoria diferente que consistía en destilar el carbón en etapas de tal manera que la duración del calentamiento en cada etapa era de 5 días empleando, además, 2 días en aumentar la temperatura entre una etapa y otra. En la mayor parte de las experiencias trabajaron con las siguientes temperaturas:

1) temperatura ambiente durante 50 horas para eliminar la humedad; 2) 0-100°C; 3) 100-200°C; 4) 200-275°C; 5) 275-300°C; 6) 300-325°C; 7) 325-350°C; 8) 350-400°C.-

Cada ensayo completo duraba aproximadamente 6 semanas.

Es lógico que los resultados obtenidos no concuerdan con aquellos que deben esperarse de un calentamiento rápido.

Una observación interesante fue hecha por estos autores respecto al semicoque, pues destilando a 500°C un carbón determinado, por los métodos comunes, obtuvieron un semicoque coherente, en cambio con el calentamiento prolongado no se observó la coquización o fusión de la masa carbonosa, en realidad podría decirse que un carbón coquizante se transforma en otro que no lo es.-

Efectuando una destilación fraccionada de carbones Vignon (8) llega a las siguientes conclusiones:

1.- los hidrocarburos no saturados destilan principalmente a temperaturas menores de 600°C y desaparecen a altas temperaturas.

2.- el metano y otros hidrocarburos saturados son muy abundantes, 60-80 %, hasta 800° C y su proporción disminuye -----

rápida con la temperatura.-

3.- el hidrógeno se encuentra en pequeñas cantidades hasta 600°C, aumenta predominantemente de 800° a 1000°C y luego, algunas veces, disminuye desde esta temperatura hasta 1200°C .-

4.- el óxido de carbono varía de 3 a 11 % de acuerdo con las muestras, con un promedio de 6,5 % hasta 850°C; puede exceder de 30 % encima de 1000°C. Aumentando la temperatura de destilación aumenta el volumen total de gas pero disminuye su poder calorífico y generalmente contiene mucho óxido de carbono.

Oder y Selvig (9) destilaron dos carbones sub-bituminosos a tres temperaturas diferentes: 200°, 350° y 500°C. Para cada temperatura usaron un dispositivo diferente. A 500°C trabajaron según el ensayo Fischer. A 350°C sustituyeron la retorta de aluminio por un tubo de vidrio de 70 ml de capacidad, el calentamiento se efectuó con un horno eléctrico. La cantidad de carbón destilada fué de 38g. En el ensayo a 200°C se destilaron 44g. de carbón usando el mismo tubo de 70 ml, pero el gas se recogió en una bureta tipo Hempel de 250 ml. El calentamiento se hizo sumergiendo el tubo de destilación en un baño de aceite. En todos los casos el análisis de los gases fué recalculado libre de agua.-

El estudio de la descomposición térmica del carbón tiene, además de interés científico, importancia industrial pues está íntimamente relacionado con la industria de destilación de carbones cuyo progreso y la gran variedad de procesos en uso han hecho necesaria la creación de métodos de laboratorio que permitan decidir, trabajando con pequeñas cantidades, si un carbón es apto o no para ser destilado y que rendimientos pueden esperarse en la operación industrial. La dificultad mayor consiste en reproducir exactamente en escala laboratorio el proceso en -

bastante similares a los obtenidos en plantas industriales, - los rendimientos de coque y gas son prácticamente iguales, los aceites livianos son menores en el ensayo debido a la más eficiente condensación del alquitrán, y en cuanto a éste es mayor el rendimiento que el obtenido en la industria.-

b) Sistema Koppers-Jenkner-

Se trabaja sobre 20g de carbón los que se destilan en un tubo de cuarzo en el cual se introduce un tubo de silimanita - en la zona de descomposición cuyo objeto es reproducir aproximadamente los procesos que tienen lugar en el espacio libre del horno de coque. El calentamiento es eléctrico, el tren de recuperación está constituido por un tubo donde condensa el alquitrán, un tubo en forma de S donde condensa naftaleno, un bulbo Geissler con  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  para retener el agua y el amoníaco, un tubo en U con cloruro de calcio para eliminar las trazas de agua dos bulbos Geissler con hidróxido de potasio para retener el anhídrido carbónico y ácido sulfúrico, dos frascos de absorción con aceite pesado, sumergidos en hielo, para retener el benceno y finalmente un gasómetro para recoger el gas desprendido.-

c) U.S. Steel Corporation-

Se destilan 20g. de carbón en un tubo de cuarzo calentado con mecheros tipo Bunsen, el alquitrán se recoge en un tubo sumergido en baño maría y se determina por pesada del tubo, el licor y el amoníaco quedan retenidos en un bulbo Geissler con  $\text{SO}_4 \text{H}_2 \text{ N/l.}$ , a continuación del cual se coloca un tubo en U -- con cloruro de calcio para absorber los vestigios de agua que pudieran pasar. El anhídrido carbónico y ácido sulfúrico se determinan en un segundo bulbo Geissler que contiene solución de hidróxido de potasio. Los aceites livianos se recuperan en

un tercer bulbo Geissler que contiene aceite parafínico y en un tubo colector sumergido en mezcla frigorífica de nieve carbónica y acetona.-

## 2.- Ensayos de destilación a baja temperatura-

### a) Fuel Research Board (11)(13)(14)

También se denomina ensayo Gray-King y se efectúa sobre una muestra de 20g. de carbón que se calienta a 550°C-600°C; cuando se desee trabajar a temperaturas más elevadas hay que rellenar una parte del tubo de destilación con trozos de ladrillo de sílice, de modo que se forme una zona de cracking. El tubo de destilación es de cuarzo de 30cm. de largo y 2cm. de diámetro, provisto de un tubo de desprendimiento que va unido a un tubo condensador que sea capaz de contener por lo menos 5 ml. de líquidos destilados constituidos por alquitrán y licor; el amoníaco se absorbe en un tubo de 2-3 cm. de diámetro y 15 cm. de largo cargado con perlas de vidrio y ácido sulfúrico. El gas se recoge en un gasómetro usando como líquido de confinamiento una mezcla de agua y glicerina o solución saturada de cloruro de magnesio.-

### b.) Ensayo con retorta giratoria (15)

Es utilizado cuando interesa principalmente el estudio del alquitrán, pues trabaja sobre 10-20 Kg de carbón, obteniendo hasta 1,5 Kg de alquitrán en 2 horas. La retorta es un cilindro metálico que gira alrededor de su eje, antes del tubo de desprendimiento hay un separador de polvo. El calentamiento se hace a gas controlándose la temperatura con termocupla. Puede disminuirse la descomposición destilando en corriente de vapor.

### c) Ensayo con retorta Fischer

Los primeros ensayos a baja temperatura se efectuaban en

retortas de vidrio y tenían por objeto determinar el rendimiento de alquitrán de carbones y lignitos, pero como el vidrio es mal conductor del calor la velocidad de calentamiento es muy diferente en las distintas zonas de la retorta, además cuando el carbón es coquizante resulta difícil extraer el coque de la retorta. Debido a estos inconvenientes F.Fischer y H.Schröder (16) usaron una retorta de aluminio para determinar por destilación el alquitrán, agua y coque producidos en la coquización a baja temperatura. El aparato tiene la ventaja de impedir el recalentamiento local debido a la mejor conductividad del aluminio y por lo tanto el carbón se calienta más uniformemente en un tiempo menor. El punto de fusión del aluminio ( $657^{\circ}\text{C}$ ) impide elevar la temperatura. La retorta se carga con 20 g. aproximadamente de carbón pulverizado y se calienta con un mechero triple de gas en forma de alcanzar  $500-520^{\circ}\text{C}$  en 30 minutos y mantener esa temperatura máxima durante 15 minutos. El agua y el alquitrán destilados se separan por los métodos conocidos, ya sea por destilación con xilol o por centrifugación. En este primer trabajo Fischer y Scheröder destilaron muestras de carbón, lignito, turba, madera, celulosa y esquistos bituminosos.-

En su origen, el método se usaba solamente para determinar agua y alquitrán, pero ulteriores modificaciones de la retorta y del tren de recuperación ampliaron sus alcances de modo de -- permitir obtener datos más completos sobre el comportamiento de un carbón destilado a baja temperatura.

H.Schröder (17) adaptó un tubo a la retorta Fischer para poder efectuar la destilación con arrastro de vapor de agua sobre calentado a una temperatura  $10-15^{\circ}\text{C}$  más alta que la de destilación.

Bären y FEngel (18) usaron el mismo dispositivo trabajando no solo con vapor sino también con gas inerte y agregaron además

un enfriador metálico en el tubo de desprendimiento.

Para aumentar la transmisión de calor en la retorta R. Hoitz (19) introdujo una modificación que consiste en esparcir el carbón sobre cuatro platos cribados ordenados en forma superpuesta. Estos platos están en contacto con las paredes de la retorta y conducen el calor hacia el interior permitiendo un calentamiento pronunciado del carbón yacente en las partes alejadas de las paredes; mediante este dispositivo se logra aumentar el rendimiento en alquitrán hasta en un 16 % para hullas y 6 % en liguitos, en comparación con la disposición simple del ensayo original. Stanfield y Frost (20) también utilizan con éxito este sistema de platos para destilar esquistos bituminosos.

También el tron de recuperación fué sucesivamente modificado. En el método original el alquitrán y el licor se condensaban en un balón provisto de un tubo de desprendimiento, sumergido en un baño a 0°C, el gas pasaba luego por un tubo de 6 pulgadas donde se completaba la condensación de los líquidos, y se recogía en un frasco sobre solución saturada de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  con 8 % de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$ . Hempel (21) encontró un aumento en el rendimiento de alquitrán no mayor de 0,4 % calentando los líquidos destilados en un baño de 70°C, en esta forma el alquitrán funde completamente y puede separarse del agua.

Sustmann y Ziesche (22) fraccionaron la condensación de los vapores de alquitrán en 3 etapas. En un primer balón, sumergido en baño de aceite a 200°C, se depositan los alquitranos pesados sin agua, la segunda etapa consta de un tubo vertical refrigerado con agua y hielo, que en la parte inferior posee un tubo graduado donde se lee el volumen de líquido recibido; y finalmente la última condensación se efectúa en un balón enfriado a -20°C con anhídrido carbónico sólido y alcohol, de esta ma

nora se retiene la mayor parte de los vapores benecénicos.

Parry y Goodman (23) usan un refrigerante vertical y los aceites livianos suspendidos en el gas los retienen con carbón activado.

Comparando los resultados obtenidos mediante el ensayo - Fischer con los del BM-AGA y los industriales, Fiedner y Davis (10) dicen: "El ensayo Fischer a temperatura de 500°C sobre una muestra de 50 g. de carbón indica un rendimiento más alto de alquitrán y más bajo de gas que el ensayo BM-AGA a -- 500-600°C. En cuanto al aceite liviano es algo más elevado que el de 500°C y más bajo que el de 600°C. Los rendimientos de co que del BM-AGA son alrededor del 2% más altos que los del Fischer y el de 600°C un 3 % más bajo".

El rendimiento de alquitrán en plantas industriales de destilación a baja temperatura es un 70 % del rendimiento indicado por los ensayos Fischer debido a la descomposición de una parte del alquitrán primario en la retorta. La descomposición aumenta con la temperatura de carbonización de modo que en una destilación a alta temperatura en escala industrial el rendimiento de alquitrán puede ser solamente de una tercera parte del obtenido en un ensayo a baja temperatura. Sin embargo el ensayo es útil, puesto que indica la máxima cantidad de este subproducto obtenible de un determinado carbón cuando se destila a baja temperatura y se separa rápidamente el alquitrán --- existiendo un mínimo de oportunidad para producirse la descomposición secundaria.-

## -OBJETO DEL TRABAJO-

Este trabajo tiene por objeto estudiar el comportamiento del carbón del Yacimiento Presidente Perón (Río Turbio, Gobi. de Santa Cruz) cuando es sometido a destilación a baja temperatura para ello efectuamos cinco destilaciones a las siguientes temperaturas: 320 - 360 - 400 - 440 - 480 - 520°C determinando los rendimientos de semicoque, alquitrán, licor, aceites livianos, anhídrido carbónico, ácido sulfhídrico y gas en cada una de las ollas; efectuando además los análisis de los semicoques y gases obtenidos. Esto permite observar la descomposición térmica gradual del carbón.-

## -PARTE EXPERIMENTAL-

El trabajo experimental comprende:

- 1) Destilaciones
- 2) Análisis de los sub-productos

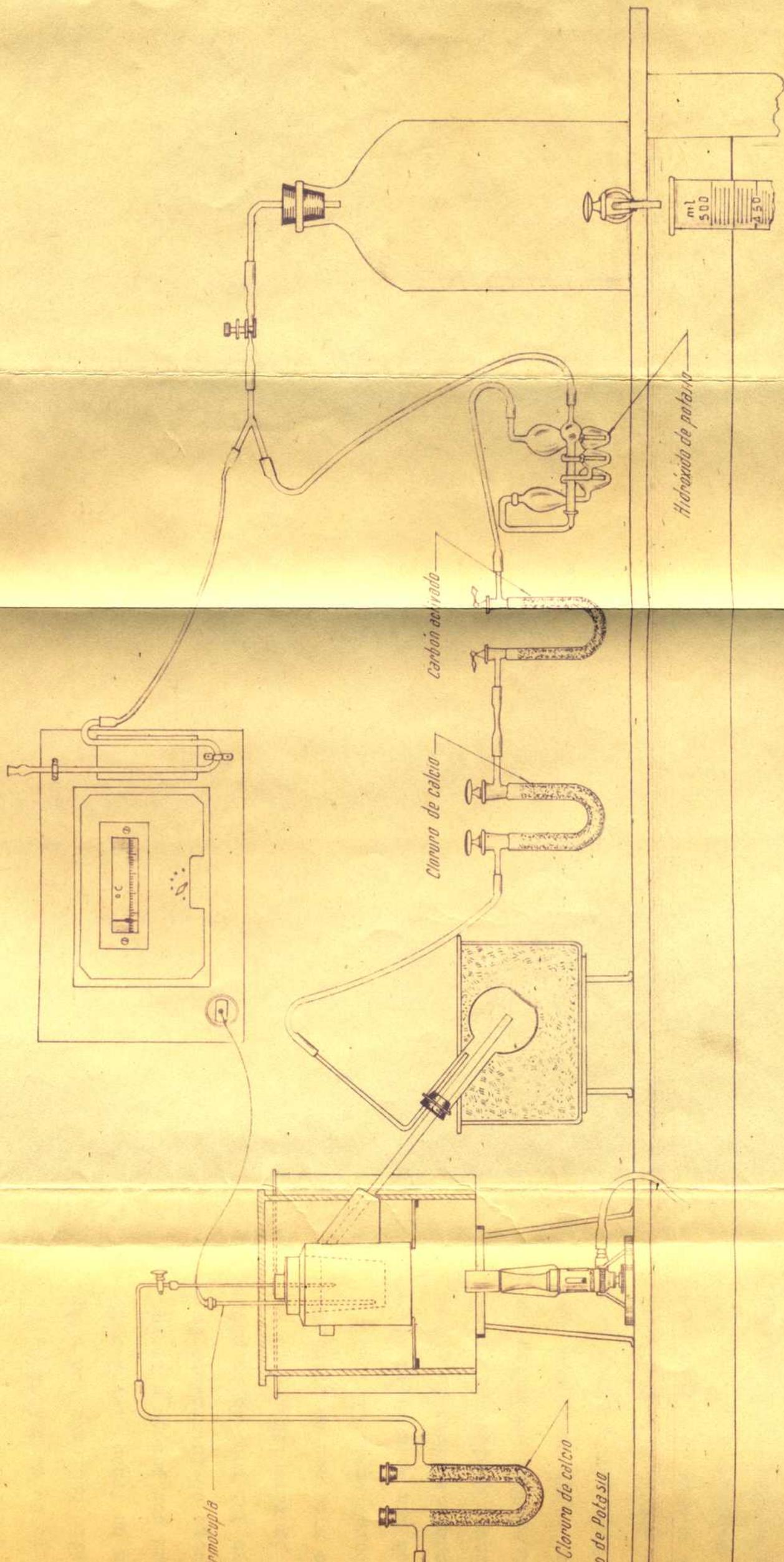
### 1.) Destilaciones-

Las destilaciones se efectuaron sobre 50 g. de carbón en una retorta Fischer de aluminio en cuya tapa se adaptó un tubo provisto de llave de acuerdo a la modificación de Schrader (17).

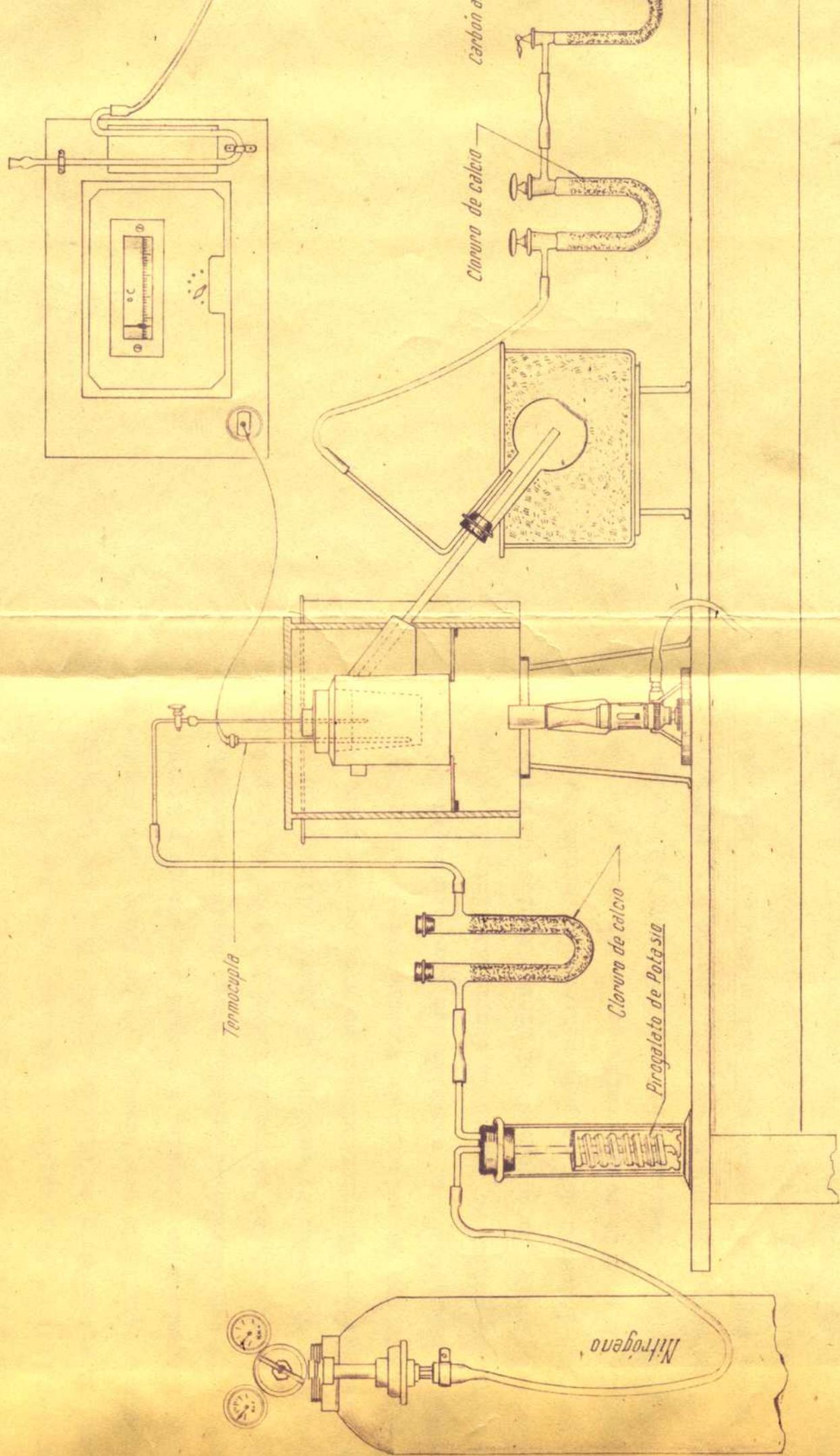
El dispositivo empleado, indicado en el esquema, consta de:

- Un tubo de nitrógeno
- Un gasco lavador, tipo Milligan, con pirogalato de potasio
- Un tubo en U con cloruro de calcio
- Una retorta Fischer de aluminio, modificada según Schrader, aislada por medio de una cámara de ladrillos refractarios..
- Un matraz de 125 ml
- Un tubo en U con cloruro de calcio

# ESQUEMA DEL APARATO DE DESTILACION



# ESQUEMA DEL APARATO DE DESTILACION



Un tubo en U con carbón activado

Un bulbo Geissler con hidróxido de potasio

Un frasco Mariotte de 10 litros con solución saturada de cloruro de sodio, utilizado como gasómetro

Una termocupla

Un manómetro de agua de tubo abierto

Una vez probado de pérdidas el aparato de destilación, se desconecta el gasómetro y se elimina el aire mediante una purga con nitrógeno, purificado por burbujeo en un frasco lavador Milligan con pirogalato de potasio, y secado por pasaje a través de un tubo en U con cloruro de calcio. Luego se interrumpe la corriente de nitrógeno, se cierra la llave del tubo de la retorta y se conecta el gasómetro quedando el aparato listo para iniciar la destilación.- El calentamiento se hace con un mechero Fischer que se gradua de modo que la temperatura se eleve  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto. La temperatura se controla con una termocupla de hierro-constantán. Cuando se inicia el desprendimiento de gas se abre la llave del tubo de desagote del frasco Mariotte controlando la presión interior del aparato mediante el manómetro de agua conectado al tren de recuperación por medio de un tubo en T. Una vez iniciada la descomposición el alquitrán y licor se condensan en un matraz de 125 ml sumergido en un baño refrigerante de agua y hielo, a continuación del matraz se coloca un tubo en U con cloruro de calcio cuyo fin es retener el agua no condensada. Los aceites livianos (vapores de bencol, toluol, etc.) quedan retenidos en un tubo en U cargado con carbón activado. De esta manera queda solamente el gas. Teniendo en cuenta que uno de sus componentes es anhídrido carbónico, cuya solubilidad en agua es apreciable, no resulta conveniente recogerlo en el gasóme-

tro utilizado por nosotros, por cuanto la superficie de contacto gas-líquido es muy grande. Para subsanar esto se hizo pasar previamente el gas a través de un bulbo Geissler con solución de hidróxido de potasio (1:1) donde quedan retenidos el anhídrido carbónico y el ácido sulfhídrico. El resto del gas pasa al gasómetro donde queda almacenado.-Una vez alcanzada la temperatura máxima deseada, se mantiene ésta hasta no observar más desprendimiento de gas, pudiéndose entonces considerar concluida la destilación. Se interrumpe el calentamiento. Se lee el volumen de gas, tomando nota de la presión y temperatura ambiente. Luego se abre la llave del tubo alzado a la tapa de la retorta y se hace pasar una cantidad medida de nitrógeno con el fin de transferir al gasómetro el gas de destilación que se encuentra en la retorta y traer de recuperación.

El rendimiento de los subproductos se obtiene de la siguiente forma:

Sonicoque: se pesa directamente en un pesafiltro el residuo de la destilación que queda en la retorta.-

Alquitrán y licor: por diferencia de pesada del matraz de 125 ml. se obtiene el rendimiento de alquitrán y una parte del licor conjuntos. Luego se determina el licor por el método de Doan Stark (24) con xilol, obteniéndose por diferencia el alquitrán. La diferencia de pesada del tubo con cloruro de calcio es el agua no condensada en el matraz, valor que se suma al licor ya determinado.

Aceites livianos: se obtienen por diferencia de pesada del tubo con carbón activado.-

Anhídrido carbónico y ácido sulfhídrico: el rendimiento conjunto se obtiene por diferencia de pesada del bulbo Geissler con hidróxido de potasio. Luego se vacía y lava el bulbo y se deter-

luncha a 100 ml y se toma una parte alícuota; se acidula con ácido de clorhídrico y destila recogiendo el destilado en una solución de cloruro de calcio amoniacal. Se neutraliza y se le agrega — una cantidad conocida de solución de iodo N/10, luego se valora el exceso de iodo con tiosulfato de sodio N/10; conociéndose así el sulfuro presente.

El anhídrido carbónico se calcula por diferencia.

Gas (libre de CO<sub>2</sub> y SH<sub>2</sub>): Se lee el volumen de agua desalojado del gasómetro que corresponde al gas producido. Se anota la presión y temperatura ambiente y se reduce el volumen a condiciones normales. La lectura debe hacerse antes de la purga final con nitrógeno.

## 2) Análisis de los sub-productos

a) Semicoque: sobre el semicoque obtenido en cada ensayo y también sobre el carbón original se efectuaron las siguientes determinaciones:

Análisis inmediato (24): La determinación de humedad se efectuó sobre 1 gramo de muestra, en estufa eléctrica a 105°C.

El contenido de materias volátiles se determinó sobre 1 gramo de muestra en crisol de platino provisto de tapa con chimenea. El calentamiento se hizo a gas elevando la llama paulatinamente hasta no observar desprendimiento de humos, una vez llegado a este punto se mantuvo el calentamiento intenso durante 3 minutos. Para obtener resultados concordantes es necesario trabajar en condiciones estrictamente semejantes en todos los ensayos. Al resultado obtenido se le resta la humedad.

La determinación de cenizas se efectuó conjuntamente con --

la determinación de carbono e hidrógeno.

Análisis elemental (24): El carbono, hidrógeno y cenizas se determinaron por el método A.S.T.M. de combustión con calentamiento eléctrico (25) reteniendo el anhídrido carbónico con cal sodada en lugar de solución de hidróxido de potasio como indica el método original. Se trabajó sobre 0,2 g. de muestra. La determinación de nitrógeno se efectuó también sobre 0,2 g. de muestra, según el método de Kjeldahl (24) usando selenio -- como catalizador.

El azufre se determinó por combustión del semicoque en una bomba calorimétrica tipo Parr. (26) valorando gravimétricamente como sulfato de bario en los líquidos de lavado.

El porcentaje de oxígeno se obtuvo por diferencia.

Poder calorífico superior: se determinó según el método -- A.S.T.M. (24) utilizándose una bomba calorimétrica tipo Parr.

Poder calorífico inferior: se calculó en base al poder calorífico superior y al contenido de hidrógeno aplicando la fórmula

$$\text{Poder calorif. inf} = \text{Poder calorif. sup.} - 580 (\text{H total} \times 9)$$

En todos los análisis de semicoques y carbón se trabajó -- sobre muestras molidas (malla A.S.T.M. N° 60 - Tamaño de las -- partículas 250 micrones)

b) Gas (libro de anhídrido carbónico y ácido sulfhídrico)

Sobre el gas se efectuaron las siguientes determinaciones:

Densidad: se determinó según el método "Gas Chemists Handbook" (27) (12)

Análisis químico (12): El análisis se efectuó en un aparato Orsat-Burroll determinándose iluminantes, oxígeno, óxido de carbono, hidrógeno, metano y etano, previo control de ausencia -- de anhídrido carbónico. Se entiende por iluminantes los hidro--

carburos no saturados por ej: eteno, acetileno, etc.

Reactivos utilizados:

Hidróxido de potasio (1:2).- 1 cm<sup>3</sup> de esta solución absorbe 40 cm<sup>3</sup> de anhídrido carbónico.

Solución alcalina de pirogalol. Se mezcla un volumen de solución de pirogalol al 30 % en peso con 6 volúmenes de solución de hidróxido de potasio (3:2). 1 cm<sup>3</sup> de solución absorbe 12 cm<sup>3</sup> de oxígeno.

Cloruro cuproso amoniacal. Se agitan en un frasco cerrado 200 g de cloruro cuproso comercial con una solución de cloruro de amonio (250 g. disueltos en 750 cm<sup>3</sup> de agua) se añaden 3 volúmenes de esta solución a 1 volumen de solución de amoníaco de peso específico 0,910, y para conservar se introduce una espiral de cobre que llegue hasta el tapón del frasco. 1 cm<sup>3</sup> de esta solución absorbe 16 cm<sup>3</sup> de óxido de carbono.

Acido sulfúrico fumante con 15 % de anhídrido sulfúrico.

Una vez medido el gas en la bureta (100 cm<sup>3</sup>) es necesario constatar la ausencia de anhídrido carbónico y ácido sulfúrico haciendo burbujear el gas en la pipeta de hidróxido de potasio, luego se comienza el análisis determinando:

Iluminantes (no saturados): se hace pasar el gas varias veces en la pipeta de ácido sulfúrico fumante, y una vez en la de hidróxido de potasio para eliminar el anhídrido sulfúrico arrastrado; recién entonces se lee en la bureta. Se repite esta operación hasta obtener constancia de lectura.

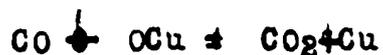
oxígeno: se hace burbujear el gas en la pipeta de pirogalol alcalino hasta obtener lecturas constantes.

oxígeno de carbono: la determinación de óxido de carbono la

homos efectuado en dos etapas. Una parte se determina haciendo pasar el gas varias veces en la pipeta de cloruro cuproso amoniacal, una vez en la de ácido sulfúrico fumante, para eliminar el amoníaco, y también una vez en la de hidróxido de potasio para eliminar el anhídrido sulfúrico.

No es necesario llegar a lectura constante. El resto del óxido de carbono se obtiene conjuntamente con el hidrógeno en la forma que se detalla más adelante.- Esto se hace debido a que la absorción con el cloruro cuproso amoniacal es muy difícil, existiendo, por lo tanto el peligro de que no sea completa.

Hidrógeno y óxido de carbono remanente: para determinar el óxido de carbono restante y el hidrógeno se hace pasar el gas lentamente a través de un tubo cargado con óxido de cobre, el cual se calienta por medio de un pequeño horno eléctrico, la temperatura debe mantenerse entre 290 y 310°C. El óxido de carbono e hidrógeno se oxidan pasando a anhídrido carbónico y agua según las siguientes ecuaciones:

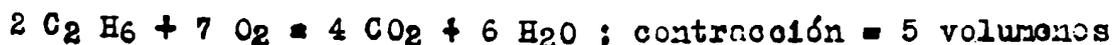


Luego se oxida el tubo de óxido de cobre a la temperatura ambiente, se lleva el gas a la bureta y se lee; la diferencia de lectura, o sea la contracción, nos da directamente el hidrógeno; Después se determina el anhídrido carbónico formado a partir del óxido de carbono; el volumen determinado corresponde al óxido de carbono remanente. Dicho volumen se suma al obtenido por absorción con cloruro cuproso amoniacal y así se obtiene el óxido de carbono total.

Metano y etano: Se determinan por combustión. No se trabaja con todo el volumen de gas que queda como residuo de las determinaciones anteriores. sino que se toman solamente alrededor de -

mente se hace pasar la totalidad del oxígeno a la pipeta de combustión, se pone al rojo la espiral de platino y recién entonces se hace llegar, muy lentamente, el gas a la pipeta, luego se vuelve la mezcla de gas y oxígeno a la bureta y se lo hace pasar nuevamente a la pipeta repitiendo esta operación varias veces; se deja enfriar y se mide la contracción y el anhídrido carbónico formado.

La combustión del metano y etano se efectúa de acuerdo a las siguientes ecuaciones, de donde se deducen las fórmulas a emplear en el cálculo:



$$\text{Contracción} = 5/2 \text{ vol } \text{C}_2 \text{ H}_6 + 2 \text{ vol } \text{CH}_4 \quad (\text{A})$$

$$\text{CO}_2 = 2 \text{ vol } \text{C}_2 \text{ H}_6 + 1 \text{ vol } \text{CH}_4 \quad (\text{B})$$

Multiplicando por 2 la ecuación (B) y restándole la (A) tenemos:

$$2 \text{ CO}_2 - \text{contracción} = 3/2 \text{ vol } \text{C}_2 \text{ H}_6$$

$$\therefore \text{C}_2 \text{ H}_6 = \frac{2 \times \text{CO}_2 - \text{Contracción}}{1,5}$$

De la ecuación (B) se deduce:

$$\text{CH}_4 = \text{CO}_2 - 2 \text{ C}_2 \text{ H}_6$$

Los datos obtenidos en los análisis de los gases es necesario recalcularlos teniendo en cuenta el nitrógeno agregado en cada ensayo a los fines de purga del aparato.

Podor calorífico superior e inferior: No fué posible efectuar la determinación experimental por cuanto los volúmenes de gas obtenidos en cada ensayo resultaron insuficientes. Por lo tanto el poder calorífico superior e inferior se calculó en base al análisis considerando los iluminantes como etano ( $\text{C}_2 \text{ H}_4$ ).

## RESULTADOS

Se trabajó sobre una muestra de carbón del Yacimiento Presidente Perón (Río Turbio, Gobernación de Santa Cruz) correspondiente al Manto Dorotea, previamente purificado (flotado 1,3) -- de las siguientes características:

Tamaño: fracción retenida entre las mallas A.S.T.M. N°8 y - 10 o sea entre 2,00 y 2,38 mm.

### Análisis:

		Sobre muestra seca
Humedad	6,40 %	---
Materias volátiles	38,49 %	41,12 %
Cenizas	7,30 %	7,79 %
Carbono	67,68 %	72,30 %
Hidrógeno	5,22 %	5,57 %
Nitrógeno	1,13 %	1,20 %
Azufre	1,02 %	1,08 %
Oxígeno	11,25 %	12,06 %
Pod. Caloríf. sup.	6668 cal/g.	7124 cal/g.
Pod. Caloríf. inf.	6358 cal/g.	6793 cal/g.

El carbón fue destilado a 320° - 360° - 400° - 440° - 480° - y 520°C, los rendimientos obtenidos de semicoque, alquitrán, licor, aceites livianos, anhídrido carbónico, ácido sulfhídrico - y gas en cada ensayo están indicados en el cuadro I. y gráfico I

Los semicoques obtenidos fueron analizados obteniéndose los datos indicados en los cuadros II y gráfico II (análisis inmediato y poder calorífico) y III (análisis elemental). Los análisis elementales expresados directamente, como están en el cuadro III no indican en forma clara las modificaciones del semico

que en las distintas temperaturas, para ello es necesario recalcular esos datos en base al semicoque obtenido en cada ensayo; de esta forma están expresados en el cuadro IV y gráfico III .

Finalmente en el cuadro V y gráfico V se indica la composición y poder calorífico de los diferentes gases obtenidos.-

### CONCLUSIONES

1) A temperaturas bajas la producción de alquitrán, aceites livianos y gas es mínima, acción se intensifica entre 360 y 400°C.

El rendimiento de licor, en cambio, ya es elevado a los 360°C. El CO<sub>2</sub> aumenta considerablemente entre 360 y 400°C. Se observa desprendimiento de SH<sub>2</sub> a partir de 400°C.

2) Los análisis elementales de los semicoques indican una variación fundamental a partir de 360°C. El nitrógeno disminuye bruscamente entre 360 y 400°C, probablemente por formación de NH<sub>3</sub>. El contenido de azufre también baja en forma pronunciada entre 360° y 440°C; de igual forma se comportan el carbono, oxígeno e hidrógeno.

3) El contenido de materias volátiles de los semicoques disminuye gradualmente, pero se observa una disminución algo mas acentuada entre 360 y 400°C.

El poder calorífico de los semicoques llega a su máximo a 360°C y es mínimo a 440°C.

4) El mayor poder calorífico del gas corresponde al desprendido a 440°C.

El contenido de óxido de carbono e hidrógeno del gas disminuye bruscamente entre 360 y 400°C ; en cambio entre esas tem-

peraturas aumenta rápidamente el CO. La concentración de CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub> experimenta un aumento apreciable entre 360 y 440°C.; de igual forma varía el contenido de iluminantes.

El nitrógeno y oxígeno disminuyen gradualmente, observándose una disminución más acentuada entre 360 y 440°C.

5) Se puede establecer que la descomposición térmica intensiva del carbón estudiado se inicia entre las 360 y 400°C.

C U A D R O I

RENDIMIENTO DE SUBPRODUCTOS

Temperatura °C	Semicoque %	Alquitrán %	Licor %	Ac. livianos %	CO <sub>2</sub> %	SH <sub>2</sub> %	Gas %
320	89,21	0,95	8,32	0,12	0,47	-	0,40
360	86,82	1,31	10,48	0,14	0,72	-	0,43
400	78,43	7,02	10,74	0,22	1,92	0,07	1,34
440	70,82	11,58	11,76	0,27	2,33	0,11	2,96
480	67,69	13,58	12,47	0,28	2,82	0,16	3,19
520	65,70	14,77	12,84	0,28	2,94	0,19	3,52



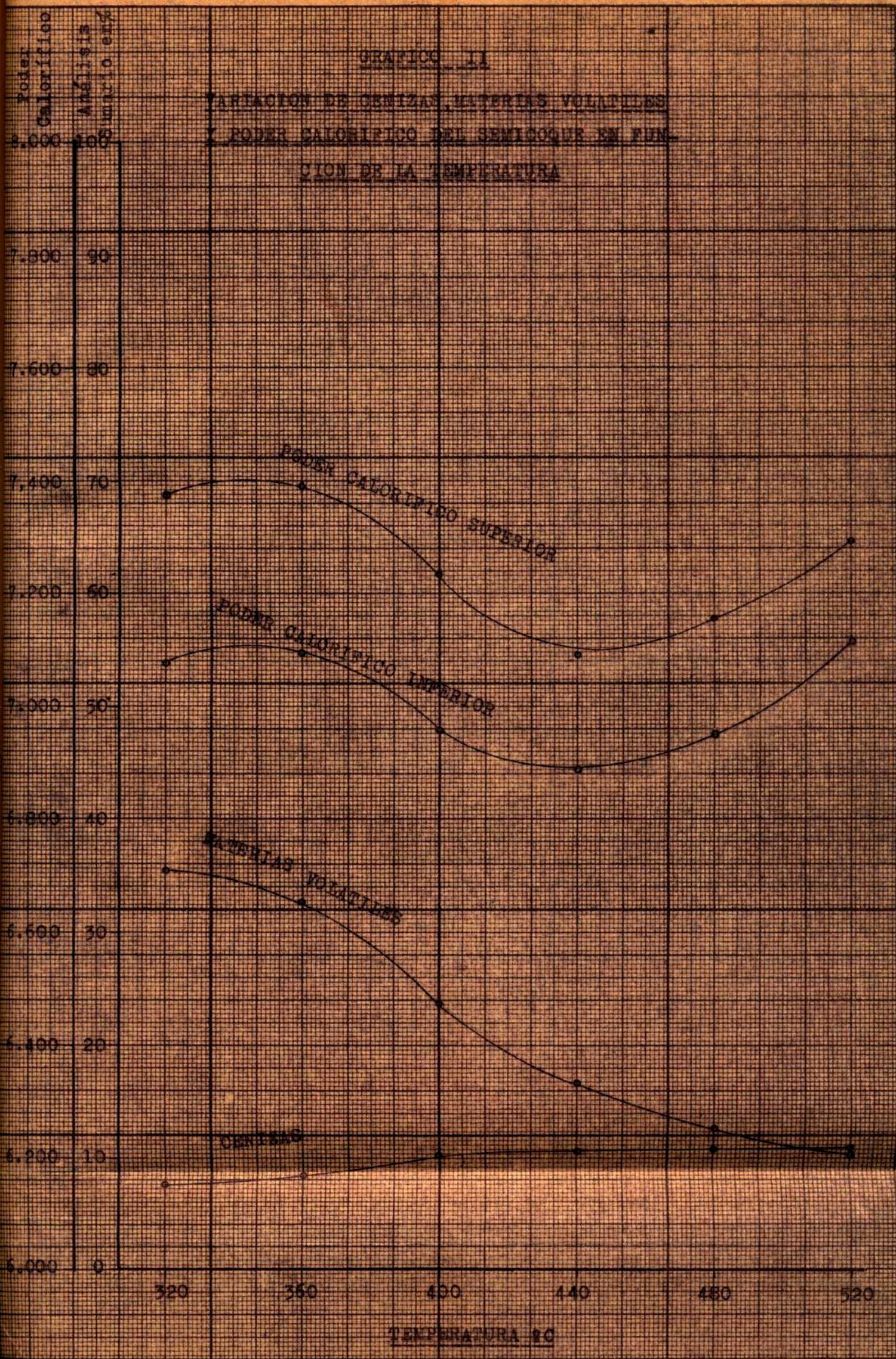
C U A D R O    I I

ANALISIS INMEDIATO Y PODER CALORIFICO DE LOS SEMICOQUES

Temp. °C	Humedad %	Cenizas %		Materias volátiles %		Poder calor. sup.cal/gr.		Poder calor. inf. cal/gr.	
		M.tal cual	M.seca	M.tal cual	M. seca	M.tal cual	M.seca	M.tal cual	M.seca
320	2,30	7,63	7,81	34,51	35,32	7.204	7.374	6.914	7.077
360	1,65	7,94	8,07	31,91	32,44	7.268	7.390	6.978	7.095
400	1,47	9,99	10,14	23,50	23,85	7.128	7.234	6.854	6.956
440	2,23	10,34	10,58	16,22	16,59	6.935	7.093	6.730	6.884
480	1,94	10,50	10,71	12,24	12,48	7.018	7.157	6.824	6.959
520	2,46	10,70	10,97	10,40	10,66	7.112	7.291	6.937	7.112

GRAFICO II

VARIACION DE CENIZAS, MATERIAS VOLATILES  
Y PODER CALORIFICO DEL SEMICOQUE EN FUN-  
CION DE LA TEMPERATURA



C U A D R O    I I I

Análisis elemental de los semicoques

Temp.	Carbono		Hidrógeno		Nitrógeno		Azufre		Oxígeno	
	M. tal cual	M. seca								
320	72,19	73,89	5,30	5,42	1,20	1,23	1,05	1,07	10,33	10,58
360	72,83	74,05	5,38	5,47	1,30	1,32	1,06	1,08	9,84	10,01
400	72,85	73,94	5,09	5,16	1,16	1,18	0,97	0,98	8,47	8,60
440	74,05	75,74	3,68	3,76	1,22	1,25	0,90	0,92	7,58	7,55
480	76,25	77,76	3,51	3,58	1,38	1,41	0,95	0,97	5,47	5,57
520	76,32	78,24	3,09	3,17	1,48	1,52	0,85	0,87	5,10	5,23

C U A D R O   I V

ANALISIS ELEMENTAL DE LOS SEMICOQUES  
(Recalculados en base al rendimiento de semicoque)

temperatura °C	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %	Azufre %	Oxígeno %
320	65,92	4,73	1,10	0,95	9,54
360	64,29	4,75	1,15	0,94	8,68
400	57,99	4,05	0,93	0,77	6,74
440	53,64	2,66	0,89	0,65	5,49
480	52,64	2,42	0,95	0,66	3,77
520	51,41	2,06	0,99	0,57	3,44

GRAFICO III  
ANALISIS DE LOS SEMICOQUEUS



C U A D R O VANALISIS Y PODER CALORIFICO DE LOS GASES OBTENIDOS  
( libre de CO<sub>2</sub> SH<sub>2</sub> )

Temperatura °C	Iluminantes %	O <sub>2</sub> %	CO %	H <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> %	N <sub>2</sub> %	Pod. calorif. sup.	Pod. calorif. inf.
320	0,66	1,04	47,02	32,35	2,06	15,59	1,28	5.326	4.918
360	0,61	0,97	42,23	29,82	10,98	14,15	1,24	5.703	5.228
400	3,54	0,59	22,86	13,50	37,76	20,83	0,92	8.741	8.034
440	5,29	0,36	16,45	9,87	40,79	26,60	0,64	9.964	9.057
480	4,90	0,39	15,77	12,32	41,06	24,98	0,58	9.712	8.844
520	4,95	0,38	15,18	12,83	39,75	25,33	0,58	9.561	8.819

GRAFICO Nº IV

ANÁLISIS Y PODER CALORÍFICO  
DEL GAS (LIBRE DE CO<sub>2</sub> y SH<sub>2</sub>)



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Delesse - "Annales des Mines" Ser 5, Vol. XII, p.89-326
- 2.- De Marsilly - "Ann. Chim. Phys" Ser 3, Vol. LXVI p. 167 - 171
- 3.- E.C. Jones - "Journ Mineralog. Inst."; 1914
- 4.- Burges y Wheeler, "Journ Chem. Soc."; 1910, Vol. XCVII, p. 1917
- 5.- Porter y Taylor - "Journ Chem. Soc."; 1914. Vol. IX, Part 1 p.234
- 6.- King y Willgress - "The primary decomposition of coal" -Technical Paper N° 16 - Fuel Research Board.
- 7.- Hobroyd y Wheeler: Fuel - Vol. IX; 1930; p. 40, 76, 104
- 8.- Leo M. Vignon - "Bull Soc. Chim" 13, 99 - 101
- 9.- W.H. Ode y W.A. Selvig - "Low temperature distillation tests of sub-bituminous coal from the Denver Region Coal Field Colorado"
- 10.- A.C. Fieldner y J.D. Davis - "Gas-coke and by product -making properties of american coals and their determination" -Monograph 5 - Bureau of Mines (1934)
- 11.- John Roberts y Adolf. Jenkner - "International coal carbonization"
- 12.- V. J. Altieri - "Gas Analysis & testing of. gaseous materials"
- 13.- The Assay of Coal for Carbonization Purposes - Technical Paper N° 24 - Fuel Research Board
- 14.- W.A. Selvig y W.H. Ode - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. VII 88-93 (1935)
- 15.- Franz Fischer -"The conversion of coal into oils"
- 16.- Franz Fischer y Hans Schrader - Z. Angew Chem. 33, I, 172-5 (1920)
- 17.- Haus Schrader - Brennstoff Chem. 2, 182-3 (1921)
- 18.- Bären - Fänger - Brennstoff Chem. 2, 106 (1921)
- 19.- R. Heinze - Gas u Wasserfach 85 (1942)
- 20.- Stanfield y Frost- " Method of assaying oil shale by a modified Fischer retort" - Report of Investigations 5977 (1948) Bureau of Mines.
- 21.- Hempel - Brennstoff Chem. 9, 5-6 (1928)

//..

- 22.- Sustman y Ziesecke - Brennstoff Chem. 10, 300 (1929)
- 23.- V. F. Parry y John B. Goodman - "Friability, slacking characteristics, and low - temperature carbonization assays of sub-bituminous coals of the Denver (Colo) Region" - Report of Investigations 3457 - Bureau of Mines.
- 24.- Standard Methods of Chemical Analysis - Wifred W. Scott - New York 1939
- 25.- U. S. Bureau of Mines - Technical Paper N° 8 (1929)
- 26.- W. A. Selvig y A.C. Fieldner - Ind. Eng. Chem. 29; 729-33 (1927)
- 27.- "Gas Chemists' Handbook" - American Gas Association - New York (1929)

*R. Parry*

*Antonio Palta*

gran escala pues la cantidad y composición de los productos - obtenidos varía no solamente con la temperatura alcanzada, si no también con la velocidad de calentamiento, con el tiempo - durante el cual permanecen en contacto los productos destilados con las paredes calientes, etc.; todos ellos son factores empíricos que tienen gran influencia en la marcha de la operación. Si bien ningún ensayo es, hasta ahora, una reproducción exacta en escala laboratorio del proceso industrial, algunos permiten obtener resultados bastante satisfactorios que los hacen muy importantes en el estudio de carbones destinados a la destilación. Estos ensayos los podemos dividir en dos grandes grupos:

1.- de alta temperatura

2.- de baja temperatura

1.- Ensayos de destilación a alta temperatura-

a) Bureau of Mines-American Gas Association (BM-AGA) (10)

Es un ensayo típico de alta temperatura aun cuando puede - también efectuarse a 500°C. Se trabaja sobre unos 50 Kg aproximadamente de carbón que se calientan en una retorta, los productos destilados pasan a través de un tren de recuperación y purificación compuesto de: un barrilote y un condensador donde queda retenido el alquitrán y licor, luego dos precipitadores Cottrell que separan el alquitrán suspendido en el gas; un -- scrubber donde se recupera el amoníaco con  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  4N; una torre purificadora donde queda retenido el ácido sulfhídrico y anhídrido carbónico con  $\text{HO Na}$  4N; y dos scrubbers donde se separan los aceites livianos del gas, este último pasa a un medidor y luego por indicadores automáticos de peso específico y poder calorífico.

En trabajos efectuados por el Bureau of Mines de E.E.U.U. utilizando este método han encontrado resultados, sino idénticos