

6

**CONVERSIÓN DE CARBÓN A PRODUCTOS  
LÍQUIDOS MEDIANTE  
DESPOLIMERIZACIÓN ASISTIDA POR  
SOLVENTES: UNA REVISIÓN DE LOS  
FUNDAMENTOS Y AVANCES EN LA  
REGIÓN.**

---

*Manuel Martínez, Grony Garbán, Adriana Gamboa y Ricardo  
Rodríguez.*

## Conversión de Carbón a Productos Líquidos mediante Despolimerización Asistida por Solventes: una Revisión de los Fundamentos y Avances en la Región

### Coal Conversion to Liquids by Solvent-Assisted Depolymerization: A Review of the Fundamentals and Advances in the Region

Manuel Martínez\*<sup>1,2</sup>, Grony Garbán<sup>1</sup>, Adriana Gamboa<sup>3</sup> y Ricardo Rodríguez<sup>2</sup>

1. Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Apartado Postal 3895, Caracas 1010 A-Venezuela.
2. Carrera de Ingeniería en Petróleos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Estatal Península de Santa Elena. Vía principal Santa Elena – La Libertad, La Libertad-Ecuador.
3. Coordinación de Procesos Químicos. Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre “Clodosbaldo Russián” Carretera Cumaná-Cumanacoa, Km 4. Cumaná 6101, Venezuela.

\*[mmrtinez@upse.edu.ec](mailto:mmrtinez@upse.edu.ec)

#### Resumen

*En la búsqueda de transformar el carbón mineral en materiales más sencillos, se han ensayado varios procedimientos químicos de despolimerización (licuefacción, pirólisis, hidrogenación). El tratamiento con solventes luce como una alternativa que tiene la ventaja de requerir bajas temperaturas. Varios modelos macromoleculares han sido propuestos para explicar la interacción solvente-carbón. Se presenta una exposición de las características y antecedentes de la despolimerización, su aplicación en carbones y la potencialidad de la técnica para diversificar la industria carbonífera en los países de la región.*

**Palabras clave:** carbón, despolimerización, extracción, solventes, Ecuador.

#### Abstract

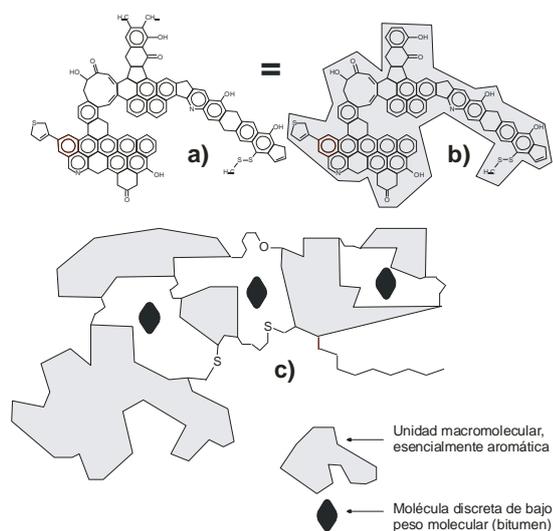
*Looking for the coal conversion into simpler materials, several procedures have been assayed (liquefaction, pyrolysis, and hydrogenation). The solvent treatment of coal looks as an alternative with the advantage of requiring low temperatures. Several macromolecular models have been proposed to explain the solvent-coal interaction. In this study, a comprehensive review of coal depolymerization is exposed, its feasibility and the potential of the technology to diversify the coal-bearing industry in the countries of the region.*

**Keywords:** coal, depolymerization, extraction, solvents, Ecuador.

## 1. Introducción

El carbón mineral es uno de los materiales orgánicos más complejos que existen en la naturaleza. Posee una intrincada estructura macromolecular tridimensional, conformada por bloques de unidades aromáticas policíclicas policíclicas policíclicas<sup>1,2</sup>. Estos bloques policíclicos contienen heteroátomos como N, S y O, unidos entre sí por puentes metilénicos, uniones éter (R-O-R) y sulfuros o disulfuros (R-S-R y R-S-S-R). Ocasionalmente los puentes están conformados por cadenas alifáticas de longitud variable, lo que explica la presencia de carbonos alifáticos en la estructura policíclica macromolecular<sup>2,3</sup>. Dentro de este complejo entramado tridimensional se encuentran atrapadas algunas pequeñas moléculas (Figura 1). Esta red macromolecular es insoluble en solventes orgánicos de bajo peso molecular (por ejemplo, hexano, benceno)<sup>1,4</sup>.

Se han realizado diversas técnicas químicas que buscan llevar el carbón a materiales líquidos o sólidos más sencillos: pirólisis, licuación, hidrogenación, destilación destructiva, entre otros, con resultados variables. A finales de la década de los 80 e inicio de los 90, se iniciaron ensayos de despolimerización del carbón, asistida por catalizadores, que involucraron la participación de solventes dadores de protones. Se prefiere emplear el término “despolimerización” como sinónimo aproximado de degradación parcial o suave del carbón por medio de la acción de solventes de alta capacidad extractiva, en muchos casos con la adición de ácidos, bases u otros materiales que inciden en una mejora del proceso.



**Figura 1: Modelo estructural del carbón, según Marzec<sup>3</sup>. (a) Unidad policíclica típica de la macroestructura; (b) Estas unidades se representan como ladrillos o bloques poliaromáticos; (c) Los distintos bloques se unen a través de puentes de heteroátomos o alifáticos, ocluyendo moléculas de bajo peso molecular.**

Los primeros ensayos buscaban elucidar de manera más clara la estructura del carbón, por lo cual se efectuaron a temperaturas cercanas a la ambiental (para evitar la descomposición de los productos). Posteriormente los experimentos de disolución / despolimerización del carbón se diseñaron a altas temperaturas y presiones para así mejorar el rendimiento de despolimerización. Los resultados lucieron prometedores; no obstante, la naturaleza de los productos obtenidos es aun compleja.

En adición, los productos derivados de la transformación del carbón son menos agresivos ambientalmente que el carbón original. Por estas razones, los países productores de carbón tienen interés en el desarrollo de tecnologías eficientes de conversión. Sudamérica posee importantes reservas de este recurso no renovable; algunos países como Colombia y Venezuela tienen un buen conocimiento geológico de sus unidades carboníferas, extensión y reservas (Figura 2) mientras que en otras naciones como Ecuador, Bolivia y Paraguay aún no se conoce con certeza la información geológica sobre sus recursos carboníferos; el caso de Ecuador merece una particular atención, debido a que, en forma similar a Venezuela, la presencia de yacimientos petrolíferos ha relegado al carbón a un nivel secundario como fuente energética (Figura 3). Aún en los países en los que el carbón es adecuadamente explotado, no es empleado ni como fuente de energía ni como materia prima para otros derivados; por el contrario, es embarcado directamente para exportación. Los principales compradores son USA, Holanda, Reino Unido y Alemania, que los utilizan principalmente para calefacción.



**Figura 2: Principales manifestaciones carboníferas en Venezuela.**

Estos carbones, a causa de su carácter eminentemente bituminoso (caso de Venezuela, Colombia) o lignítico (Ecuador), aun cuando pueden presentar un buen contenido calorífico y por tanto ser empleados para uso térmico, se prestan igualmente para el uso como fuente de materiales sencillos, sumamente valiosos

para la industria química, y que pueden también ser incorporados como nuevas corrientes aromáticas en la industria petroquímica, con lo que incrementaría notablemente el valor agregado de este recurso natural no renovable.

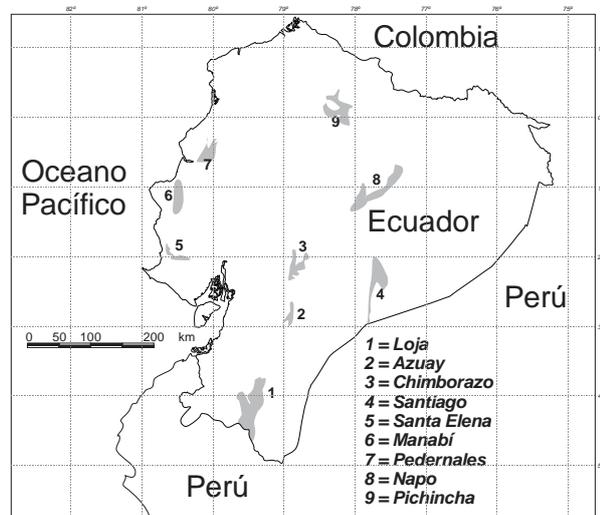


Figura 3: Principales manifestaciones carboníferas en Ecuador.

Estos carbones, a causa de su carácter eminentemente bituminoso (caso de Venezuela, Colombia) o lignítico (Ecuador), aun cuando pueden presentar un buen contenido calorífico y por tanto ser empleados para uso térmico, se prestan igualmente para el uso como fuente de materiales sencillos, sumamente valiosos para la industria química, y que pueden también ser incorporados como nuevas corrientes aromáticas en la industria petroquímica, con lo que incrementaría notablemente el valor agregado de este recurso natural no renovable. El presente trabajo plantea los aspectos

básicos de la conversión del carbón a líquidos, especialmente la despolimerización con ayuda de solventes; posteriormente hace un repaso sobre los avances sobre esta temática en algunos países de la región.

## 2. Origen y Composición del Carbón Mineral

El carbón es el producto final de la acumulación y soterramiento de restos vegetales en ambientes sedimentarios que propician un gran depósito de estos materiales (por ejemplo, pantanos y marismas). El material orgánico inicial se denomina turba<sup>1</sup>.

La turba sufre todo un conjunto de cambios bioquímicos iniciales, promovidos por bacterias anaeróbicas. Posteriormente, por efecto de subsidencia, experimenta soterramiento hasta profundidades tales en la corteza terrestre, que la temperatura se incrementa por efecto del gradiente geotérmico; la presión también se incrementa notablemente. La presión y la temperatura promueven todo un conjunto de cambios químicos y físicos en la turba, hasta convertirla en carbón mineral.

Dado que el soterramiento es gradual, también los cambios composicionales en el carbón son paulatinos, dependiendo de la intensidad con la que operan las variables presión y temperatura, y del tiempo al que ha estado sujeto a tales factores. La Tabla 1 presenta las características morfo-lógicas y composicionales de las diferentes variedades de carbón.

Tabla 1: Clasificación del carbón mineral, sus características y valores de algunos parámetros composicionales. Los valores numéricos son muy variables y constituyen sólo una guía aproximada.

TIPO	Detalle	C (%)	H (%)	O (%)	Humedad (%)	Materia Volátil (%)
<b>TURBA</b>	No consolidado, abundante en restos de raíces y hojas.	~50	~20	>25	>25	-
<b>LIGNITO</b>	Marrón oscuro, consolidado, pero friable. Presenta formas remanentes del tejido vegetal original.	~65	~15	~20	~15	>50
<b>SUB-BITUMINOSO</b>	Carbón negro, brillante, fácilmente desmoronable. Contiene numerosas estructuras vestigiales de tejido vegetal.	~75	~10	~15	~10	~45
<b>BITUMINOSO</b>	Carbón negro, brillante, duro, bien consolidado. Apropriado como coque y combustible.	~85	~6	~8	~5	~40
<b>ANTRACITA</b>	Variedad de carbón con brillo semimetálico, muy duro, de color gris acero. Está compuesto casi totalmente por carbono.	>95	<1	<3	<2	<10

Si la presión y la temperatura continúan ejerciendo su acción sobre una antracita, el carbón entra en el ámbito del metamorfismo. Los cambios que tienen lugar son eminentemente estructurales con arreglos cristalográficos, mientras que los cambios químicos son mínimos o inexistentes; bajo esas condiciones extremas (temperaturas superiores a los 400 °C y presiones sobre los 0,8 GPa) se formará grafito.

A causa del tipo de materia orgánica que da origen al carbón (eminentemente terrestre), el aporte de lignina y en general componentes lignocelulósicos proporciona un marcado carácter aromático. Con el avance de las transformaciones geoquímicas, se formará una macroestructura mixta constituida por bloques o ladrillos de estructuras aromáticas unidas entre sí por puentes de cadenas alifáticas y heteroátomos (Figura 1).

Más recientemente, se han propuesto interacciones más débiles, tipo puentes de hidrógeno u otras fuerzas intermoleculares, como las responsables del entramado macromolecular, como lo revela la solubilización por solventes dadores de pares de electrones<sup>5</sup> (Figura 4).

Atrapados en las oquedades del tramado tridimensional se hallan moléculas de bajo peso molecular, que pueden ser parcialmente removidas de los carbones mediante extracción Soxhlet con solventes orgánicos convencionales (cloroformo, acetona, hexano, metanol). Este material soluble se denomina bitumen, y ponderalmente representa no más del 2% del carbón. El bitumen, a pesar de su reducida proporción respecto al sustrato de partida es, sin embargo, de gran valor en estudios geoquímicos: allí se encuentran toda una gran variedad de biomarcadores, moléculas específicas que guardan la configuración original de la sustancia de partida con apenas modificaciones menores, y que permiten llevar a cabo estudios de correlación, de madurez, de facies orgánicas, etc.

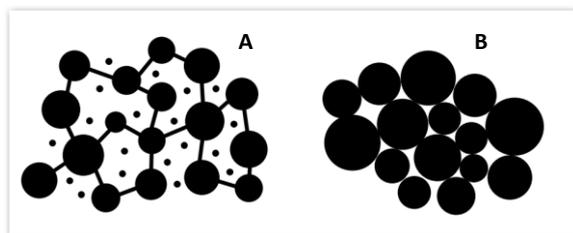


Figura 4: Modelos de entramado tridimensional del carbón: A, Red macromolecular covalente y B, red macromolecular asociada por fuerzas intermoleculares (modificado de Nishioka<sup>5</sup>, 2001).

Sin embargo, más del 98% del carbón original es totalmente insoluble en solventes de bajo peso molecular como cloroformo, etanol, acetona, benceno, etc. a causa de su estructura polimérica tridimensional. Cualquier intento por llevar el carbón

a estructuras químicas más sencillas, requiere de profundas modificaciones a la macroestructura original.

### 3. Modificación de la estructura del carbón

Si un carbón bituminoso o subbituminoso se calienta en ausencia de aire (destilación seca destructiva), se desprenden productos volátiles, amoníaco, fenol, benceno, mezclas de cresoles, alquilbencenos, alquilnaftalenos y alquitrán, y queda un residuo que contiene toda la materia mineral del carbón, pero compuesto principalmente de carbono libre. Este residuo se llama coque, y es de utilidad en metalurgia, para la elaboración de electrodos, así como para la obtención de gas de agua (hidrógeno más monóxido de carbono) y derivados. Alemania, rica en carbón pero pobre en yacimientos petrolíferos, desarrolló dos métodos para obtener combustibles líquidos a partir del carbón. El primero (proceso Bergius), consiste en obtener aceites combustibles mediante la hidrogenación del carbón a altas temperaturas y presiones (450° y 250 atmósferas) y en presencia de un catalizador formado por sulfuros metálicos. El segundo método, denominado “Fischer Trops”, consiste en calentar el gas de agua a presiones altas en presencia de un catalizador formado por diversos metales. Se origina una mezcla de hidrocarburos análoga a la gasolina aunque de bajo poder antidetonante<sup>6</sup>.

Otros procesos desarrollados por el hombre incluyen la hidrogenación, licuación, pirólisis controlada, gasificación integrada, clorinación, oxidación parcial, etc. En cada uno de ellos el carbón es sometido a condiciones que generalmente involucran altas temperaturas y presiones, así como la presencia de catalizadores. A pesar de los altos rendimientos que pueden obtenerse en la hidrogenación catalítica (~65%) los requerimientos energéticos para lograrlo también son muy altos, por lo que energéticamente hablando, el rendimiento total es cercano al 20%; a esto hay que agregar (1) los costos de mantenimiento para este tipo de plantas, y (2) el costo ambiental, por lo que tales procesos no son atractivos comercialmente, en comparación al petróleo<sup>7</sup>.

Una forma de obtener condiciones más suaves es mediante el tratamiento con solventes especiales, buscando disolver el carbón. Sin embargo, como se planteó en líneas anteriores, los rendimientos de extracción suelen ser bajos. En el período 1920-1940 se efectuaron numerosos ensayos de extracción de carbón con solventes diversos; ya en 1952 Kreulen<sup>8</sup> estableció una clasificación de los solventes orgánicos según su habilidad extractiva, dividiéndolos en cuatro categorías.

Solventes fuertemente nucleófilos como la piridina, arrojan porcentajes altos de extracción (~20%); la

quinoleína permite extraer hasta 40% de la masa del carbón<sup>8</sup>. Sin embargo, el material extraído es excesivamente complejo todavía, y en muchos casos una vez purificado, no puede volver a disolverse en el solvente de extracción utilizado. Estos ensayos sirvieron para sentar las bases de futuros estudios del carbón, así como para ahondar en el conocimiento de su estructura. Así, se estableció que el experimento de extracción del carbón depende de las siguientes variables:

- Naturaleza y estructura del solvente
- Tipo de carbón (rango)
- Grado de subdivisión
- Temperatura de ebullición del solvente
- Humedad presente en el carbón y/o solvente

Un solvente puede ser apropiadamente caracterizado en términos de dos valores, el número de donador (DN) y el número de aceptor (AN). El número de donador indica la nucleofilicidad del solvente, mientras que el número de aceptor caracteriza su electrofilicidad. Marzec y colaboradores<sup>9</sup> modelaron la extracción de carbón con solventes como un conjunto de reacciones de reemplazo o sustitución.

Un buen solvente de extracción para carbón es aquel que forma enlaces con el sustrato orgánico que tienen mayor energía que los enlaces presentes en el carbón original<sup>10</sup>. Solventes con DN mayor que 19 y AN menor a 21 son solventes efectivos para carbón. N,N-DMF posee un DN=26,6 mientras que su AN=16,0. En contraposición, el cloroformo posee un DN = 0 y AN = 23,1.

En la década de los 80 se patentó el proceso SRC (“*solvent refined coal*”) que consiste en esencia en el tratamiento del carbón con solventes dadores de protones (ejemplo, decalina o tetralina) a temperaturas superiores a los 250°C en presencia de hidrógeno. En estas condiciones tiene lugar la ruptura hemolítica de enlaces, que son cubiertos por hidrógenos liberados por el solvente; mediante este procedimiento se obtienen fragmentos cada vez más pequeños y se evita la recombinación de los radicales libres formados<sup>11</sup>.

A finales de la década de los 80 Iino y colaboradores<sup>12</sup> reportaron altos porcentajes de extracción de carbón mediante el uso de la N-metilpirrolidona –NMP-. Estos autores describieron la extracción de un conjunto de carbones con una mezcla 1:1 de NMP-CS<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Los carbones cubrieron un amplio espectro de rangos, y los rendimientos de extracción variaron ampliamente, alcanzando un máximo en los carbones

bituminosos de medio volátil. Altos rendimientos de extracción (30-66%) fueron reportados en 29 de los 49 carbones examinados<sup>12</sup>.

La mezcla NMP-CS<sub>2</sub> presenta una alta sinergia en la extracción del carbón; los rendimientos pueden incrementarse al efectuar la extracción a la temperatura de ebullición del NMP (202°C). Los extractos obtenidos representan fragmentos depolimerizados de la macroestructura del carbón, y han sido caracterizados mediante diversas técnicas.

#### 4. Despolimerización

Desde el reporte inicial de las altas extracciones de la mezcla NMP-CS<sub>2</sub>, se han llevado a cabo numerosos estudios, y el hombre ha aprendido bastante acerca de la estructura del carbón. El estudio de la energía de activación asociada al fenómeno de hinchamiento (“*swelling*”) en presencia de solventes, es menor a la correspondiente a un enlace covalente; en adición, las altas extracciones aún a temperatura ambiental indican que las interacciones asociadas son del tipo puente de hidrógeno, y no covalente. Este resultado obliga a modificar el modelo aceptado para la estructura del carbón, en el que los bloques poliaromáticos están enlazados por puentes CH<sub>2</sub> o por heteroátomos.

Otro hecho de interés es el papel que ejerce la desmineralización previa del carbón sobre el rendimiento de la extracción. El tratamiento ácido previo del carbón propicia un incremento del rendimiento de extracción. ¿Cómo interpretar este resultado? Opaprakasit<sup>14</sup> afirma que el papel de los cationes divalentes en la estructura es la formación de interacciones ion-dipolo que actúan como puentes entre bloques policíclicos, a través de uniones carboxilato o fenolato.

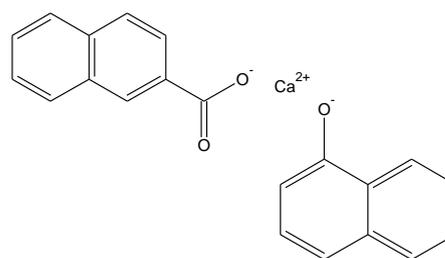


Figura 5: Unión de bloques aromáticos mediante puentes metálicos.

El tratamiento ácido remueve especies catiónicas, entre ellas Ca<sup>++</sup> y Mg<sup>++</sup>, con la consiguiente sustitución de interacciones ion-ion o ión-dipolo por puentes de hidrógeno (Figura 5).

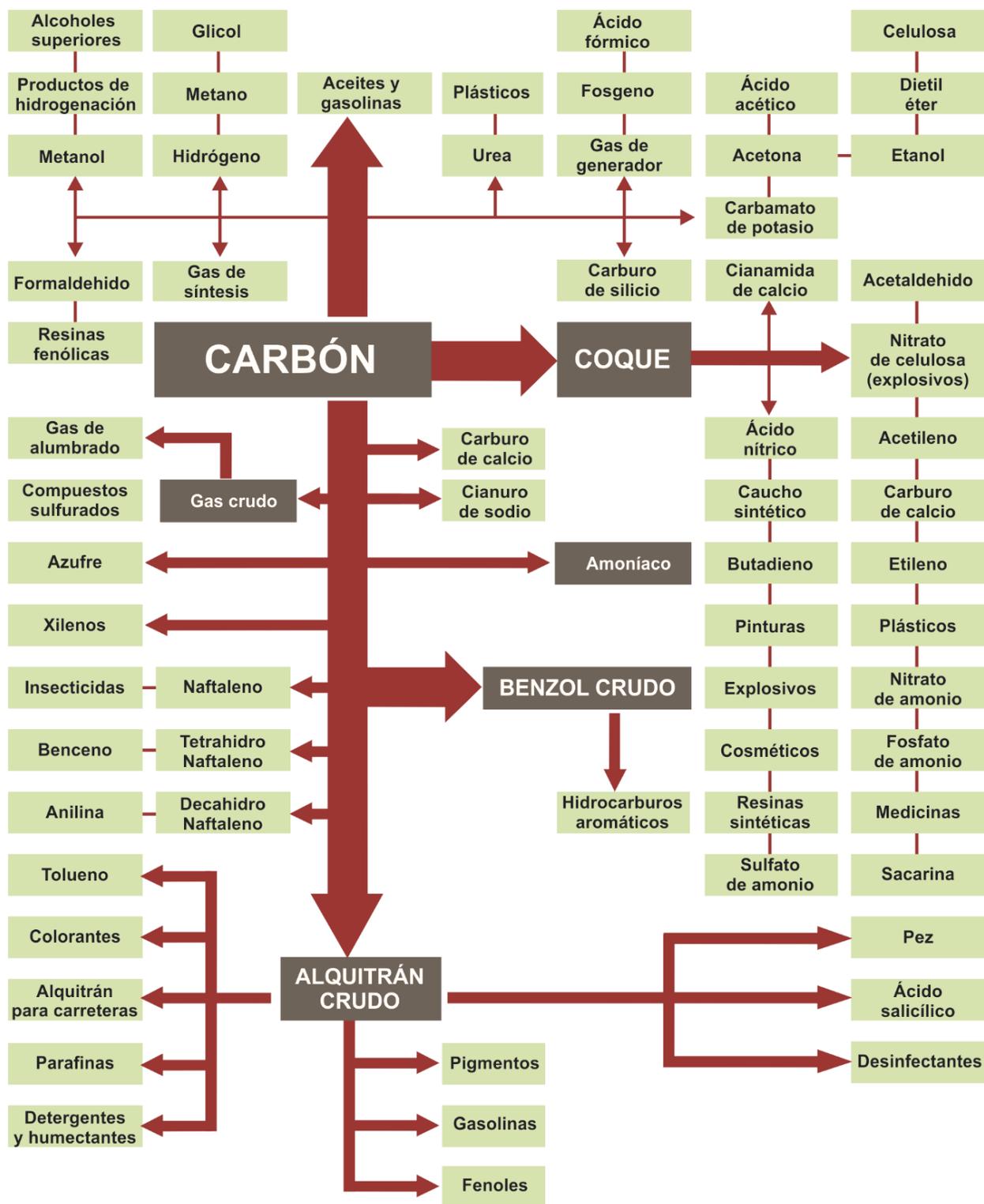


Figura 6: Productos químicos derivados de la conversión química del carbón a productos líquidos<sup>1</sup>

Las presencias de pequeñas cantidades de algunos compuestos orgánicos mejoran los rendimientos de extracción. La adición de tetracianoetileno o ciertas aminas como la p-fenilendiamina<sup>13</sup> lleva los rendimientos de extracción de un carbón hasta 81%, en contraste con el uso de los solventes sin la amina (51% en NMP-CS<sub>2</sub>). El papel de estos aditivos en el mejoramiento de la extracción aún no está

Martínez M, Garbán G., Gamboa A., Rodríguez R.

comprendido, pero se piensa que rompen las asociaciones dentro del carbón.

### 5. Derivados del Carbón

El carbón mineral es una fuente importante y variada de compuestos orgánicos. A continuación se presenta una lista reducida de productos: metano, acetileno,

etileno, benceno, tiofenos, tolueno, xilenos, estireno, indeno, naftalenos, bifenilo, fenoles, cresoles, piridina, quinoleína, catecoles; éstos y otros componentes constituyen las materias primas para la elaboración de plásticos termoestables, cosméticos, medicamentos, explosivos, pigmentos, pinturas, solventes, lubricantes, breas, alquitranes, y materiales especiales (Figura 6). Sin embargo, es todo un reto al químico y al ingeniero químico, el diseño de procesos de despolimerización de bajo costo, que no requieran el uso de altas temperaturas, y que sean eficientes en la formación de los compuestos antes enlistados. A todo esto debe sumarse la componente ambiental: cómo generar toda esta gama de componentes sin perjudicar al ambiente.

## 6. Estudios en Colombia

Colombia es el país del área que más estudios ha efectuado en sus carbones, incluyendo ensayos de conversión a líquidos, ya sea por hidrogenación, solvólisis o licuefacción directa. En 1993 aparecen artículos que revelan un extensivo estudio sobre los extractos de carbones colombianos<sup>15</sup>. Los extractos en piridina alcanzan valores por encima del 10% de rendimiento, hasta 24% en el carbón de La Vega (bituminoso). También se ha ensayado la conversión catalítica de un carbón bituminoso de Cundinamarca, con tetralina como solvente y un catalizador polimetálico. El rendimiento en líquidos superó 65% a 450°C<sup>16</sup>.

Se han realizado igualmente ensayos de hinchamiento de carbones del Caribe colombiano con 10 solventes diferentes, a temperatura ambiente<sup>17</sup>. Destaca el alto rendimiento de extracción con piridina (13,68%) para el carbón de Montelíbano; sin embargo, el mayor hinchamiento se produjo con monoetilamina (Q=2,32).

Un trabajo reciente (2016)<sup>18</sup> revela el avance alcanzado en este país en el estudio de la licuefacción de carbón, donde han evaluado el papel de la relación solvente a carbón (S/C), efecto de la temperatura y de la fracción inorgánica sobre la extensión de la licuefacción directa.

## 7. Estudios en Brasil

Brasil posee modestos recursos de carbón bituminoso, aunque muy por detrás de Colombia o Venezuela. Sin embargo, ha adelantado estudios en el área de la conversión a líquidos, principalmente en condiciones supercríticas<sup>19-21</sup>.

## 8. Estudios en Venezuela

Seoanes<sup>22</sup> en 1969, publica el primer estudio de extractos de carbón de Lobatera, Edo. Táchira, con

acetona y otros solventes convencionales; los extractos fueron analizados por espectroscopía de infrarrojo. En 1984 ya fueron analizados por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C, extractos de carbones bituminosos del yacimiento Paso Diablo, Edo. Zulia, usando como solventes n-hexano, benceno, diclorometano, acetona, etanol, tetrahidrofurano (THF) y piridina, en forma secuencial.<sup>23</sup> Los mayores rendimientos se obtuvieron con THF, que alcanzó 8%, mientras que con piridina obtuvo rendimientos superiores al 15%. El estudio espectroscópico de los extractos, reveló el predominio de estructuras aromáticas y polares sobre las alifáticas.

En este país aparecen varios trabajos dedicados al estudio geoquímico de los carbones haciendo uso de sus extractos orgánicos<sup>24,25</sup>. Y ya en 1994 se efectuó el primer ensayo reportado de extracción supercrítica de carbones de Guasare con lo que vendría a ser el primer ensayo reportado de extracción de carbones venezolanos a altas presiones y temperaturas<sup>26</sup>.

## 9. Caso de Ecuador

Ecuador posee manifestaciones carboníferas de interés, sobre todo en la zona de Loja y Azuar<sup>27</sup> (Figura 3), correspondiente a la llamada franja de Malacatos – Loja – Cañar - Azuay. Destacan varios mantos carboníferos incluidos en secciones terciarias, y con espesores que localmente superan los dos metros. Sin embargo, con excepción de unos pocos estudios enfocados al estudio de aprovechamiento como briquetas para uso doméstico<sup>28</sup>, no hay estudios dirigidos al conocimiento de los carbones presentes en el país, ni tampoco sobre procesos de conversión, lo que indica que hay un gran trabajo por realizar en este tema. La mayor parte de los esfuerzos geológicos y mineros en esta nación están dirigidos a un mejor conocimiento de sus yacimientos hidrocarbúrficos, incluyendo gas natural; sus carbones son apenas conocidos, y la cartografía de sus yacimientos, inexistente.

## 10. Conclusiones

La estructura compleja del carbón obliga a buscar tecnologías que permitan convertirlo a materiales líquidos de menor peso molecular. De entre las diversas metodologías ensayadas, el uso de solventes para depolimerizar el carbón ha recibido particular atención. Varios modelos se han propuesto para explicar el comportamiento de los solventes y su habilidad de extracción. El hallazgo del alto rendimiento de extracción del carbón, aun a temperatura ambiente, con la N-metil-pirrolidona (NMP), sola o como cosolvente con disulfuro de carbono, reactivó este tipo de estudios.

Los países de la región presentan un gran contraste en el desarrollo del estudio de conversión de sus carbones en materiales líquidos de interés. Colombia destaca como el país con mayor conocimiento en el tema, mientras que otros países como Ecuador, aún se hallan en estado incipiente.

## 11. Agradecimiento

Este trabajo fue totalmente financiado por FONACIT (Venezuela) a través del proyecto de Grupo G - 2005000438.

## 12. Referencias

- [1] Martínez, M. & Escobar, M. 2016. Ciencia del Carbón. Ediciones AMV, 231 p.
- [2] Wertz, D. & Bissell, M. 1995. One-dimensional description of the average polycyclic aromatic unit in Pocahontas No. 3 coal: an X-ray scattering study. *Fuel* **74**, 1431–1435.
- [3] Marzec, A. 2002. Towards an Understanding of the Coal Structure: a Review. *Fuel Process. Technol.* **77–78**, 25–32.
- [4] He, W., Liua, Z., Liua, Q., Shia, L., Wua, J. & Guoa, X. 2017. Behavior of radicals during solvent extraction of three low rank bituminous coals. *Fuel Process. Technol.* **156**, 221–227.
- [5] Nishioka, M. 2001. Dependence of solvent swelling on coal concentration: A theoretical investigation. *Energy and Fuels* **15**, 1270–1275.
- [6] Bacaud, R. 2014. Dispersed phase catalysis: Past and future. Celebrating one century of industrial development. *Fuel* **117**, 624–632.
- [7] Francis, W. & Peters, M. 1980. *Fuels and Fuel Technology*. Regional Oceanography, 653 p.
- [8] van Krevelen, D. 1981. *Coal: Typology–Chemistry–Physics–Constitution*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 514 p.
- [9] Marzec, A., Juzwa, M. & Sobkowiak, M. 1979. Bituminous Coal Extraction in Terms of Electron-Donor and- Acceptor Interactions in the Solvent/Coal System. *Fuel Process. Technol.* **2**, 35–44.
- [10] Gutmann, V. 1976. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. *Electrochim. Acta* **21**, 659.
- [11] Rahman, M. & Pudasainee, D. 2017. Review on chemical upgrading of coal: Production processes and recent developments. *Fuel Process. Technol.* **158**, 35–56.
- [12] Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H. & Toda, K. 1988. Extraction of coals with CS<sub>2</sub>-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature: Effect of coal rank and synergism of the mixed solvent. *Fuel* **67**, 1639–1647.
- [13] Giray, E., Chen, C., Takanohashib, M. & Iino, M. 2000. Increase of the extraction yields of coals by the addition of aromatic amines. *Fuel* **79**, 1533–1538.
- [14] Opaprakasit, P. 2003. Interaction and the structures of coal. Tesis Doctoral, Penn State University, 181 p.
- [15] Sánchez, J. & Rincón, J. 1993. Importancia de los alcanos en el estudio de los carbones. *Rev. Colomb. Química* **22**, 1–12.
- [16] Ramos, D., Rodríguez, L. & Díaz, J. 2010. Licuefacción catalítica directa de carbones. Efecto de la temperatura. *Rev. Colomb. Quim.* **39**, 131–139.
- [17] Agulo, R., Maury, J. & Bernal, F. 2005. Extracción e hinchamiento de carbones del Caribe Colombiano diferentes solventes a temperatura ambiente. *Dugandia* **1**, 128–141.
- [18] Barraza, J., Coley-Silva, E. & Piñeres, J. 2016. Effect of temperature, solvent/coal ratio and beneficiation on conversion and product distribution from direct coal liquefaction. *Fuel* **172**, 153–159.
- [19] Vale, M. Luz, L., Martins, A., Caramao, E. & Dariva, C. 1995. Extraction of Organic Material in Mineral Coal by Using Supercritical Fluid Extraction, Soxhlet, and Sonication Methods. *J. Microcolumn Sep.* **10**, 259–263.
- [20] Rocha, S., Oliveira, J. & Avila, S. 1996. Supercritical Fluid Extraction of a high-ash Brazilian Mineral Coal. *High Pressure Chemical Engineering*.
- [21] Dariva, C., Oliveira, J., Pinto, J., Vale, M. & Caramao, E. 1997. Statistical Analysis of the SCFE of a Brazilian Mineral Coal. *Food Sci. Technol.* **17**, 512–516.
- [22] Seoanes, J. 1969. Estudios sobre carbones venezolanos. *Rev. Soc. Venez. Química* **7**, 25–39.
- [23] Martínez, M. 1984. Caracterización espectroscópica de materiales orgánicos solubles de carbones venezolanos. Tesis de Grado, Universidad Central de Venezuela, 110 p.
- [24] Martínez, M., Escobar, M. & Galarraga, F. 1989. Caracterización geoquímica preliminar de algunos carbones venezolanos. Memorias VII Congreso Geológico Venezolano 1877–1896.
- [25] Moreno, O., Martínez, M. & Escobar, M. 1995. Geoquímica Orgánica de los carbones de Fila Maestra, Estado Anzoátegui, Venezuela. *J. South Am. Earth Sci.* **8**, 201–208.
- [26] Rivas, G. 1994. Extracción de carbón de Guasare mediante tolueno, usando condiciones supercríticas. Tesis de Grado, Universidad Central de Venezuela, 88 p.
- [27] O'Rourke, J. Coal basins of Ecuador. 1978. *GSA Spec. Pap.* **179**, 43–48.
- [28] Cazorla, J. 2006. Investigación mineralúrgica del carbón mineral para briquetas de uso doméstico. Tesis de Grado, Escuela Politécnica del Litoral, Guayaquil, 168 p.