

MODELO MACROMOLECULAR PARA CARBONES DE DIFERENTE RANGO *

por

José M. Rincón**

Resumen

Rincón, J. M.: Modelo macromolecular para carbones de diferente rango. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 19 (73): 343-351, 1994. ISSN 0370-3908.

Carbonificación es la transformación física y química de la materia orgánica desde lignitos hasta antracitas y está controlada especialmente por la temperatura y el tiempo. Las principales características de las reacciones térmicas son la formación de radicales libres y la aromatización, así que la aromatización es la principal tendencia durante las reacciones de carbonificación.

De lo anterior y sabiendo que la extracción del carbón es máxima para carbones del 87%C, se propone una estructura del tipo asociativo para carbones de este rango. Carbones de menor rango tienen mayor entrecruzamiento y el tamaño del anillo aromático es menor. Las reacciones de formación de antracitas son de condensación a partir del modelo asociativo. La estructura propuesta explica satisfactoriamente las propiedades macroscópicas y ayudan a dar dirección a nuevos trabajos de investigación de carbón.

Abstract

Coalification is the chemical and physics transformation of the organic matter from lignite to anthracite and it is mainly control by temperature and geological time.

The principal characteristics of thermal reaction is the production of free radicals. Free radicals from aromatic are more stable than free radical from paraffinic structure, so aromatization is the mainly route during the coalification process by decreasing the crosslinking of the macromolecular structure. The decreasing in crosslinking during the coalification process means that there is depolymerization and aromatization reactions.

From the later and knowing that solvent extraction is higher for coals of 87% C, we can conclude that macromolecular structure for this rank of coal is of associative type. The low rank coals are most crosslinked but the aromatic cluster size is smaller. By free radical addition reaction and lost of methyl groups (methane production) the anthracite is obtained. The proposed structure explain the macroscopic properties of coal and helps to give new direction for research.

El carbón es el único precursor para la obtención de coque metalúrgico y el más importante para la producción de carbonizados de alta área superficial (carbón

activado) usados en la purificación de gases y agua. Es además el principal recurso energético para la producción de termoelectricidad y la única materia prima disponible, en forma económica, para la obtención de combustibles líquidos y demás derivados químicos provenientes del petróleo.

* Estudio científico pronunciado en el recinto de la Academia, el 22 de septiembre de 1993, con ocasión de su posesión como académico correspondiente.

** Departamento de Química. Universidad Nacional. Bogotá, Colombia

Este amplio espectro de utilización, las abundantes reservas mundiales, y la posibilidad de nuevas apli-

caciones, permiten predecir que este recurso seguirá siendo importante en el desarrollo de la humanidad. Por esto, y para aprovechar al máximo su potencial, se hace necesario mejorar el conocimiento que se tiene de este recurso.

Cuando a un químico se le pregunta sobre lo más importante en la caracterización de un material, la respuesta obvia, es su estructura. Un buen modelo de la estructura permite enfocar la investigación hacia el mejoramiento de las condiciones de procesos, predecir los catalizadores y diseñar las condiciones ecológicas de utilización.

La constitución química del carbón ha sido estudiada por más de cien años, los conocimientos y modelos propuestos, están aún en discusión. Debido a su complejidad, hablamos de estructura física, molecular y macromolecular (Meyer, 1982) (Thomas, 1986), por lo que en esta presentación haremos una discusión en este sentido, con especial énfasis en la estructura macromolecular.

Estructura física

El origen del carbón muestra que es un material no homogéneo; es una roca orgánica proveniente de sedimentos fosilizados de plantas, conocidos como macerales, los cuales son áreas distinguibles bajo el microscopio y se diferencia en tres grandes grupos: **Vitrinita**, el más abundante, cerca del 80%, se deriva de la madera de las plantas, especialmente lignina. **Exinita**, proveniente de lípidos y ceras. **Inertinita**, se cree proviene del carbón remanente de antiguos incendios forestales (Hessley et al., 1986).

Grimes, (1982), presenta una revisión de la estructura física del carbón. Sus principales aspectos son: 1- La heterogeneidad, se realiza mediante la descripción en litotipos, macerales y distribución de material inorgánico de los principales minerales incrustados como caolinitas, piritas, calcitas etc. 2- La porosidad: distribución de poro, el área superficial y 3- Los efectos del calor durante el calentamiento, tal como propiedades plásticas y cambios en la estructura porosa debido al calentamiento.

Estructura molecular

Se acepta que el carbón es predominantemente de origen vegetal (Van Krevelen, 1961), (Bend, 1992), (Haenel, 1992). El cambio de composición elemental con el incremento del rango (Spiro y Kosky, 1982) o grado de transformación se puede ver en la Tabla 1.

Existen características regulares que permiten hablar de una estructura física y química (Meyer, 1982), (Rincón, 1988), tales como:

- 1- El carbón es una sustancia de alto peso molecular y de estructura no uniforme.
- 2- Es de naturaleza aromática.
- 3- La aromaticidad se incrementa de lignitos a antracitas.

Tabla 1. Composición de carbones de diferente rango

	Turba	Lignito	Carbón bituminoso	Antra
%C	55	70	80-90	92
%H	10	8-5	6-4	3
%O	35	25	10-5	2
Oxíg. como %COOH		5.9	0	0
Oxígeno como %OH		5.9	2.2	0
Oxíg. como éter		1.0	1.1	0
Oxíg. carbonilo		1.0	1.1	0
Oxig.heterocíclico		0	1.1	0.9
C_{ar}/C_{total}		0.5	0.60	0.95
H/C		1		0.5

4- Tiene estructura polimérica.

5- El tamaño de las unidades aromáticas, incrementan desde lignitos a antracitas.

Se acepta que los principales bloques de construcción son unidades aromáticas e hidroaromáticas, unidas por puentes de entrecruzamiento tales como uniones metilénicas, éter y tioéteres creando así una red tridimensional. En la periferia de las unidades se localizan diferentes grupos funcionales, las cuales durante el empaquetamiento desordenado dan lugar a la porosidad.

Existen varios modelos moleculares propuestos entre los que se destacan los de Given, Pitt (1979), Wisner (1973), Shinn (1984) entre otros Fig.1-5. Estos modelos son en esencia guías y deben usarse con cierto cuidado teniendo en cuenta la heterogeneidad del carbón.

Estructura macromolecular

Los modelos moleculares no presentan una clara descripción de las propiedades del carbón. Algunos investigadores ven al carbón como un gel macromolecular poroso (Van Krevelen, 1961), (Green et al., 1982). Ejemplos de sustancias con estructura macromolecular son el caucho y los polímeros.

Las principales características macromoleculares que posee el carbón son:

- 1- El carbón no es soluble pero parte puede ser extraído con solventes.
- 2- Se hincha con varios solventes, sin descomponerse, a temperatura ambiente.
- 3- Es viscoelástico. Esta es una evidencia para la existencia de enlaces de entrecruzamiento.
- 4- La hidrogenólisis incrementa el porcentaje de material soluble, cuya composición es similar a la extraída del carbón directamente.

El problema en mostrar un modelo macromolecular para el carbón es que este debe representar un promedio estadístico de la estructura, la cual obviamente no se puede representar por unidades monoméricas repetitivas como se acostumbra en polímeros.

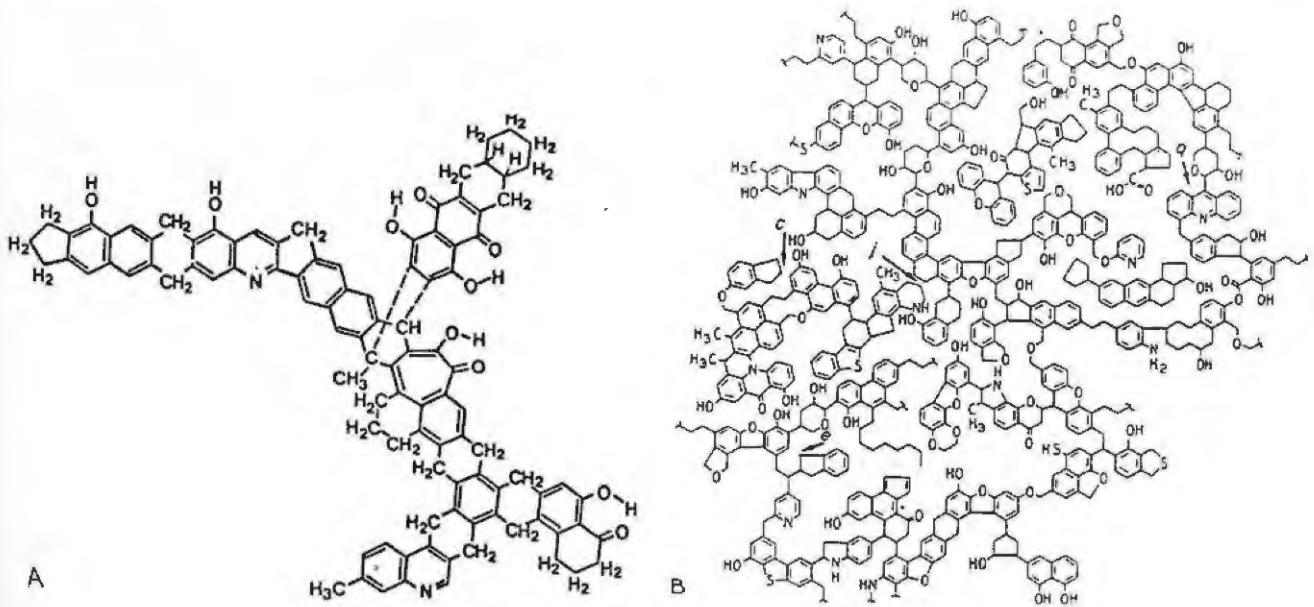


Figura 1. Modelos moleculares propuestos por A-Given y B-Shim

La información necesaria, para este modelo, es la siguiente:

- 1-Distribución del tamaño de la macromolécula.
- 2- Número tipo y distribución de grupos funcionales, heteroátomos, unidades aromáticas y alifáticas.
- 3- Naturaleza y distribución de la estructura de los puentes entre los racimos aromáticos.
- 4- El grado de entrecruzamiento en la estructura macromolecular.

Se han sugerido diferentes modelos. Una propuesta consiste en una mezcla de moléculas de amplio rango y tamaños asociada con puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals, modelo de Sternberg. Hay objeciones fundamentales. Si las moléculas se juntan por fuerzas no covalentes, cualquier solvente cuya interacción en el carbón sobrepase la energía de interacción molécula-molécula, lo disolverá totalmente. Un segundo

modelo, es el modelo de miscelas, (Kreulen ,1952), figura 2, que proviene de los estudios de extractabilidad. Los primeros investigadores proponían que durante las extracciones se obtenían miscelas, recientemente este modelo ha causado algunas dudas.

Un tercer modelo es el propuesto por Vahrman (1970) denominado de dos fases, quien visualiza al carbón como una matriz tridimensional insoluble compuesta de grandes moléculas y una porción soluble de moléculas mas pequeñas ocluída en los poros de la estructura tridimensional.

Que el carbón es una matriz con cantidades sustanciales de pequeñas moléculas es un punto de acuerdo general. Pero que estos últimos permanezcan en los poros no es necesariamente válido. Los carbonos se hinchan con solventes y la expansión de la matriz durante la extracción puede relajarlos, y así permitir la extracción de moléculas mas pequeñas (Marzec, y Woldzimierz, 1983). El modelo de Vahrman no intenta

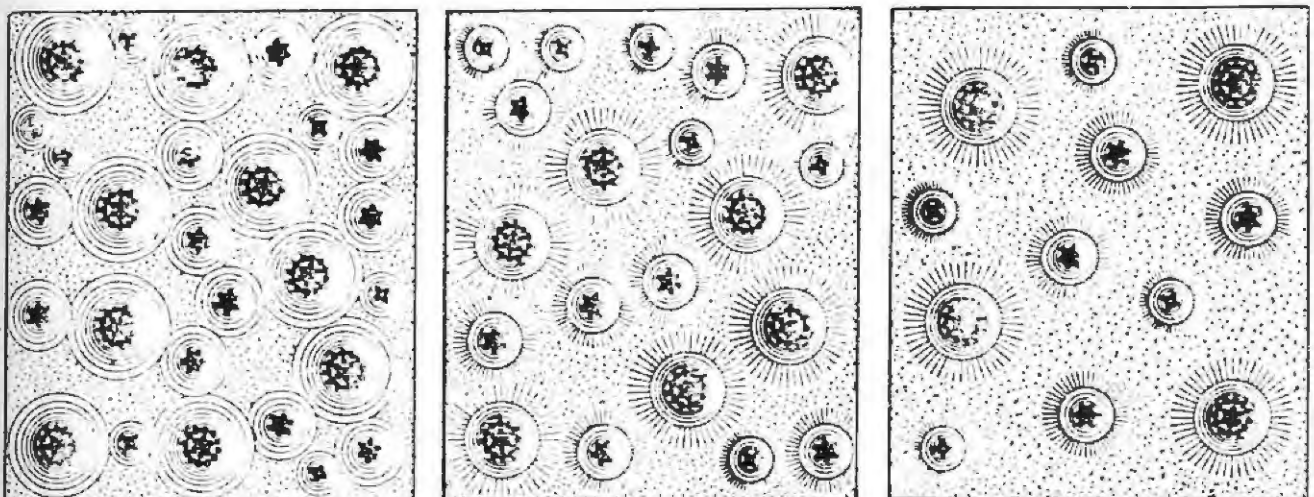


Figura 2. Modelo macromolecular del carbón propuesto por Kreulen.

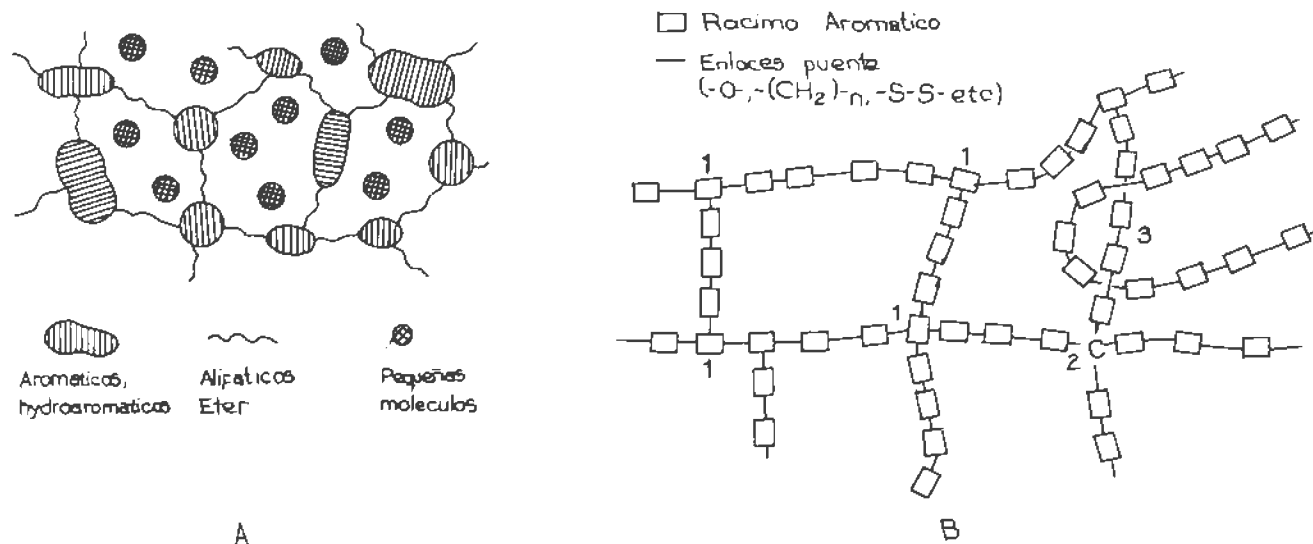


Figura 3. Modelo macromolecular del carbón propuesto por A.-Vahrman y B.-Green.

explicar porqué la matriz es insoluble. La pregunta es que clase de fuerzas unen la moléculas?. Existen enlaces químicos que sirven como agentes de entrecruzamiento o existen otras fuerzas asociativas tales como puentes de hidrógeno o mas general fuerzas donora-aceptor?. De aquí que el principal desacuerdo en la discusión está en si la red se une por una especie de maraña o por enlaces covalentes.

Basados en estas ideas **Green y colaboradores** (1982), figura 3B, proponen el modelo de racimos aromáticos polivalentes extensamente entrecruzados. Estos racimos están ligados covalentemente para formar la red. Puesto que estos racimos son polivalentes, existe un alto potencial para el entrecruzamiento. Las uniones entre los racimos son de cadenas cortas de tipo metilénico y éter, el material extractable se encuentra dentro de la matriz insoluble.

Sin embargo, existen indicios que apoyan el modelo de estructura de miscela como por ejemplo, el tratamiento del carbón con dietilnamina que da una suspensión de tipo coloide, entonces, las partículas son justamente pedazos grandes de la red liberados por rompimiento de los enlaces débiles o interacciones secundarias tales como: enlaces donora-aceptor, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y/o de transferencia de carga. Los enlaces fuertes del tipo covalente no pueden ser rotos en estas condiciones por el solvente.

La diferencia entre enlaces covalentes e interacciones secundarias fuertes no ha sido completamente estudiada. Se estima que, debido al mayor contenido de grupos carboxílicos, en carbones de bajo rango, predominan las fuerzas coulombicas; en los de medio rango las fuerzas de transferencia de carga, y las fuerzas de dispersión que involucra electrones- δ en policíclicos aromáticos, son los de mayor contribución en carbones de alto rango (Nishioka, 1992), (Nishioka et al., 1991), figura 4.

Iino y colaboradores (1988), realizan la extracción de carbones de diferente rango, utilizando una mezcla de N-metil-2-pirrolidona con bisulfuro de carbono a

temperatura ambiente y obtienen rendimientos hasta de un 60% en peso en carbones medios en volátiles; para lignitos y antracitas los rendimientos obtenidos fueron cerca al 10%. En artículo mas reciente el mismo grupo de Iino (Ishizuka et al., 1993), encuentran que al agregar tetracianoetileno (TCNE) al carbón y utilizando la misma mezcla de solventes los rendimientos son cercanos al 85% y proponen descartar el modelo aceptado de entrecruzamiento para estos carbones.

Whan (1987) mostró que cuando se realiza un pretratamiento térmico del carbón y el solvente a 277-322°C por 10 minutos antes de la licuefacción, obtiene un incremento dramático en la rendimiento a 427°C,

Estos resultados nos indican que buena parte del carbón es extractable si antes se rompe la maraña de interacciones secundarias. Esto a su vez llevó a **Nishioka** (1992) a hacer una discusión del papel de las interacciones asumiendo dos modelos totalmente opuestos: uno de entrecruzamiento covalente o uniones poliméricas y otro de asociación con interacciones secundarias, optando al final por un modelo de asociación para carbones bituminosos.

Krichko (1990) igualmente estima que debido a la habilidad de numerosos carbones a subdividirse en condiciones suaves la teoría polimérica debe ser recon-

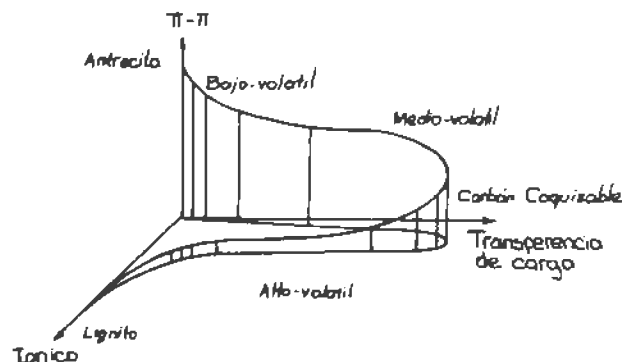


Figura 4. Dependencia de las fuerzas intra e intermoleculares con el rango del carbón, según Nishioka.

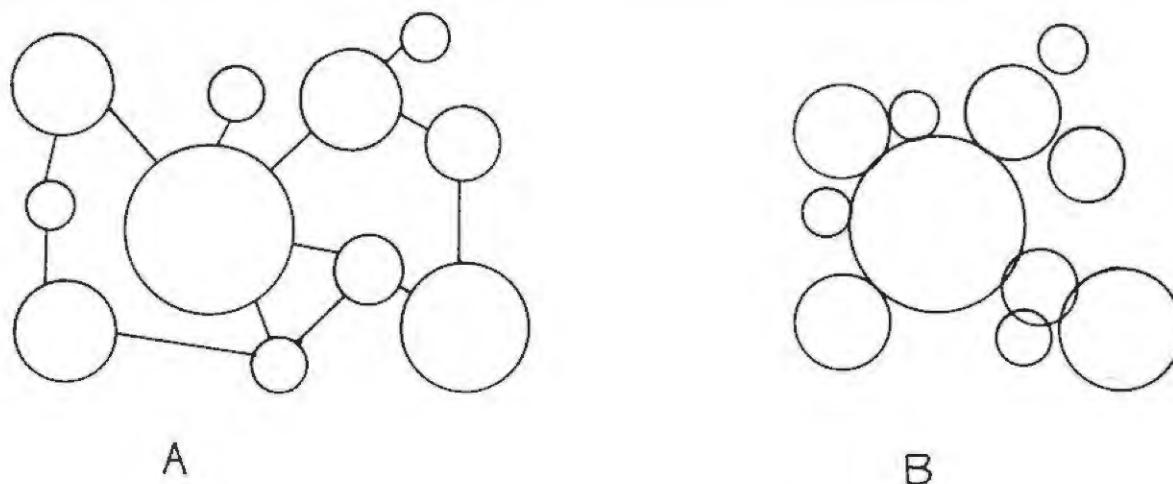


Figura 5. Modelos A.-Asociado y B.- Covalente de la estructura del carbón, según Nishioka.

siderada. A cambio, introduce la idea de que enlaces relativamente débiles funcionan como puentes entre racimos mas estables e introduce el concepto de asociación de multímeros, figura 6.

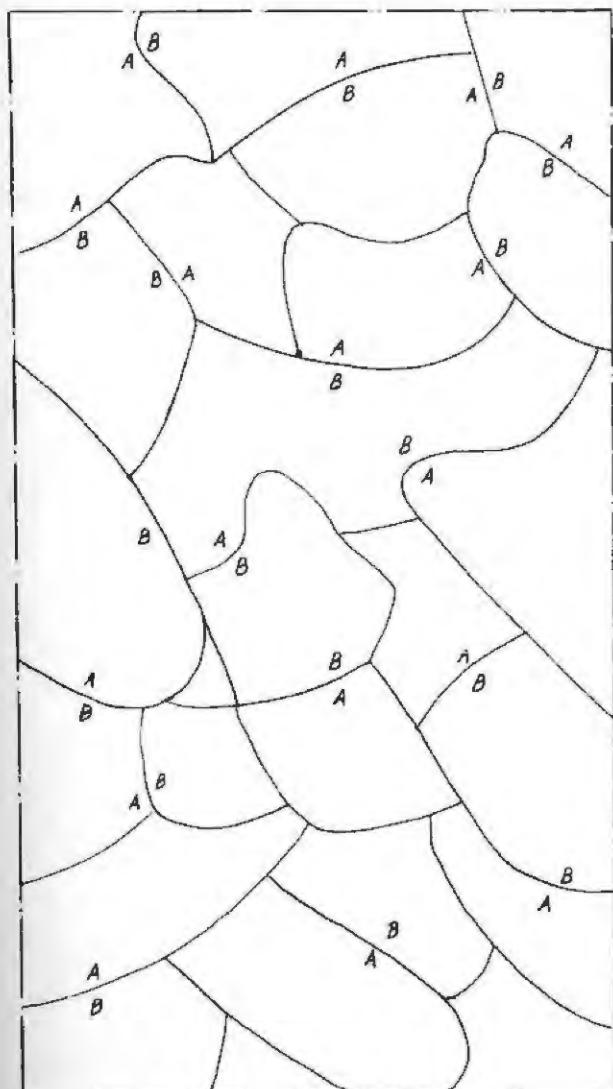


Figura 6. Modelo de asociación de multímeros, según Krisko

De acuerdo al concepto de autoasociación de multímeros de Krichko, la materia orgánica del carbón representa un grupo de macromoléculas de diferente composición química, conectada por unidades múltiples de carácter no covalente. Las uniones de mayor importancia son interacciones del tipo electrón-donor-aceptor (EDA) y enlaces de puente de hidrógeno, los cuales se ven como un caso particular de fuerzas EDA. Las unidades estructurales pueden incorporar diferentes grupos de donores y aceptores de electrones. El carácter de estos sitios, ácidos o básicos, depende de la composición química de sus grupos funcionales y sus alrededores, también como el grado de aromaticidad de la macromolécula. La energía de interacción EDA se puede ver como una contribución de varios factores (Redlich et al., 1985), como cargas electrostáticas, intercambio de polarización y factores de transferencia de carga. El modelo de Kirchko es en gran parte similar al propuesto por Nishioka de asociación con interacciones secundarias.

Como una alternativa se ha propuesto el sistema de dos componentes (Gieven y Marzec 1988), (Gieven et al., 1986), (Derbyshire et al., 1989). En este modelo una macromolécula, red tridimensional de sustancias de carbón, forma el componente o fase inmóvil en la cual se embebe una multitud de pequeñas moléculas de variada estructura formando la fase móvil.

Discusión

De lo presentado se puede inferir que estos modelos no responden completamente al promedio de sus propiedades y aún quedan incógnitas que es necesario resolver. Los extremos de la hipótesis están claramente presentados en la discusión de Nishioka (18). En una u otra forma los demás modelos concuerdan con una de estas propuestas o una mezcla de ellas.

Existen sin embargo, algunos hechos que no se han tenido en cuenta en la formulación del modelo y que son importantes en la discusión. Quizá el principal problema es presentar un modelo para explicar el comportamiento de un rango particular, sin tener en cuenta los

extremos como carbones de bajo rango y antracitas. Es entonces importante presentar la variación de las propiedades y establecer con base en estas un modelo dinámico que permita visualizar el cambio a medida que se avanza en el rango.

Veamos algunos cambios regulares que ocurren con el incremento del rango. Así, a medida que se enriquece en carbono, encontramos:

1-Una pérdida de funciones oxigenadas (Meyer, 1982) (Hessley et al., 1986), (Grimes et al., 1982), (Spiro y Kosky 1982).

2-Un incremento en aromaticidad (Sfih y Legrand, 1990) (Retkpfosky, 1982).

3-Un incremento en el número de anillos condensados (Rn) (Hessley et al., 1986).

4-Un incremento en orientación, tamaño y espesor de las unidades estructurales básicas (lamelas) (Derbyshire et al., 1989), (Tschamler et al., 1963).

5-Disminución de materia volátil.

Existen otras propiedades con máximos o mínimos en el rango de carbones bituminosos bajos en materia volátil (87-92% C), tales como:

1-Índice de molienda máximo para carbones coquizables (Derbyshire et al., 1989), (Brown et al., 1963).

2-Porosidad y tamaño de poro mínimos (Sharkey y McCartney 1981).

3-Concentración máxima de radicales libres atrapados, por la matriz aromática (Retkpfosky, 1982), (Petrakis y Grandy, 1983).

4-Un máximo rendimiento de licuefacción, sin utilizar catalizadores, para carbones del 86% C (Derbyshire et al., 1989).

5-Una máxima extractabilidad a temperatura ambiente, para carbones de un 87% C, utilizando piridina o mezcla de bisulfuro de carbono:N-metil pirrolidona (Iino y et al., 1988).

6-Unas propiedades plásticas, máximo para carbones bituminosos.

Otras propiedades importantes que se deben tener en cuenta, para el modelamiento son:

1-El hinchamiento con solventes es anisotrópico (French et al., 1993), (Brenner, 1984).

2-Durante el hinchamiento, con solventes, se incrementa el rendimiento de licuefacción sin utilizar catalizadores (Rincón y Cruz 1988), (Joseph 1991), (Rincón et al., 1989).

3-El prehinchamiento del carbón con solventes mejora la extractabilidad de los carbones, (Rincón y Angulo, 1986), (Derbyshire et al., 1982).

Modelo

La carbonificación es la transformación natural química y física de la materia orgánica a antracita pasando por lignito y carbón bituminoso; primero por procesos bioquímicos y posteriormente por procesos geoquímicos, los cuales son predominantemente controlados por la temperatura y el tiempo (Teichmuller, 1982), (Karweil, 1956).

Los principales grupos oxigenados en carbones son: ácidos carboxílicos, fenoles, cetonas, quinonas y éteres. Los grupos carboxílicos y metóxidos son importantes en carbones de bajo rango (C<72%) y se pierde a medida que se incrementa el rango, a tal punto que en carbones sub-bituminosos ya no se encuentran (Schobert, 1991). Los fenoles y quinonas son los principales grupos oxigenados en carbones de alto rango. Esta composición nos muestra que los primeros grupos funcionales en reaccionar durante la carbonificación son los grupos metóxidos y los ácidos con pérdida de CO₂ y agua, figura 7. Que las reacciones de descarboxilación y pérdida de grupos metóxidos, sean las primeras en ocurrir durante el proceso de carbonificación, es obvio (Gavalas, 1982); las reacciones de descarboxilación, en el laboratorio, ocurren a temperaturas aún de 150°C (Gómez, 1985).

Las reacciones térmicas se caracterizan por la formación de radicales libres (Rincón et al., 1985), (Stein), la estabilidad de estos radicales dependen del ambiente en que se encuentren. Debido a la energía de resonancia, los radicales libres que hacen parte de los anillos aromáticos son más estables que los de parafinas, por lo que la tendencia de las reacciones de radicales libres en carbo-

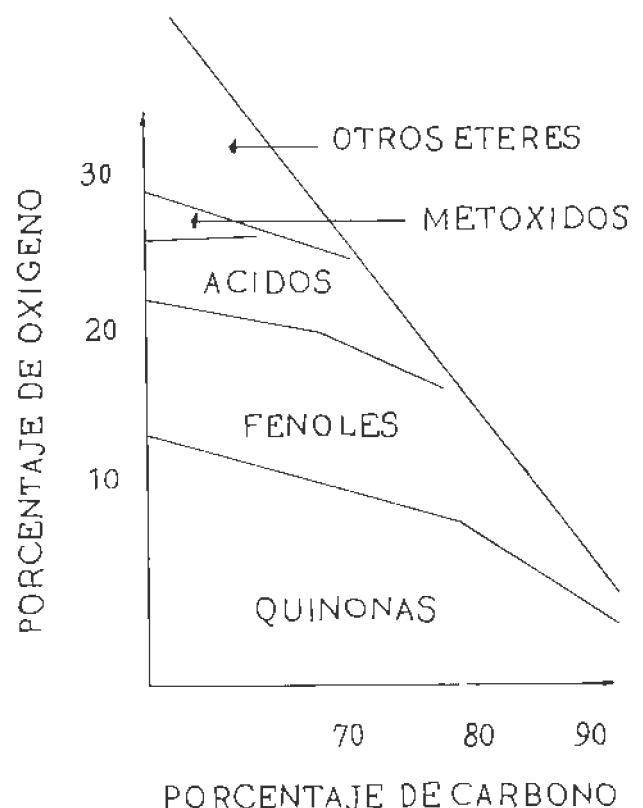


Figura 7. Variación de grupos funcionales oxigenados con el contenido de carbono, según Schobert.

nes durante el proceso de carbonificación es el de incrementar su aromaticidad y el número de anillos condensados.

Al incrementar la aromatización la estructura de la moléculas se vuelven mas planares y de aquí que el tamaño de las lamelas se incremente y el espacio interlamelar disminuye por mejor empaquetamiento de las unidades aromáticas, disminuyendo la porosidad. Este empaquetamiento mejora siempre y cuando se incremente la movilidad de las moléculas, la cual ocurre por disminución de entrecruzamiento de la estructura macromolecular. La disminución en el entrecruzamiento, muestra que durante el procesos de carbonificación existen reacciones de depolimerización y aromatización (Ouchi, et al.,1980), por esta razón los enlaces de entrecruzamiento covalentes disminuyen y las interacciones secundarias del tipo fuerzas de London e interacciones D de las nubes aromáticas se incrementan.

De lo anterior y además teniendo en cuenta que los últimos trabajos muestran que con carbones bituminosos (87%C) los resultados de extracción son cercanos al 85 %, se concluye que su estructura macromolecular es la de un gel de lamelas aromáticas cuyas principales fuerzas de unión son de naturaleza asociativa. Un esquema del modelo de la estructura propuesta se muestra en la figura 8.

Del mecanismo de carbonificación discutido, tenemos que con la disminución del rango se incrementa

el grado de entrecruzamiento, el número de grupos funcionales de las unidades aromáticas y disminuye el tamaño de los anillos aromáticos; en consecuencia el modelo para carbones de bajo rango se puede representar como se muestra en la figura 8 A.

El proceso de aromatización explica el incremento de radicales libres con el rango. Durante este proceso las reacciones de dos entidades moleculares con radicales libres pueden dar lugar a estructuras moleculares mayores las cuales son insolubles. A medida que incrementa la concentración de radicales libres la probabilidad de que ocurran reacciones de condensación se incrementan dando origen a las semiantracitas y antracitas, figura 8 B y C. A pesar de que la energía de activación para las reacciones entre radicales libres es baja, existen problemas difusionales por lo que, para vencer estos procesos de transferencia de masa, se necesita una mayor temperatura, razón por la cual los carbones antracíticos necesitan geotemperaturas altas para su formación.

Este modelo propuesto explica las propiedades de los diferentes rangos; se tiene que los carbones de bajo rango son polímeros de mayor entrecruzamiento y por lo tanto la participación de los enlaces covalentes es mayor. El índice de molienda se mejora a medida que disminuye el entrecruzamiento. La disminución de las fuerzas de enlaces covalentes se ve claramente por su aumento de solubilidad hasta un máximo en el punto crítico. Otro aspecto que muestra la alta participación de enlaces covalentes en los carbones de bajo rango son los

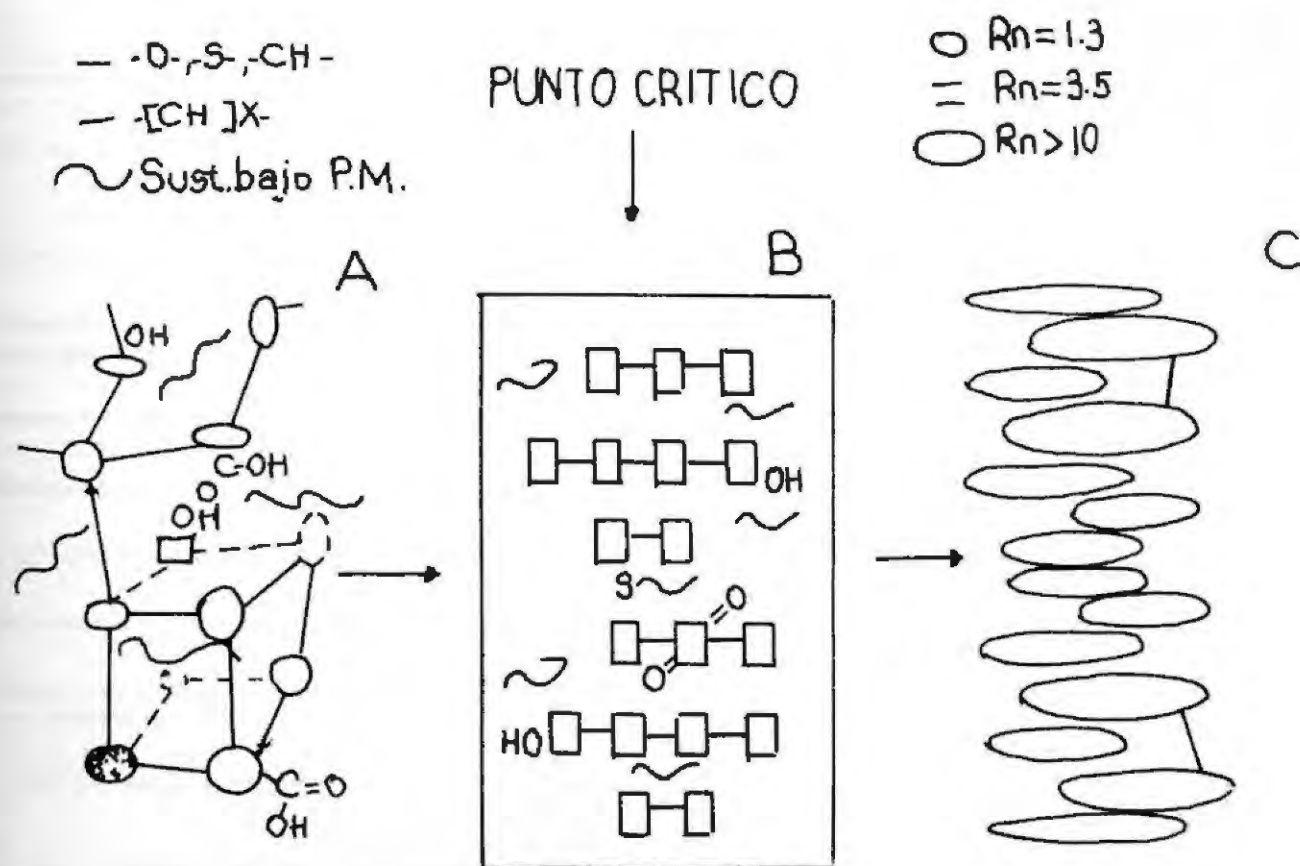


Figura 8. Modelo del carbón propuesto donde A.- Carbón de bajo rango, B.- Carbón bituminoso y C.- Carbón de alto rango o antracita.

bajos rendimientos en licuefacción cuando no se utiliza catalizadores.

Un aspecto importante que no ha sido explicado con anterioridad pero que sí lo hace este modelo, es el corte de propiedades a concentraciones de carbono alrededor de 87 % C, tales como porosidad y propiedades plásticas.

El hecho de que el carbón de bajo rango es de mayor carácter polimérico y de alto entrecruzamiento, también explica del porqué los carbones de bajo rango no pasan por una fase plástica. La estructura tridimensional de los carbones de bajo rango le da las propiedades de un polímero termoestable, mientras que la pérdida de entrecruzamiento y la formación de estructuras aromáticas de mayor número de anillos condensados, de punto de fusión cercano a los 400°C, actúan como solvente y plastificante, aumentando la movilidad de la macroestructura y facilitando el hinchamiento y demás propiedades plásticas observadas durante el calentamiento de los carbones bituminosos.

Una consecuencia de tener un modelo estructural correcto es el poder escoger los catalizadores adecuados en los diferentes procesos de conversión en especial los de licuefacción. El rompimiento de los enlaces covalentes son la etapa determinante del proceso. Para carbones de bajo rango el objetivo debe ser cambiar el mecanismo de pirólisis de radicales libres a mecanismo de carbocationes y esto se logra con catalizadores ácidos o de craqueo. Para carbones bituminosos, los catalizadores de hidrogenación más adecuados serán los de Ni, Mo, Co y similares cuyo objetivo es el de adicionar hidrógeno más que el del rompimiento térmico. Hemos dicho que para romper la barrera energética de enlaces covalentes debemos utilizar catalizadores ácidos y para el apagado con hidrógeno, catalizadores a base de Ni o Mo, por lo que, es de esperar que catalizadores bifuncionales sean los más adecuados para carbones de bajo rango. La utilización de catalizadores ácidos en carbones de bajo rango ha sido demostrada por **Mastral y Rubio** (1984) quienes logran licuar lignitos a temperaturas inferiores de 220°C y el uso de catalizadores a base de Mo para carbones bituminosos es de uso común en los estudios de hidrogenación de carbones (**Derbyshire** 1988). El uso de catalizadores bifuncionales es tema de investigación en la actualidad.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional, Departamento de Química, a sus directivas por su apoyo durante la realización del trabajo. A los estudiantes de post-grado en especial a Ma. Cristina Baquero por la discusión y colaboración durante el desarrollo del trabajo.

Bibliografía

- Bend, S. L.** 1992. The Origen, formation and petrographic composition of coal, *Fuel*, **71**, 851-870.
- Brenner, D.** 1984. Microscopic in-situ studies of the solvent induced swelling of thin sections of coal, *Fuel*, **63**, 1324-1333.
- Brown, R. L., & Hiorns, F. J.** 1963. Chemistry of Coal Utilization, Ed. H. H. Lowry, John Wiley, N. y. pp.119-149.
- Derbyshire, F. J., Varghese, P. & Whitehurst, D.D.** 1982. Synergistic effects between light and heavy solvent components during coal liquefaction, *Fuel*, **61**, 859-864.
- Derbyshire, F. J.** 1988. Catalysis in coal liquefaction: New direction for research, International Energy Agency, Londres.
- Derbyshire, F.; Marzec, A., Shulten H. R.J, Wilson M. A., Davis, A., Tekely, P., & col.** 1989. Molecular structure of coal: A debate, *Fuel*, **68**, 1091-1106.
- French, D. C., Dieckman, S. L. & Boto, R. E.** 1993. Three-Dimensional NMR Microscopic Imaging of Coal Swelling in Pyridine, *Energy and Fuels*, **7**, 90-96.
- Gavalas, G. R.,** 1982. Coal Pyrolysis, Elsevier, Amsterdam.
- Given, P.H., Marzec, A. Barton W. A., Lynch, L. J. & Gerstein, B. C.** 1986. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate, *Fuel*, **65**, 155-163.
- Given P.H., & Marzec A.** 1988. Protons of differing rotational mobility in coals, *Fuel*, **67**, 242.
- Gómez, M. J.** 1985. Química Orgánica, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Green, T., Kovac, J., Brenner D. & Larsen, J. W.;** 1982. Coal Structure, Ed. R. A. Meyers, Academic Press.
- Grimes, R. Warren.** 1982. The physical structure of coal, COAL SCIENCE Vol 1, Editado por M. Gorbaty, J. W. Larsen y I. Wender, Academic Press.
- Haenel, M. W.** 1992. Recent progress in coal structure research, *Fuel*, **71**, 1211-1223.
- Hessley R. K., Reasoner J. W. & Riley J. T.,** 1986. Coal Science, John Wiley and Sons, New York.
- Iino, M. Takanohashi, T. Ohsuga, H.** 1988. Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature. *Fuel*, **67**, 1639-1647.
- Ishizuka, T., Takanohashi, T., Ito, O., & Iino, M.** 1993. Effect of additives and oxygen on extraction yield with CS₂-NMP mixed solvent for Argonne premium coals samples, *Fuel*, **72**, 579-580.
- Joseph, J. T.** Liquefaction behaviour of solvent swollen coals. *Fuel* 1991, **70**, 139-144.
- Karweil, J. Z.** 1956. *Deutsch. Geol. Gesellschaft*, **107**, 132.
- Kreulen, D. J. W.,** 1952. Elementos de Química del Carbón. Editorial, Aguilar, Madrid.
- Krichko, A. A. & Gagarin, S. G.** New Ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation processes, *Fuel*, **69**, 885-891.
- Marzec, A., Woldzimierz, K.** Mechanism of swelling and extraction and coal structure. 1983. *Fuel*, **62**, 977-979
- Mastral, A. M., & Rubio, B.,** 1984. Recovery, fractionation and study of oils from lignite, *Fuel*, **63**, 355-360.
- Meyer R. A.,** 1982. Coal Structure, Ed. R. A. Meyers, Academic Press, 1982.
- Nishioka, M.** 1992. The associated molecular nature of bituminous coal, *Fuel*, **71**, 941-948.
- Nishioka, M., Gebhard, L. A. & Silbernagel, B. G.** 1991. Evidence for charge-transfer complexes in high-volatile bituminous coal, *Fuel*, **70**, 341-348.
- Ouchi, K., Hirano, Y., Makabe, M., & Hitoh, H.** *Fuel* 1980, **59**, 751.
- Pajak, J., Marzec A.** 1983. *Fuel* **62**, 979
- Petrakis, L. & Grandy, D. W.** 1983. Free Radicals in Coals and Synthetic Fuels, Elsevier.
- Pitt, G. J.** 1979. Coal and Modern Coal Processing. An Introduction,

Academic Press, London.

- Redlich, P., Jackson, W. R., & Larkins, F. P.** 1985. Hydrogenation of brown coal, *Fuel*, **64**, 1383-1390.
- Retkopsky, H. L.** 1982. COAL SCIENCE Vol 1, Editado por M. Gorbaty, J. W. Larsen y I. Wender, Academic Press.
- Rincón, J. M.** 1988. El crudo de Castilla como aditivo-solvente de coquización y licuefacción para carbones tipo Cerrejón. U. N. Bogotá.
- Rincón, J. M., Carvajal, R. & Pacheco, L.** 1985. Measurement of anisotropic development in a low-rank coal using e.s.r. spectroscopy and optical texture, *Fuel*, **64**, 119-122.
- Rincón J. M. & Angulo R.,** 1986. Petroleum Heavy oil mixture as a source of hydrogen in the liquefaction of Cerrejon coal, *Fuel*, **65**, 899-902.
- Rincón J. M. & Cruz S.,** 1988. Influence of preswelling on liquefaction of coal, *Fuel* 1988, **67**, 1162-1163.
- Rincón J. M. Cruz S., & Ramirez, J.** 1989. Pre-swelling in the liquefaction of coal. Proceedings, International Conference on Coal Science, NEDO, Tokyo, 1989, Vol. 2, pp. 851-854.
- Schobert, H. H.** 1991. The Chemistry of Hydrocarbon Fuels, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1991, p113-156.
- Sfht, H. & Legrand, A. P.,** 1990. Advanced Methodologies in Coal Characterization, Ed. Charcosset, H. Elsevier.
- Sharkey, A. G. Jr & McCartney, J. T.,** Chemistry of coal Utilization, Ed. Elliot M., John Willey, 1981, N. Y.
- Shinn, J. H.** 1984. From coal to single-stage and tow-stage products: a reactive model for coal structure, *Fuel*, **63**, 1187-1195.
- Spiro C.L., Kosky P. G.** 1982. Space filling model for coal. *Fuel*, **61**, 1080.
- Stein, S.E.** 1988, Chemistry of Coal Conversion, Ed. R. H. Schlosberg, Premium Press, N. y.
- Teichmuller, M.** 1982. Stachs Textbook of Coal Petrology, 3 Edn. Eds E. Stach, M-Th, Mackowsky, M. Teichmuller, G. H. Taylor, D. Chandra y R. Teichmuller, Gebruder Borntraeger, Berlin.
- Thomas Mark,** 1986. Carbon and Coal gasification, NATO ASI series, serie E: Applied Science No 105, Editor: José L. Figuereido y Jacob A. Moulijn.
- Tschamler, H. & de Ruitter, E.,** 1963 Chemistry of Coal Utilization, Ed. H. H. Lowry, John Wiley, N. y.
- Vahrman, M.** *Fuel* 1970, **49**, 5.
- Van Krevelen, D. W.** 1961. Coal Typology -Chemistry-Physics-Constitution, Elsevier, Amsterdam,
- Wham, R. M.** 1987, Effect of slurry heating rate on short contact time coal liquefaction, *Fuel*, **66**, 283-284.
- Wiser, W. H.** 1973. Proceedings of the Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis, Palo Alto, California.