

Contribuciones fundamentales para el desarrollo tecnológico de materiales avanzados de carbono a partir de alquitrán de hulla

Fundamental contributions to the technological development of advanced carbon materials from coal tar

J.E. Camporredondo-Saucedo¹, R. Martínez-Flores², A. M. García-Lara³, M. Garza-García¹,
C. F. Sifuentes-Barrea¹

¹Profesor-Investigador del Cuerpo Académico: Procesos y Materiales de Alto Valor Agregado de la Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, México

²Estudiante del Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Autónoma de Coahuila en Saltillo, México, vinculada a la empresa Altos Hornos de México S.A. B. de C.V.

³Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, México
E-mail: emiliocamporredondo@uadec.edu.mx

Recibido 05/07/12, Aceptado 17/11/2012

RESUMEN

La brea generada a partir de alquitrán de hulla constituye un precursor de bajo coste, de materiales avanzados de carbono de excelentes prestaciones mecánicas debido a su alto rendimiento en carbono con estructura gráfica derivado de su alto grado de aromaticidad. En este artículo se revisan las contribuciones que han dado impulso al desarrollo tecnológico de los materiales avanzados de carbono obtenidos a partir de alquitrán de hulla. Se analiza el efecto de las condiciones experimentales, de cada una de las etapas de síntesis, sobre los parámetros característicos de la materia en las diferentes fases de procesamiento que incluyen la coquización del carbón, la destilación del alquitrán, la pirólisis de la brea y la carbonización de la mesofase.

Palabras clave: Alquitrán de hulla, Mesofase de brea, Carbonización, Materiales avanzados de carbono.

ABSTRACT

Pitch generated from the coal tar is a low cost precursor of advanced carbon materials with excellent mechanical properties due to its high carbon yield with graphitic structure derived from its high degree of aromaticity. This article reviews the contributions that have given impetus to the technological development of advanced carbon materials derived from coal tar. Analyze the effect of experimental conditions, each of the synthesis steps, on the characteristic parameters of the material in the different processing stages including the coking of coal, tar distillation, pyrolysis of tar and carbonization of mesophase.

Keywords: Coal tar, Tar pitch mesophase, Carbonization, Advanced carbon materials.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de coquización del carbón es extraordinariamente complejo, en términos bastante simples consiste en la destilación del carbón del que se obtiene el coque como residuo sólido, una mezcla de gases denominado gas coque y una mezcla de hidrocarburos condensados que constituyen el alquitrán.

El alquitrán de hulla es el producto de la condensación obtenido por el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, del gas desprendido en la destilación destructiva del carbón. Es un líquido negro viscoso más denso que el agua y compuesto principalmente de una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos con anillos condensados. Puede contener compuestos fenólicos, bases nitrogenadas aromáticas y sus alquil derivados e hidrocarburos parafínicos y olefínicos [1].

El alquitrán es tratado mediante un proceso de destilación que rinde una serie de fracciones líquidas y brea. El historial térmico de la destilación afecta los parámetros característicos de la brea y en consecuencia su desempeño como precursor de materiales avanzados de carbono [2]. La brea es sometida a un proceso de pirólisis en atmósfera controlada, con el objetivo de modificar la fase inicial homogénea e isotrópica en una fase anisótropa compuesta de moléculas de hidrocarburos alineadas y coalescidas en la forma de microsferas de mesofase [2]. La transformación de la mesofase en materiales de carbono es propiciada por ciclos térmicos en los cuales ocurre una polimerización deshidrogenativa de las estructuras aromáticas condensadas de alto peso molecular de que consta la mesofase generando carbono en estructura gráfica [2].

2. SECUENCIA DE PROCESAMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE MATERIALES AVANZADOS DE CARBONO A PARTIR DE ALQUITRÁN DE HULLA

2.1 Coquización y generación del alquitrán

El proceso de coquización involucra la carbonización de una mezcla de carbones a temperaturas próximas a los 1100°C en ausencia de oxígeno. De manera convencional se realiza en baterías de hornos rectangulares donde cada horno representa una unidad de producción integrada en el conjunto de la batería y opera en condiciones similares a cualquier otro de la misma. Cuando la mezcla homogeneizada de carbones se carga en el horno, éste se encuentra a temperaturas del orden de 1200-1300°C, el calor se transmite desde las paredes del horno al centro propiciando la carbonización. El gradiente de temperatura disminuye a medida que el proceso avanza, de forma que al final la temperatura es homogénea en todo el horno [3,4].

La transformación de carbón a coque tiene lugar de la siguiente manera: El calor es transferido de las paredes de ladrillo calientes a la carga de carbón. Por debajo de los 200°C se produce la pérdida de agua y la salida de los gases atrapados en la estructura del carbón (CO_2 , N_2 y CH_4). Desde 375 a 475°C el carbón se descompone formando zonas plásticas en las vecindades de las paredes. Entre 475 y 600°C ocurre una marcada evolución de alquitrán y compuestos de hidrocarburos aromáticos, seguida por la re-solidificación de la masa plástica, caracterizada por la contracción de la masa de coque, el desarrollo estructural del coque y la evolución de hidrógeno [4].

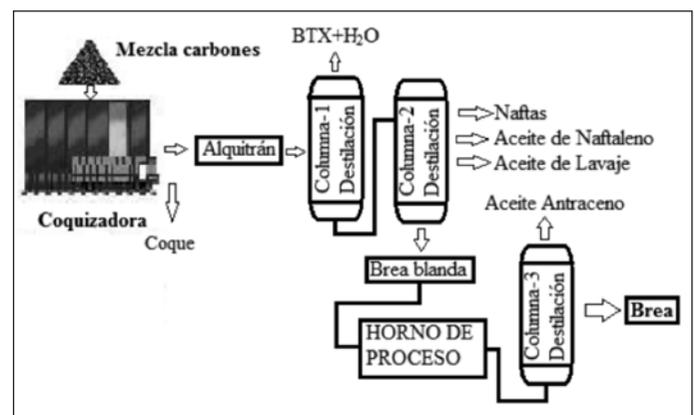
El rendimiento de coque del proceso es alrededor del 75%, generando como subproductos principales el gas de batería que representa aproximadamente el 18% y el alquitrán que va del 3 al 4% [3].

2.2 Destilación del alquitrán y formación de la brea

La obtención de brea a partir de alquitrán consiste en un proceso de destilación que rinde una serie de fracciones líquidas con distintas aplicaciones industriales y un residuo sólido denominado brea que se destina primordialmente a la preparación de ánodos de carbono y electrodos de grafito [2]. La figura 1 muestra esquemáticamente la secuencia de procesamiento para la obtención de brea a partir de alquitrán de hulla. En la primera etapa de destilación, el alquitrán pasa por una columna donde se eliminan los BTX (benceno, tolueno y xilenos) y agua. A continuación el alquitrán deshidratado pasa a una segunda columna donde se somete a una nueva rectificación y se separan las naftas, aceite de naftaleno y aceite de lavaje. Estas fracciones constituyen alrededor al 20% de alquitrán deshidratado, siendo la de aceite de naftaleno la que tiene mayor interés industrial. La fracción obtenida en la parte inferior de esta segunda columna es la brea blanda, la cual pasa a un reactor de proceso donde se calienta a temperaturas cercanas a los 400°C, y a continuación, a una tercera columna de destilación donde se le ajustan los parámetros (fundamentalmente el punto de reblandecimiento) de acuerdo con la ulterior utilidad a que se destinará la brea. Esta destilación tiene lugar en condiciones adiabáticas (con o sin vacío) y además de la brea, se recoge una fracción (255-400°C), denominada aceite de antraceno, que constituye aproximadamente el 30% del alquitrán deshidratado y que fundamentalmente se destina a la producción de negro de carbón. El rendimiento en brea de proceso global es cercano al 50% [2].

Figura 1. Esquema de la obtención de brea a partir de alquitrán de hulla, adaptado de Grandas [2]

Figure 1. Obtaining pitch from coal tar scheme, adapted from Grandas [2]



2.3 Clasificación de la brea y procedimientos de caracterización

El Comité Internacional para la Caracterización y Terminología del Carbón [5] define la brea como un residuo de

la pirólisis de un material orgánico o destilación del alquitrán, que es sólido a temperatura ambiente y está constituido por una mezcla compleja de muchos hidrocarburos, fundamentalmente aromáticos y heterocíclicos. Presenta un amplio intervalo de ablandamiento en vez de una temperatura definida de fusión. Cuando se enfría el fundido las breas solidifican sin cristalización.

Por destilación fraccionada del alquitrán se obtienen básicamente dos tipos de breas: ligantes y de impregnación. Las primeras se utilizan como aglomerante de partículas de coque de petróleo en la preparación de ánodos de carbono para la industria de aluminio y electrodos de grafito para los hornos de arco eléctrico en la industria metalúrgica de la fundición. Las segundas, se utilizan para densificar los electrodos anteriormente mencionados [6].

Las breas son usadas en la manufactura de diferentes materiales tales como electrodos de grafito, ánodos de carbono y recientemente en la preparación de materiales avanzados de carbono, por ejemplo fibras de carbono y composites conteniendo carbono. La complejidad de la brea requiere una caracterización adecuada para definir mejor su aplicabilidad. El procedimiento de caracterización debe ser útil para distinguir el tipo de breas y predecir su comportamiento en una aplicación dada.

El análisis elemental incluye la determinación cuantitativa de C, H, N, O y S, sus valores son indicadores directos de rendimiento en coque, adicionalmente cuando la relación H/C es baja, revela el alto nivel de aromaticidad de una brea, la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, (Espectroscopía NMR) es también una herramienta útil para determinar la aromaticidad de la brea e identificar grupos funcionales, alifáticos e hidrógenos aromáticos [6,7].

El análisis térmico que incluye análisis diferencial térmico y termogravimétrico, es especialmente interesante para analizar aplicaciones de la brea que requieren tratamiento térmico del material precursor [8, 9]. Esto incluye la preparación de fibras de carbono, mesofase y composites conteniendo carbono [10-12].

Los insolubles en quinoleína (IQ) y los insolubles en tolueno (IT) son componentes que se deben determinar debido a sus implicaciones sobre la calidad de la brea [13, 14]. Los materiales IQ consisten de carbono, materiales de muy alto peso molecular formándose en la brea y en la mesofase durante el tratamiento térmico. Los materiales IT son de peso molecular intermedio entre los IQ y los aceites de alto punto de ebullición [13]. La concentración de IT e IQ es restringida debido a sus efectos negativos sobre la cinética de formación de la mesofase, lo que se traduce en una interrupción de la estructura gráfica durante la carbonización de la brea [15, 16].

La temperatura de reblandecimiento está íntimamente relacionada con la densidad de la brea y con el balance de compuestos ligeros/pesados en la misma [2]. Cuanto más alto es el punto de reblandecimiento, más desplazado está este balance hacia los compuestos pesados. El punto de reblandecimiento, que se mide por la temperatura a la que se produce, se determina habitualmente mediante los ensayos normalizados Kramer Sarnow, Ring-and-Ball (ASTM D36), o Mettler (ASTM D3104). Este último ensayo da valores de temperatura superiores a los otros dos procedimientos.

El método más usado para medir la viscosidad de una brea en función de la temperatura, es definido por la norma ASTM D5018, el cual, emplea un viscosímetro rotacional. La viscosidad de la brea experimenta tres cambios claramente definidos durante el calentamiento [17,18]. Primero ocurre una caída como consecuencia del reblandecimiento hasta alcanzar un valor mínimo en el que se mantiene durante un cierto intervalo de temperaturas hasta que da inicio un fuerte incremento de su valor en las proximidades de la temperatura de endurecimiento y formación del semicoque. El valor de mínima viscosidad y el intervalo de temperaturas en que se mantiene son parámetros de especial relevancia ya que no sólo determinan otras propiedades fundamentales (mojabilidad o filtrabilidad), sino también el comportamiento en pirólisis y la selección de las condiciones de procesado de la brea.

El contenido en cenizas de las breas es relativamente bajo (< 0.25 %). Su determinación se basa en la aplicación de la norma ASTM D2415. Para los usuarios de breas la presencia de cenizas es indeseable, porque significa que estas breas contienen elementos metálicos (Na, V y Fe, principalmente) que actúan como catalizadores en reacciones de gasificación [19,20]. Este efecto es especialmente relevante en el caso de la industria del aluminio, donde las reacciones de gasificación contribuyen a un consumo prematuro del ánodo. Las técnicas utilizadas para determinar el contenido en metales son la espectrometría de absorción atómica y la difracción de rayos X.

2.4 Pirolisis de brea y formación de la mesofase

La mesofase es un precursor único para materiales avanzados de carbono, es decir materiales usados en bateras de litios, dispositivos electrónicos y carbón activado de alto desempeño. Esta es obtenida de la carbonización controlada de breas de alquitrán o petróleo. Durante el tratamiento térmico de las breas en atmósfera inerte, los hidrocarburos aromáticos policondensados grandes (PAH) se forman debido a la descomposición térmica y las reacciones de polimerización. Los componentes volátiles también son removidos y finalmente los PAH son orientados en direcciones preferentes dando un aumento a la formación

de una fase anisotrópica dentro de una matriz isotrópica. Esta fase anisotrópica es la mesofase y tiene inicialmente una forma esférica. Estas esferas crecen y si la viscosidad del sistema cambia pueden coalescer llegando a formar la llamada mesofase granular [7]. Varios factores influyen en las propiedades finales de la mesofase, no solo las condiciones de proceso, principalmente temperatura, tiempo de tratamiento y presión, también influye la naturaleza de la brea con la que se prepara [21].

La figura 2 muestra esquemáticamente la evolución de la brea durante el proceso de carbonización inducida por el incremento de temperatura [22]. La mesofase carbonosa se genera a partir de agrupaciones de láminas de compuestos poliaromáticos que se disponen paralelamente entre sí por fuerzas de Van der Waals adoptando una configuración pregrafítica que se transformará en carbono grafitico a temperaturas más elevadas.

Con relación a los factores que afectan el crecimiento de la mesofase Brooks y Taylor [15] encontraron una marcada asociación entre partículas IQ y esferas de mesofase durante las primeras etapas de formación de la mesofase y también encontraron que, en breas conteniendo abundantes partículas de IQ, las esferas de mesofase fueron más numerosas y pequeñas que en las que había menos insolubles o incluso ausencia. Ellos también notaron que las partículas IQ residen predominantemente alrededor de la superficie de cualquier esfera de mesofase presente y que en suficiente número, las partículas de IQ inhiben el crecimiento regular de esferas y su coalescencia.

Debido a que la estructura del carbón es inherente al precursor de mesofase, las propiedades físicas de los carbones preparados de mesofase son significativamente afectadas por la concentración y el tipo de insolubles contenidos [16].

La microscopía óptica de luz polarizada es la técnica convencional más usada para el seguimiento de la evolución de un precursor de material grafitico en los diferentes estadios de la pirolisis [22]. Para ello se examinan los colores de interferencia debidos a la orientación de las láminas en la superficie del material. La morfología observada constituye la denominada textura óptica, que permite clasificar materiales de carbono de acuerdo con su grado de anisotropía.

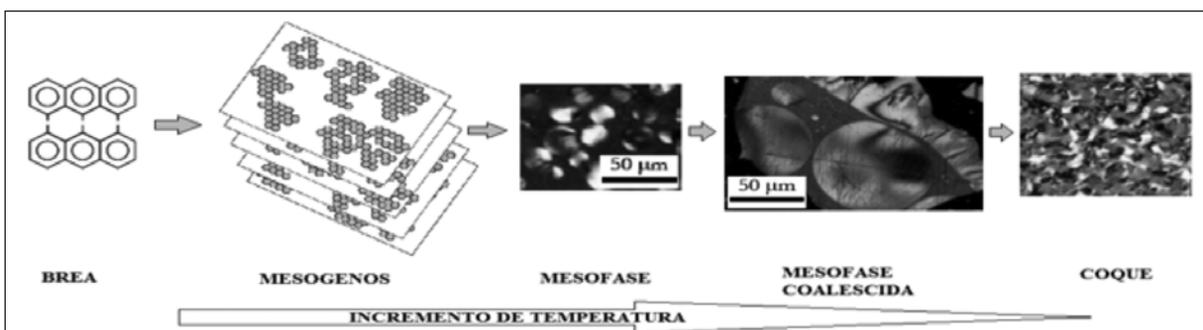
2.5 Síntesis de materiales avanzados de carbono

Los materiales de carbono presentan una amplia variedad de propiedades que los hace insustituibles en campos de aplicación muy diferentes [2]. En relación a las aplicaciones industriales, las breas ligantes se usan para producir ánodos de carbono, la secuencia de procesamiento incluye la mezcla de las partículas finas de coque de petróleo con la brea, el compactado y prensado en el molde y el cocimiento que se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 900 a 1100°C. La producción de electrodos de grafito sigue un proceso similar al de obtención de los ánodos de carbono, agregando una etapa final de ciclos de densificación mediante la aplicación de brea fundida de impregnación a temperaturas entorno a los 250°C y carbonización a temperaturas superiores a los 2500°C [16, 23].

Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 , sp^2 y sp que dan lugar a las tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos, respectivamente. Los fullerenos son los únicos sólidos moleculares en el conjunto de materiales de carbono. Presentan una estructura a base de poliedros formados por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono ensamblados entre sí, su estado de hibridación es intermedio entre sp^3 y sp^2 , esta misma estructura la presentan los nanotubos de carbono tanto por contener semiesferas de fullerenos

Figura 2. Representación esquemática de la secuencia de carbonización de una brea por efecto de la temperatura. Adaptado de Juan M.D. Tascon [22]

Figure 2. Schematic representation of the sequence of carbonization of pitch by the effect of temperature. Adapted from Juan M. D. Tascon [22]



en sus extremos como por derivar de los mismos [22]. El grafito es otra forma alotrópica de elemento carbono, consiste en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano. Los grafenos se unen entre sí en la dirección del eje z mediante un enlace del tipo metálico de muy baja energía (del orden de magnitud de las fuerzas de Van der Waals).

La microestructura cristalina de un material de carbono es un parámetro determinante, ya que de él dependen propiedades tan importantes como la dureza, resistencia eléctrica y mecánica, conductividad térmica, estabilidad frente a oxidación, etc. En el campo de los materiales avanzados de carbono, las breas de alquitrán también constituyen precursores muy convenientes para la generación de fibras de carbono, carbones porosos, grafito artificial, carbón negro, nanotubos, entre otros [24, 25].

Investigadores japoneses [26, 27] han sido pioneros en definir el concepto de "aleaciones de carbono" para designar a los materiales constituidos principalmente por átomos de carbono en sistemas multicomponentes, en los que cada componente tiene interacciones físicas o químicas con los demás. Este concepto es muy amplio y abarca desde mezclas de diferentes fases hasta materiales que contienen heteroátomos. Básicamente los átomos de carbono con diferentes tipos de orbitales híbridos se consideran como diferentes componentes.

Los materiales grafitizables deben pasar por una etapa fluida para que las láminas poliaromáticas se apilen unas con otras y puedan dar lugar a carbono grafitico [22].

3. CONCLUSIONES

- El alquitrán de hulla es un subproducto del proceso de coquización que ha venido cobrando importancia en el mercado debido al desarrollo de procesos y tecnologías para la generación de breas como precursores de materiales avanzados de carbono.
- La evolución del proceso de destilación fraccionada del alquitrán determina la calidad de la brea al afectar los parámetros característicos como son: el punto de reblandecimiento, la viscosidad, el grado de aromaticidad o relación C/H, y los IQ e IT.
- Se obtienen dos tipos de breas: las ligantes y las de impregnación, el parámetro característico que las diferencia es el punto de reblandecimiento, más alto para las ligantes, las cuales encuentran su más amplia aplicación en la preparación de ánodos de carbono, en relación a las breas de impregnación, estas se emplean principalmente para densificar los materiales de carbono.
- La generación de mesofase se logra por tratamiento térmico en el rango de temperaturas entre 370 y 450°C y en atmósfera inerte con nitrógeno o argón. En estas condiciones se propicia: (i) la polimerización de los HPA componentes de la brea, (ii) la orientación molecular en direcciones preferentes y (iii) el apilamiento en forma de esferas, las cuales eventualmente coalescen dando esferas de mayor tamaño. La duración de este tratamiento se ha reportado desde unos minutos hasta una docena de horas.
- El proceso de carbonización de la microesferas de mesofase se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 500°C, más comúnmente en el rango de temperaturas entre 900 y 1100°C, y bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón. En esta etapa del procesamiento ocurre la deshidrogenización de los hidrocarburos y la generación de la estructura grafitica del coque residual.

REFERENCIAS

- [1] Roy J. Irwin et. al., Environmental Contaminants Encyclopedia Coal tar Entry, Colorado State University, July 1, 1997.
- [2] M. Granada, Breas: composición y comportamiento en pirolisis, Boletín del Grupo Español del Carbón, ISSN 2172-6094, No. 20 julio del 2011.
- [3] Loison R. Foch P., Boyer A., Coke, Quality and Production CERCHAR, Cambridge, Great Britain 1989.
- [4] Hardashan S. Valia, (2007) Coke Production For Blast Furnace Ironmaking, disponible desde: <www.steel.org/en/Making%20Steel/How%20Its%20Made/Processes/Processes%20Info/Coke%20Production%20For%20Bast%20Furnace%20Ironmaking.aspx>, [Acceso 22 de junio del 2012].
- [5] Rodríguez-Reinoso, F. (1989): "Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbón. Publicación de 73 definiciones". Carbon, 27, 305-312.
- [6] Alcaliz-Monge, J., Carazorla-Amoros, D., Linhares-Solano, A., Characterization of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation, Fuel, 80, 41-48, 2001.
- [7] Montes Moran, M.A., Crespo, J.L., Young, R.J., Garcia, R., Moinelo, S.R., Mesophase from coal tar pitch: a Raman spectroscopy study, Fuel Procc. Tech., 78, 207-212, 2002.
- [8] Marsh H. Heintz E.A., Rdríguez-Reinoso F., editors, Introduction to carbon technologies. Alicante, Spain: University of Alicante Press, 1997.

- [9] Rand B., Hosty A.J., West S. In: Marsh H, editor. Introduction to carbon science, London, Butterworths, 1989, p.75.
- [10] Otani S. Oya A., In Bacha J.D., Newman J.W., White J.L., editors, Petroleum-derived carbons, ACS Symposium Series, vol. 303, Washington D.C.: American Chemical Society.
- [11] Tlomak P., Wapner P.G., Wright M.A., Extended Abstract 19th Biennial Conference on Carbon, 1989, p. 323.
- [12] Cheung T., Turpin M., Rand. B., Controlled stress oscillatory rheometry of mesophase pitches, Carbon, 34, 265-271, 1996.
- [13] Briggs, D., Viscosity of coal tar pitch at elevated temperatures, Fuel, 59, 201-207, 1980.
- [14] Romovacek, G.R., The Determination of the Quinoline-Insoluble (QI) content of tar and pitch, Carbon, 23 (6), 609-611, 1984.
- [15] Taylor, G.H., Pennock, G.M., Fitz Gerald, J.D., Brunckhorst, L.F., Influence of QI on Mesophase structure, Carbon, 31 (2), 341-354, 1993.
- [16] Krupinski, Effects of Tar Quinoline Insolubles on Manufactured Carbon Performance, 1992, Iron Making Conference Proceedings.
- [17] Rodriguez-Reinoso F. et al., The Role of carbon Materials in Heterogeneous Catalysis, Carbon 1998; 36:1015.
- [18] Marsh, H., Martinez Escandell, M., Rodriguez Reinoso, F., Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics, Carbon, 37, 363-390, 1999.
- [19] Jone S.S., Hildebrandt R. D., Anode Carbon Reactivity, Light Metals 1974, pp 569-574.
- [20] Limonchi A., Increasing the oxidation Resistance of Carbonaceous bodes, Light Metals 1981, pp 459-470.
- [21] Mianowski, A., Blazewicz, S., Robak, Z., Analysis of the carbonization and formation of coal tar pitch Mesophase under dynamic conditions, Carbon, 41, 2413-2424, 2003.
- [22] Juan M. D. Tascón, Materiales de carbón: estructura y formas, Óptica Pura y Aplicada, 40(2), 149-159, 2007.
- [23] Shunk Kohlenstofftechnik, Tomado desde: <http://www.schunk.pt/PT/catalogos/Fabricacao_e_propriedades_de_materiais_de_grafite.pdf>, [Acceso el 22 de junio del 2012].
- [24] Tamai, H., Marsuoka, S., Ishihara, M., Yasuda, H., New carbon materials from pitch containing organotin compounds for anode of lithium ion batteries, Carbon, 39, 1515-1523, 2001.
- [25] Petrova, B., Tsyntsarski, B., Budinova, T., Petrov, N., Ania, C.O., Parra, J.B., Mladenov, M., Tzvetkov, P., Synthesis of nanoporous carbons from mixtures of coal tar pitch and furfural and their application as electrode materials, Fuel Procc. Tech., 91, 1710-1716, 2010.
- [26] Y. Tanabe, E. Yasuda, "Carbon alloys", Carbon 38, 329-334, 2000.
- [27] E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe, Carbon Alloys. New Concepts to Develop Carbon Science and Technology. Elsevier, Amsterdam (2003).