

Breas: origen, composición y comportamiento en pirólisis

Marcos Granda

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. C/Francisco Pintado Fe 26. 33011- Oviedo.

Las breas son conocidas desde la antigüedad por sus excelentes propiedades como material de recubrimiento y de protección ante el agua y disoluciones salinas. Mencionar a modo anecdótico que las primeras citas históricas que hacen referencia a la brea se encuentran en el Génesis (6.14) *“Haz para ti un arca de maderas bien acepilladas: en el arca dispondrás celditas y las calafatearás con brea por dentro y por fuera”* y en el Exodo (2.3) *“Mas como no pudiera ocultarlo más tomó para él una cestita de papiro y la calafateó con brea y poniendo en ella al niño, la dejó entre los juncos de la orilla”*.

En la actualidad, el uso de técnicas analíticas avanzadas ha permitido profundizar en el

conocimiento de las breas mostrándonoslas como algo más que un material de recubrimiento y protección. Las breas están constituidas por compuestos de naturaleza aromática susceptibles de ser transformados, mediante procesos térmicos controlados, en estructuras gráficas o pseudo-gráficas, lo que convierte a las breas en excelentes precursores de materiales de carbono. La complejidad químico-estructural de las breas hace que variaciones en las condiciones operacionales de estos procesos térmicos (denominados carbonización) originen materiales con una estructura y propiedades muy distintas. Así, las breas pueden ser extruídas a través de finos orificios dando lugar a fibras; así mismo, también pueden ser

compactadas originando grafitos de alta densidad e incluso, mediante tratamiento térmico y activación, son capaces de generar excelentes materiales para el almacenamiento de energía.

La transformación de brea en un determinado material de carbono requiere un conocimiento previo de las características físico-químicas de la brea y de las reacciones químicas involucradas en esa transformación. A estos dos aspectos son a los que nos referiremos en el presente artículo.

Tipos de breas

Las principales materias primas para la obtención de brea son el carbón (alquitrán de hulla) y el petróleo (corrientes de refino), si bien cualquier fuente rica en carbono es un potencial precursor de brea.

La obtención de brea a partir de alquitrán se basa en un proceso de destilación (Figura 1), que rinde una serie de fracciones líquidas con distintas aplicaciones industriales, y un residuo sólido denominado brea que se destina mayoritariamente a la preparación de ánodos de carbono y electrodos de grafito. En la primera etapa de destilación, el alquitrán pasa por una columna donde se eliminan los BTX (benceno, tolueno y xilenos) y el agua. A continuación, el alquitrán deshidratado pasa a una segunda columna donde sufre una nueva rectificación y se recogen las naftas, aceite de naftaleno y aceite de lavaje. Estas fracciones constituyen entorno al 20% del alquitrán deshidratado, siendo la del aceite de naftaleno la que tiene mayor interés industrial por dar lugar al hidrocarburo que da nombre al aceite. 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 sus 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 del proceso global es entorno al 50 %.

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 del 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.

La producción industrial de brea a partir de derivados de petróleo es más compleja y variada. Esto se debe a que a diferencia del alquitrán, en que la brea es el producto estrella de su destilación, en el caso del complejo entramado del refino de petróleo, la brea es un producto secundario. Las alimentaciones habitualmente utilizadas para la producción de breas de petróleo son el *fuel-oil* de pirólisis, procedente del craqueo térmico de naftas para producir etileno, y los aceites decantados de las unidades de craqueo catalítico de gasoil de vacío. Este tipo de breas se suele utilizar casi exclusivamente como agente de impregnación en procesos de densificación.

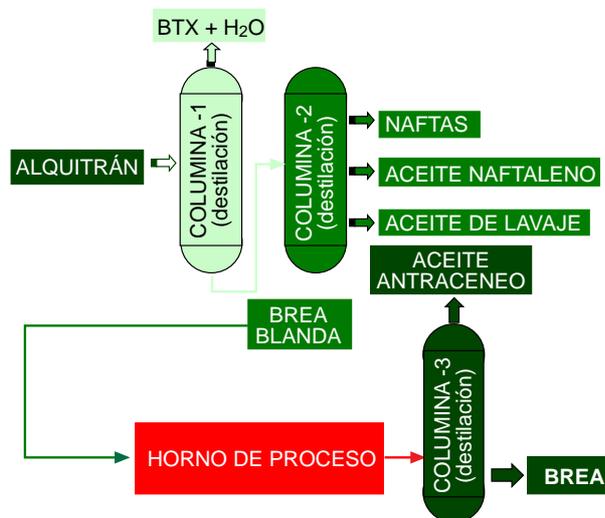


Figura 1. Esquema del proceso industrial de producción de brea a partir de alquitrán.

Además de las aplicaciones industriales anteriormente mencionadas, tanto breas de alquitrán de hulla como breas de petróleo han sido y son utilizadas en la preparación de materiales de carbono avanzados (fibras, grafitos, matrices de materiales compuestos, etc.). Sin embargo, su uso en estos campos requiere a menudo adaptar sus características de 'fábrica' a los requerimientos de la aplicación concreta a que se van a destinar. Por ello, las breas industriales suelen ser sometidas a post-tratamientos dirigidos a incrementar su rendimiento en carbono, elevar su punto de reblandecimiento y, en definitiva, mejorar sus propiedades como precursor de los materiales a preparar. Dentro de estos tratamientos cabe destacar los tratamientos térmicos en atmósfera controlada y los tratamientos oxidativos [1].

De menor relevancia por su volumen de producción, pero de gran trascendencia por las características y alto valor añadido del producto final, son las breas sintéticas preparadas a partir de un determinado hidrocarburo aromático policíclico. En este sentido cabe reseñar la importancia que en su día tuvo la brea producida por Mitsubishi a partir de naftaleno mediante polimerización catalítica con trifluoruro de boro. Esta brea, diseñada a la carta, palió, al menos en parte, las deficiencias de las breas de alquitrán de hulla y petróleo a la hora de utilizarlas como precursores de materiales avanzados. En efecto, a partir de naftaleno fue posible sintetizar breas con características tan peculiares que han permitido preparar materiales tan específicos como fibras de mesofase [2]. Esta ruta de síntesis, abandonada hoy en día, constituyó un hito en el desarrollo de breas con propiedades pre-definidas.

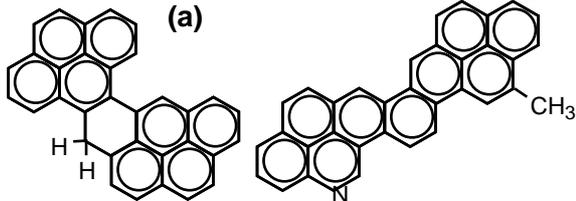
Más recientemente, y en línea con el desarrollo de breas a la carta, cabe mencionar la exitosa polimerización de aceite de antraceno (fracción pesada de la destilación del alquitrán de hulla, Figura 1) por tratamiento con aire [3]. Mediante este procedimiento, se obtuvieron breas carboquímicas que, por su composición y pureza, bien pudieran ser consideradas como intermedias a lo que son las breas de alquitrán de hulla y las breas sintéticas. La versatilidad de su proceso de preparación, actualmente en fase semi-industrial [4], llega hasta tal punto que mediante ligeras modificaciones en los parámetros de planta es posible preparar breas con características ligantes, de agentes de impregnación o de precursores de materiales de carbono avanzados (fibras de carbono).

Composición química estructural de las breas

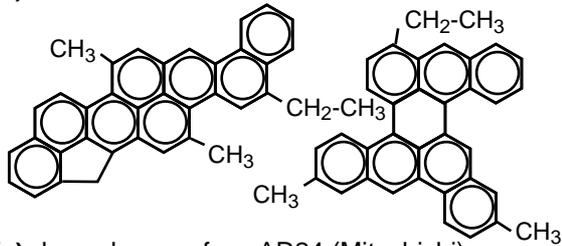
La composición de las breas es extremadamente compleja, Figura 2. Están constituidas por cientos e incluso miles de compuestos en concentraciones diferentes y variables de unas breas a otras, aún incluso cuando tienen un mismo origen (carboquímico, petroquímico, etc.).

Estos compuestos son aromáticos y policíclicos, y se diferencian unos de otros en los grupos funcionales, estructura y tamaño molecular.

1 de cada 4 moléculas contiene un grupo CH₂-CH₃



(b) 1 de cada 4 moléculas contiene un átomo de S



(c) breas de mesofase AR24 (Mitsubishi)

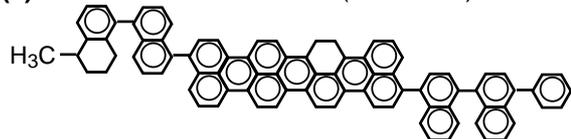


Figura 2. Estructura molecular promedio de (a) breas de alquitrán de hulla, (b) breas de petróleo y (c) breas sintéticas de naftaleno.

Los compuestos presentes en la fracción soluble de una breas abarcan un rango de pesos moleculares comprendido entre ~ 150 y 2500 uma [5], Figura 3. El coroneno (290 uma), uno de los compuestos de mayor peso molecular que se puede identificar mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas se encuentra en la zona del máximo en la curva de distribución de pesos moleculares. Este hecho nos da una idea de la enorme complejidad de la breas, ya que una parte importante de los compuestos que la constituyen no pueden ser identificados por técnicas analíticas convencionales.

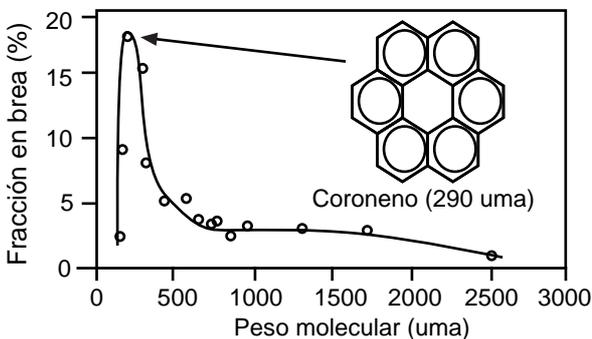


Figura 3. Distribución de pesos moleculares de una breas. Adaptado de Boenigk y col. [5].

En cuanto a su funcionalidad, los compuestos de la breas se pueden agrupar en las siguientes clases [6]:

- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)
- HAP alquilsustituídos
- HAP parcialmente hidrogenados
- Oligoarilos y oligoarilmetanos

- HAP heterosustituídos: fenoles y aminas aromáticas
- Derivados carbonílicos y azacarbonílicos de los HAP
- Compuestos policíclicos heteroaromáticos (benzohomólogos del pirrol, furano, tiofeno y piridina).

Los HAP son los compuestos predominantes en las breas. Son de gran importancia, no tanto por su concentración si no por su número, los compuestos policíclicos heteroaromáticos derivados del pirrol, furano, tiofeno y piridina. El resto de compuestos, aunque presentes en las breas, no se encuentran tan concentrados como los anteriores.

De acuerdo con su estructura, los compuestos aromáticos se pueden clasificar en catacondensados y pericondensados [6], Figura 4. Para establecer este criterio de clasificación, los centros de los anillos bencénicos son sustituidos por puntos y éstos se conectan con líneas. Si la unión da lugar a un sistema abierto y continuo el compuesto es catacondensado. Por el contrario, si lo que se origina es un sistema cerrado o abierto discontinuo (la discontinuidad la origina un anillo de cinco átomos), el compuesto es pericondensado. Los compuestos catacondensados, a su vez, pueden dividirse en ramificados (si un punto está conectado a otros tres) y no ramificados (cuando el punto a lo sumo se encuentra conectado a otros dos). Por su parte los compuestos pericondensados pueden ser de dos tipos, dependiendo de si todos los anillos que los constituyen son de seis átomos, en cuyo caso se denominan alternantes, o si contienen algún anillo de cinco átomos, no alternantes. Obviamente, todos los compuestos catacondensados son alternantes.

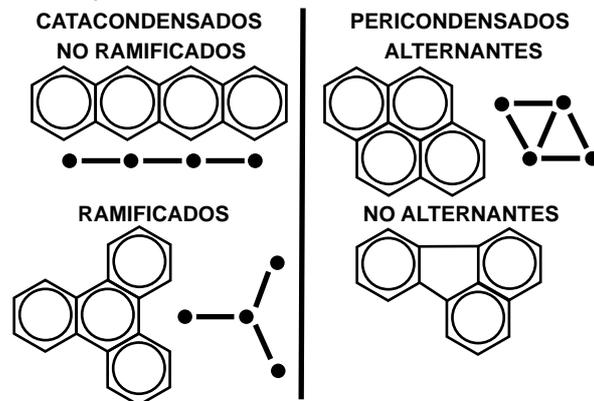


Figura 4. Clasificación de los HAP atendiendo a su estructura. Adaptado de Zander [6].

El que un compuesto tenga una estructura u otra es muy importante desde el punto de vista de su reactividad química y solubilidad. Así, los compuestos catacondensados ramificados son termodinámicamente más estables y químicamente menos reactivos que los no ramificados del mismo tamaño. Incluso dentro de un mismo grupo el comportamiento puede ser muy dispar. Por ejemplo, el naftaceno es del orden de 50 veces menos soluble en diclorometano que su isómero el benzo[a]antraceno, siendo ambos compuestos catacondensados no ramificados.

Por tanto, se puede decir, que si bien las breas están constituidas por un elevado número de compuestos que abarcan un amplio rango de pesos moleculares, estos compuestos se pueden agrupar, atendiendo a su estructura y funcionalidad, en un reducido número de clases. La predominancia de un tipo de compuestos sobre otro es un rasgo característico y distintivo de cada breas.

Una particularidad de las breas de alquitrán de hulla es que, junto con los compuestos de naturaleza aromática anteriormente mencionados, se encuentran unas partículas sólidas (~ 1 µm de diámetro) que tienen su origen en los procesos primarios de conversión del carbón (coquización). Estas partículas, presentes en el alquitrán, pasan posteriormente a formar parte de la brea. Debido a su origen e insolubilidad, estas partículas se denominan insolubles en quinolina primarios (IQs) y juegan un papel muy activo en los mecanismos de carbonización de la brea, como se verá más adelante.

Carbonización de breas

La transformación de brea en un material de carbono requiere necesariamente la aplicación de ciclos térmicos en el transcurso de los cuales, la brea pasa por diversos estadios para finalmente dar lugar a un material de carbono grafitizable o no grafitizable. A los procesos que originan el primer tipo de materiales son a los que nos referiremos en este artículo.

El proceso de carbonización es extremadamente complejo, como cabría esperar de la complejidad de la brea y de la temperatura a que transcurre el proceso (> 500°C). Sin embargo, puesto que lo más significativo es el crecimiento molecular y la formación de estructuras cristalinas tipo grafito, el proceso se puede esquematizar tal y como se muestra en la Figura 5.

Durante el proceso de carbonización, la brea inicialmente reblandece para formar una fase fluida, homogénea e isotrópica. Con el incremento en la temperatura de tratamiento, se produce la destilación de aquellos compuestos que son estables a su punto de ebullición y una serie de reacciones químicas que conducen a la formación de estructuras aromáticas condensadas de elevado peso molecular. El mecanismo por el que transcurren estas reacciones es difícil de establecer si bien la reacción

química dominante es la polimerización deshidrogenativa vía radicales libres [7]. El conjunto de todas estas reacciones químicas conduce a la formación de macromoléculas con una estructura laminar ordenada (mesógenos), las cuales se unen entre sí mediante fuerzas de Van der Waals en apilamientos paralelos (Figura 6), dando lugar a una fase cristalina comparable a los cristales líquidos propios de algunos compuestos orgánicos en su cambio de fase [8].

Estos apilamientos, aunque no se encuentran conectados, presentan un alto grado de compactación y son capaces de segregarse del medio isótropo formando pequeñas esferas, ópticamente anisótropas, que constituyen lo que se denomina mesofase (Figura 7). El inicio de la mesofase es un proceso instantáneo y homogéneo dentro de la fase isotrópica de la brea. Conforme aumenta la temperatura o el tiempo de residencia, un mayor número de moléculas adquieren las dimensiones adecuadas para ser incorporadas a las esferas de mesofase ya existentes. En ocasiones, si el proceso de carbonización es rápido, predomina la formación de nuevas esferas, pero cuando las condiciones de viscosidad son favorables, las esferas entran en contacto, chocan y se funden dando lugar a esferas de mayor tamaño. A este último fenómeno se denomina coalescencia.

El crecimiento y coalescencia de la mesofase continúa hasta que la viscosidad del sistema alcanza un valor tal que impide la movilidad, produciéndose la solidificación a coque (material de carbono grafitizable). El tamaño, morfología y orientación que presentan sus microestructuras cristalinas vistas al microscopio óptico es lo que se denomina textura óptica (Figura 8).

La temperatura de inicio, el grado de desarrollo de la mesofase y la temperatura de solidificación a coque, dependen de las condiciones experimentales utilizadas (velocidad de calentamiento, presión, agitación, etc.), pero sobre todo, de la composición

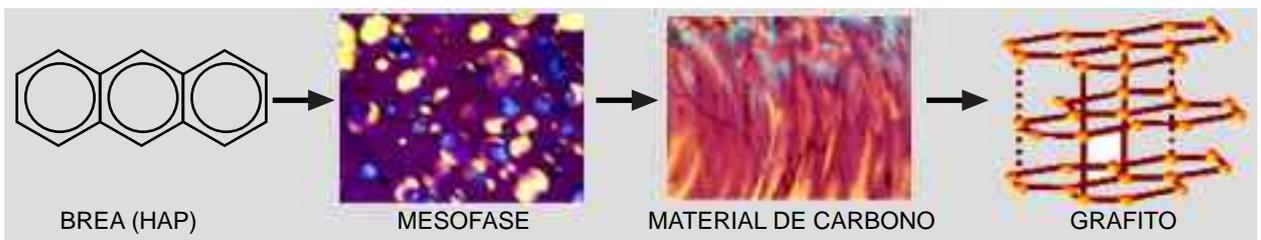


Figura 5. Esquema del proceso de carbonización/grafitización.



Figura 6. Asociación molecular y apilamiento de mesógenos.



Figura 7. Organización de mesógenos en esferas y formación de mesofase.

química de la brea de partida [1]. El intervalo de temperatura comprendido entre el inicio y endurecimiento de la mesofase es de especial relevancia puesto que no sólo condiciona los parámetros de operación para el procesado de la brea, sino que determina la microestructura cristalina del coque [8]. Así, las breas de alquitrán de hulla tienden a formar una mesofase en la que las esferas se encuentran rodeadas de las partículas de IQs. Estas partículas dificultan la coalescencia de la mesofase (Figura 9a), favoreciendo el crecimiento de las esferas por transferencia de masa desde la fase isótropa a las esferas ya formadas. La ausencia de estas partículas en las breas de petróleo, hacen que la mesofase evolucione de forma distinta, de manera que esferas de mesofase incipientes coexisten con esferas de mayor tamaño e incluso con amplias regiones de mesofase coalescida (Figura 9c). Este distinto comportamiento durante la formación y desarrollo de la mesofase, se hace extensible a la microestructura cristalina final del coque. Coques procedentes de breas de alquitrán de hulla suelen presentar microestructuras cristalinas heterogéneas constituidas por mosaicos, generalmente asociados a las zonas en que se concentran las partículas de IQs, y dominios fluidos (Figura 9b). Las breas de petróleo suelen conducir a coques con una textura óptica predominante de dominio fluido, y dependiendo de los casos, dominio fluido orientado (Figura 9d).

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 la oxidación, etc. Breas que dan lugar a coques con una textura óptica de dominios fluidos orientados tienen alta conductividad (eléctrica y térmica) y un coeficiente de expansión térmica muy pequeño (próximo a cero). Por tanto son los más apropiados para materiales que tengan que soportar altas temperaturas y fuertes cambios, así como proporcionar fuertes disipaciones energéticas. Por el contrario, coques con una textura óptica tipo mosaico generan materiales en los que destaca su alta resistencia mecánica. En definitiva, la elección de la brea de partida y las condiciones de procesado permiten pre-definir la estructura del material de carbono de acuerdo con su posterior aplicación [1,9]. Esta versatilidad es una de las principales características que poseen las breas como precursores de materiales de carbono.

Epílogo

El uso industrial de breas como ligantes y agentes de densificación en materiales de carbono utilizados por la industria del aluminio y la metalurgia se inició a finales del siglo XIX. Hoy en día, esta aplicación 'clásica' sigue siendo el principal mercado de las breas por volumen de consumo. No obstante, por su composición, altamente aromática, y la variedad de estructuras que rinden los materiales que originan mediante carbonización, la preparación de materiales de carbono avanzados a partir de breas constituye otro importante nicho de mercado en el que, en este caso, prima el valor añadido sobre el volumen de producción.

Agradecimientos

Deseo aprovechar la oportunidad que me brinda este espacio para agradecer a todos cuantos han contribuido a los resultados expuestos en este artículo y en especial a los doctores Rosa Menéndez, Ricardo Santamaría, Clara Blanco y Patricia Álvarez.

6 Referencias

- 1 M. Granda, R. Santamaría and R. Menéndez. "Coal-tar pitch: composition and pyrolysis behaviour" en *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker Inc. New York-USA, Vol. 28, págs. 263-330, 200.
- 2 I. Mochida, S. Yoon, Y. Korai, K. Kanno, Y. Sakai and M. Komatsu. "Mesophase pitch from aromatic hydrocarbons" en *Sciences of Carbon Materials*, eds. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Publicaciones de la Universidad de Alicante, págs. 259-285, 2000.
- 3 A.L. Fernández, M. Granda, J. Bermejo and R. Menéndez. "Air-blowing of anthracene oil for carbon precursors". *Carbon* 38, 1315-1322, 2000.
- 4 J.J. Fernández and F. Alonso. "Anthracene oil synthetic pitch: A novel approach to hybrid pinches". *Light Metals*, 499-502, 2004.
- 5 W. Boenigk, M.W. Haenel and M. Zander. "Structural features and mesophase formation of coal-tar pitch fractions obtained by preparative size exclusion chromatography". *Fuel* 69, 1226-1232, 1990.
- 6 M. Zander. "On the composition of pitches". *Fuel* 66, 1536-1539, 1987.
- 7 I.C. Lewis. "Chemistry of pitch carbonization". *Fuel* 66, 1527-1531, 1987.

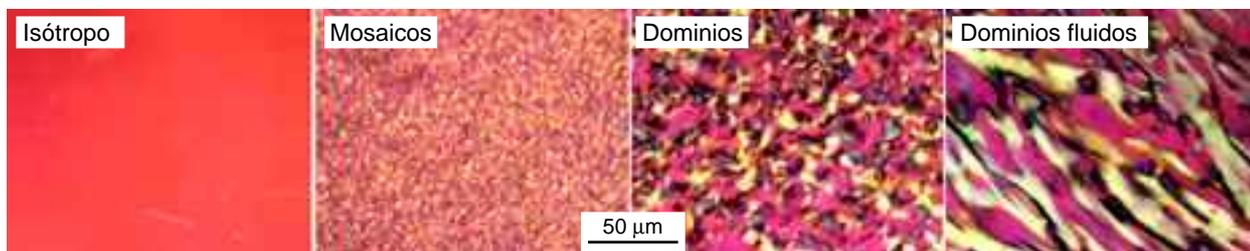


Figura 8. Textura óptica representativa de coques procedentes de brea.

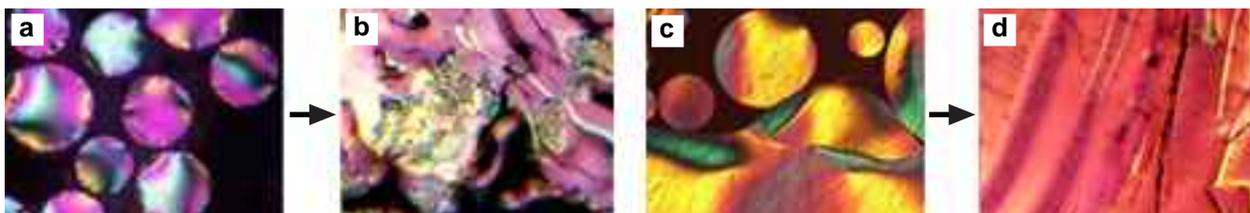


Figura 9. Mesofase/coques procedentes de (a/b) brea de alquitrán de hulla y (c/d) brea de petróleo.

⁸ H. Marsh and R. Menéndez. "Mechanism of formation of isotropic and anisotropic carbons" en Introduction to Carbon Science, ed. H. Marsh, Butterworths London-UK, págs. 37-73, 1989.

⁹ M. Granda, C. Blanco and R. Santamaría. "Pitch-based carbon materials" en Recent Research Developments in Material Science, ed. S.G. Pandalai, Research Signpost Trivandrum-India, Vol. 5, págs. 105-125, 2004.