

OBTENCIÓN DE MESOFASE DE CARBONO A PARTIR DE BREA DE
PETRÓLEO

JUAN MANUEL OSPINA ESPINOSA

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2011

OBTENCIÓN DE MESOFASE DE CARBONO A PARTIR DE BREA DE
PETRÓLEO

JUAN MANUEL OSPINA ESPINOSA

Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico

Director:

Juan Manuel Barraza Burgos, Ing. Químico., M.Sc., PhD.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2011

Este trabajo de grado titulado “**Obtención de mesofase de carbono a partir de brea de petróleo**” elaborado por el estudiante **Juan Manuel Ospina Espinosa**, se presenta a la Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle como requisito parcial para optar el título de Ingeniero Químico.

Hemos revisado este trabajo de grado y recomendado su aprobación,

Juan Manuel Barraza, Ph.D.

Director del trabajo de grado

Jurado 1

Jurado 2

Santiago de Cali, Agosto de 2011

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a todas y cada una de las personas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo de grado.

A Dios por darme la oportunidad de vivir, por darme salud y por el amor que siempre nos brinda.

A mis padres, hermana y novia por su apoyo incondicional, amor y confianza que depositan en mí siempre.

Al profesor Juan Manuel Barraza director del trabajo por su tiempo y enseñanzas que me brindó durante la carrera.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle.

A Gloria Lasso y a todo el personal del laboratorio de Ingeniería Química.

A todos los integrantes del grupo de Investigación de Ciencia y Tecnología del Carbón por su tiempo y apoyo durante todo el proyecto.

A todos los amigos y compañeros que conocí durante la carrera.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	9
1. MARCO REFERENCIAL	11
1.1 ANTECEDENTES	11
1.2 MARCO TEÓRICO	12
1.2.1 Brea de petróleo	12
1.2.2 Mesofase	13
1.2.3 Proceso de producción	13
1.2.4 Caracterización de la brea	15
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
2.1 MATERIALES	16
2.2 EQUIPOS	17
2.2.1 Reactor de vidrio	17
2.2.2 Sistema de extracción	18
2.2.3 Sistema de filtración	18
2.2.4 Estufa de secado	19
2.2.5 Mufla	19
2.2.6 Pulidora	19
2.2.7 Microscopio	19
2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
2.3.1 Caracterización de las breas	19

CONTENIDO (Continuación)

	Pág.
2.3.2 Oxidación	20
2.3.3 Extracción	21
2.3.4 Polimerización	22
2.3.5 Preparación de probetas	23
2.3.6 Identificación y conteo de mesofase	24
2.3.7 Análisis de mesofase en luz polarizada con placa retardadora de $\frac{1}{4} \lambda$ de onda.	24
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	25
3.1 RENDIMIENTOS DE LA REACCIÓN	25
3.2 EFECTO DE LA OXIDACIÓN EN LA SOLUBILIDAD DE LAS BREAS	27
3.3 EFECTO DE LA OXIDACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE MESOFASE	31
4. CONCLUSIONES	38
5. RECOMENDACIONES	39
6. BIBLIOGRAFÍA	40
APÉNDICE	41

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

	Pág.
Tabla 1. Caracterización del asfalto y del precipitado	20
Tabla 2. Rendimientos obtenidos de la oxidación	25
Tabla 3. Caracterización de la brea tratada	27
Tabla 4. Porcentaje de mesofase obtenida	35
Figura 1. Diagrama de flujo del proceso para la fabricación de fibra de carbono	14
Figura 2. Breas de petróleo	16
Figura 3. Montaje del reactor de vidrio	18
Figura 4. Curvas de rendimiento de breas vs tiempo de oxidación	26
Figura 5. Curvas de insolubilidad de las breas	29
Figura 6. Identificación de la mesofase	31
Figura 7. Efecto de la polarización de la luz	32
Figura 8. Puntos del conteo	34
Figura 9. Curvas de producción de mesofase	36
Figura 10. Fotografías de mesofase con placa retardadora de $\frac{1}{4} \lambda$ de Onda	37

RESUMEN

El presente trabajo utilizó dos diferentes breas de petróleo colombiano, con el fin de determinar su capacidad como precursor de materiales carbonosos, tales como las fibras de carbono. Un buen precursor se caracteriza por tener alta concentración de mesofase o brea no isotrópica, la cual aporta características y propiedades favorables a las fibras.

Para la obtención de la mesofase se utilizó un reactor de vidrio, donde se realizó un tratamiento térmico oxidante a las breas, en atmosfera de aire, a la temperatura de 350 °C, y tres diferentes tiempos de reacción de oxidación de 2, 3 y 5 horas. Luego se realizó un montaje para la extracción de la brea oxidada con tolueno como solvente, donde la relación de operación fue 20 mL tolueno / g de brea oxidada. El material deseado, la fracción insoluble en tolueno, se filtró y secó. El material insoluble en tolueno se polimerizó en atmosfera de nitrógeno a 400 °C. Posteriormente para la identificación de la mesofase se fabricaron probetas con el material obtenido de la polimerización. Se utilizó un microscopio con filtro de luz polarizada y se realizó un conteo de 500 puntos para la cuantificación de la mesofase.

Los resultados mostraron que el asfalto presentó alta concentración de mesofase producida usando altos tiempos de oxidación (mayores a 3 horas), por el contrario el precipitado produjo altas concentraciones de mesofase a bajos tiempos de oxidación (aproximadamente 2 horas).

Palabras Clave: Breas de petróleo, Mesofase, fibras de carbono.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las fibras de carbono son parte importante de muchos productos de grandes industrias como lo son la aeroespacial, deportiva, automotriz, entre otras. Además, nuevas aplicaciones se desarrollan cada año. Estados Unidos, Japón y Europa Occidental son los principales productores de fibras de carbono en el mundo. [1]

Cerca del 90% de las fibras de carbono producidas son hechas de poliacrilonitrilo (PAN), el 10% restante proceden de rayón o brea de petróleo. Todos estos materiales son polímeros orgánicos que se caracterizan por tener largas cadenas de moléculas unidas entre sí por átomos de carbono. La brea de petróleo es el residuo del tratamiento térmico y de la destilación de distintas fracciones del petróleo. En estas breas abundan los hidrocarburos aromáticos con sustituyentes alquilo y grupos nafténicos.

A pesar que Colombia tiene grandes reservas de crudos de petróleo que poseen altos contenidos de breas, éstas se utilizan en la industria del pavimento de carreteras, sin darle ningún valor agregado. Sin embargo, debido a la disminución progresiva de crudo liviano, las investigaciones recientes [2] se enfocan en el aprovechamiento de los fondos de vacío para la producción de combustibles ligeros y para la obtención de materiales carbonosos especializados de alto valor agregado tales como fibras, carbones activados, ánodos para la industria del aluminio, electrodos para baterías iónicas de litio e inclusive para combustión directa.

La mesofase de carbono es un material con las características de un cristal líquido, que está formada por unas unidades básicas con forma de esferas que poseen una estructura similar a la del grafito, aunque la forma de apilamiento de los planos gráfiticos es muy diferente a la de ésta.

Las fibras de carbono basadas en mesofase están atrayendo el interés debido a sus excelentes propiedades, por ejemplo, alto módulo y alta conductividad térmica y eléctrica. Estas propiedades son el resultado del alto grado de orientación de las láminas aromáticas a lo largo del eje de la fibra. Este alto grado se deriva de la orientación de las moléculas en forma de disco de la mesofase. [3]

El objetivo general del proyecto fue: obtener mesofase a partir de dos breas de petróleo colombiano como precursor de fibra de carbono. Los objetivos específicos fueron los siguientes:

- Evaluar el efecto de usar dos breas de petróleo colombianos sobre la producción y calidad de la fracción de asfaltenos obtenidas.
- Encontrar el efecto del tiempo sobre la producción de breas de petróleo oxidada para la producción de mesofase.
- Evaluar las características de la mesofase producida, utilizando microscopía de luz polarizada al igual que medidas de temperaturas de ablandamiento e insolubles en tetrahidrofurano (THF).

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 ANTECEDENTES

Thomas Edison hizo la primera fibra de carbono que data de 1879⁽¹⁾, cuando realizó carbonizados con hilo de algodón para producir un filamento de una bombilla. Su esfuerzo no fue del todo exitoso y Edison reemplazó a la fibra por un alambre de tungsteno.

La producción a gran escala de fibras de carbono tuvo que esperar hasta finales de 1950, cuando el paño y el fieltro de rayón carbonizado se comercializaron. Estos materiales se siguen produciendo hoy en día.

Las fibras de alta resistencia de poliacrilonitrilo (PAN) se desarrollaron en la década de 1960 por trabajadores en Japón y en el Reino Unido, y las fibras a partir de breas vieron su comienzo en Japón y los EE.UU., aproximadamente al mismo tiempo. [4]

Basado en los materiales precursores, las fibras de carbono se dividen en tres categorías: PAN, las breas o “pitch” y rayón, cada uno con sus propias características y ventajas especiales.

Las fibras basadas en breas se dividen en dos grupos: (a) las fibras isotrópicas las cuales poseen bajas propiedades mecánicas y costo relativamente bajo, y (b) las fibras de breas de mesofase, que tienen un módulo de Young muy alto, pero son más caras. Las fibras basadas de breas se producen en un proceso de extracción por medio de solvente de modo que su costo final debe competir con la de fibras de vidrio. [4]

⁽¹⁾ Peter Morgan, Carbon fibers and their Composites, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2005, p269

Las breas de mesofase o “Mesofase” han sido objeto de muchos estudios por diferentes procesos incluyendo: extracción con solvente con un ligero tratamiento térmico, polimerización de hidrocarburos puros con AlCl_3 , extracción supercrítica con solventes, centrifugación a altas temperaturas y sedimentación, entre otros. [3], [5]

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 Brea de petróleo:

Son residuos del tratamiento térmico y destilación de distintas fracciones del petróleo. En estas breas abundan los hidrocarburos aromáticos con sustituyentes alquilo y grupos nafténicos [6]. Estas breas reúnen las condiciones necesarias para la producción de fibra de carbono, son baratas y fácilmente disponibles. El rendimiento de la producción de mesofase a partir de breas puede superar el 60%, que es sensiblemente superior al rendimiento producido a partir del PAN (~ 50%). La composición de la brea se divide en cuatro fracciones, estas son:

- Los componentes saturados, que son compuestos alifáticos con un bajo peso molecular similar a la cera.
- Los compuestos aromáticos de naftaleno, que son compuestos de bajo peso molecular con el anillo saturado
- Los compuestos aromáticos polares, que son compuestos de mediano peso molecular con algunas moléculas heterocíclicas
- Los asfaltenos, que son de elevado peso molecular y presentan un alto grado de aromaticidad. Cuanto mayor sea la proporción de asfáltenos, el

punto de ablandamiento es mayor, se mejora la estabilidad térmica y el rendimiento hacia mesofases de carbono [6].

1.2.2 Mesofase

El termino mesofase o brea de mesofase (brea no isotrópica) hace referencia a una brea compuesta por moléculas que tienen una estructura aromática que por interacciones moleculares adquieren forma de cristales líquidos ópticamente ordenados. Por el contrario las breas isotrópicas no tienen las moléculas alineadas ópticamente por lo cual las fibras producidas por estas breas son de inferior calidad que las de breas de mesofase.

La brea de mesofase se obtiene por diversos tratamientos térmicos en los que partiendo de breas de petróleo o carbón, con características adecuadas, se consigue separar o concentrar la fracción rica en mesofase. La mesofase es la materia prima de productos valiosos como la fibra de carbono y el grafito entre otros.

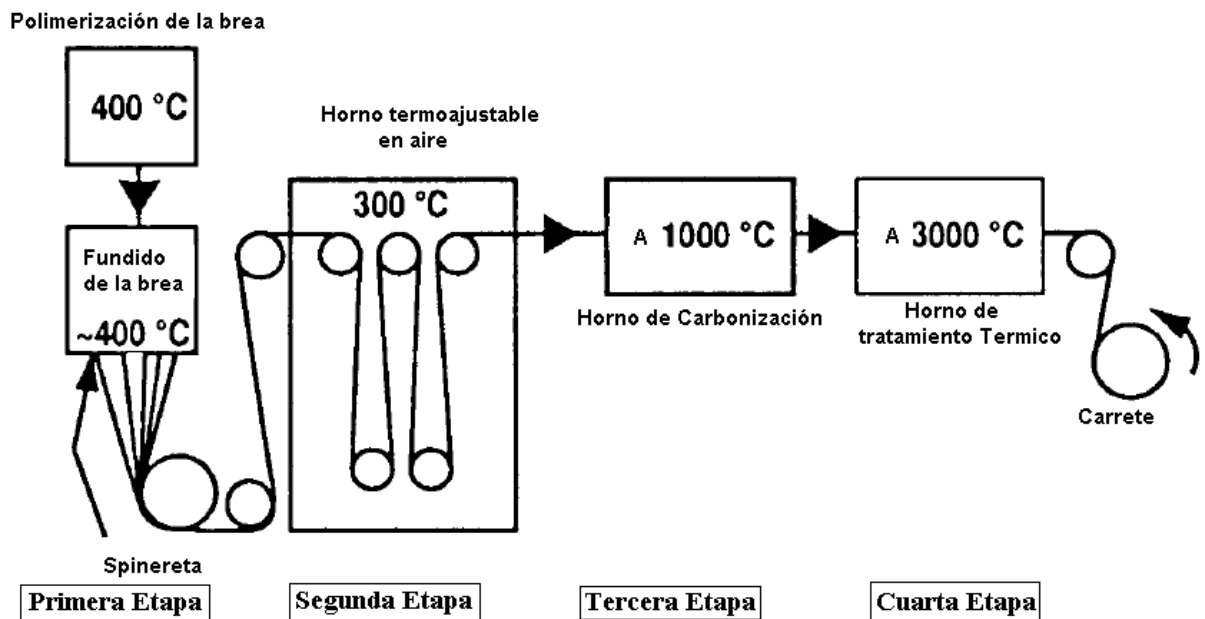
1.2.3 Proceso de producción

La producción de mesofase a partir de breas es similar al de las fibras PAN, con la diferencia que la etapa de estiramiento durante el calentamiento no se requiere, haciendo el proceso menos costoso. El diagrama de flujo del proceso de obtención de la mesofase se muestra en la figura 1, en el cual se tienen 4 etapas:

- I. En la primera etapa, la brea isotrópica se polimeriza para producir brea de mesofase.

- II. En la segunda etapa se gira la brea de mesofase por un equipo especial para obtener la fibra.
- III. En la tercera etapa, se endurece la fibra a través de un tratamiento térmico.
- IV. Finalmente, se carboniza y se grafitiza la fibra para obtener una fibra de carbono de alto módulo.

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso para la fabricación de fibra de carbono



La polimerización de la brea es la parte del proceso en que el proyecto se enfocó, donde la brea se calienta aproximadamente a 400 °C y se transforma en una mesofase no isotrópica (cristal líquido) que presenta una estructura consistente en grandes moléculas poliaromáticas con capas orientadas en forma de apilamiento

paralelo. Antes de entrar a la etapa de polimerización la brea de petróleo se trata con un solvente, en este caso tolueno, para que la brea entre con las condiciones deseadas. [4]

1.2.4 Caracterización de la brea

El término brea hace referencia a las breas de petróleo, pero existen diferentes breas de otros procesos como lo son las breas de carbón, asfalto natural entre otros. Cualquiera de las anteriores está en la capacidad de ser precursor de fibras de carbono pero debe tener características específicas. [7]

Los métodos más utilizados por los fabricantes y usuarios para la caracterización de una brea son:

- Punto de ablandamiento: es la temperatura a la que la brea cambia del estado sólido quebradizo a un estado líquido fluido más o menos viscoso.
- Rendimiento en coque: es el residuo sólido (coque) de la coquización de la brea a 900 °C. Está relacionado con el rendimiento del material de carbón en el proceso industrial.
- Análisis elemental (C, H, O, N, S): la relación atómica C/H es indicativa del grado de aromatización de la brea.
- Composición de sus cenizas: los contenidos de K, Na, V, entre otros son particularmente importantes en el consumo de los ánodos de auto-coCCIÓN (ánodo de Soderberg) utilizados en la obtención del aluminio.
- Insolubles en quinolina (IQ, o resinas a), Insolubles en tolueno (IT) e Insolubles en n-Hexano (IH): son los porcentajes de material insoluble en

cada uno de estos disolventes. A partir de estos se calculan las resinas b: IT-IQ y las resinas g: IH-IT; dependiendo del valor de estas resinas se indica el solvente y su rendimiento.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

En el proyecto se utilizaron dos diferentes breas, la primera brea fue un asfalto sólido (A) de fondos de destilación petrolera de Ecopetrol, y la segunda brea fue un precipitado (P) de crudo de Castilla con Apiasol (Figura 2). Las características del apiasol, el cual presenta compuestos parafínicos, isoparafínicos, aromáticos y naftenos, se muestra en el Apéndice A.

Figura 2. Breas de petróleo



(a) Asfalto Sólido



(b) Precipitado de Crudo

Como solventes para el fraccionamiento del asfalto y del precipitado se utilizaron tolueno y tetrahidrofurano (THF) grado analítico; para el análisis de microscopia óptica se utilizó resina epóxica para producir probetas de muestras, y para su pulido se utilizaron suspensiones de alúmina de 0.05, 0.3 y 0.5 micras.

2.2 EQUIPOS

2.2.1 Reactor de vidrio

Se realizó el montaje de un reactor de vidrio, tal como el mostrado en la Figura 3, adecuado con tres boquillas, una para el alimento de aire a través de un tubo con orificios para aumentar el área de contacto del aire con la brea, también conocido como sparger; otra boquilla para la medición de temperatura la cual se realizó mediante una termocupla adaptada a un multímetro; y la última boquilla se utilizó para la salida del material volátil. El reactor se acondicionó a una manta de calentamiento para alcanzar las temperaturas deseadas y se utilizó un medidor de flujo para el control de aire de entrada.

Por seguridad, todas las reacciones se llevaron a cabo en una campana de extracción.

Figura 3. Montaje del reactor de vidrio



2.2.2 Sistema de extracción

El proceso de extracción con solventes se llevó a cabo en un sistema de reflujo adaptando un balón de 500 mL con un condensador de bolas vertical. Ver la figura B1 del apéndice B.

2.2.2 Sistema de filtración

Para realizar el proceso de filtración para separar la fracción insoluble en tolueno de la brea oxidada, se utilizó un sistema de filtración compuesto por un embudo Buchner de cerámica de 185 mm de diámetro, un matraz de 1000ml con salida lateral y una bomba de vacío marca GAST, DOA-P704-AA. (Figura B2)

2.2.3 Estufa de secado

Con el fin de que no hayan trazas de solvente en la brea después de la filtración, se utilizó un horno de marca E&Q, referencia HDN-30 que opera a 110V. (Figura B3)

2.2.4 Mufla

El equipo usado para la polimerización fue una mufla marca Terrígeno, modelo 08, la cual opera a 220V y alcanza una temperatura máxima de 1200 °C. (Figura B4)

2.2.5 Pulidora

Se utilizó una maquina Labopol-5 de marca *Struers*, la cual tiene discos adhesivos de marca *Carbimet 1-600 PSA/LOO*, paños de pulido de marca *Whitefelt 8 PSA Backed*. (Figura B5)

2.2.6 Microscopio

Para identificar y caracterizar la mesofase obtenida se utilizó un microscopio metalográfico *Eclipse LVD 100* marca Nikon. Se utilizó luz reflejada con filtro de luz polarizada y un objetivo de 50x. (Figura B6)

2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Caracterización de las breas

Las dos breas se caracterizaron de acuerdo a su punto de ablandamiento (softening point), Sp, y a sus parámetros de solubilidad en tolueno y THF tomando 20ml de solvente por cada gramo de brea y utilizando filtración al vacío para separar la parte insoluble. Las fracciones insolubles en tolueno y en THF se nombraron IT e ITHF respectivamente. En la Tabla 1 se presentan las temperaturas de ablandamiento y los valores de porcentajes de IT e ITHF para el asfalto y el precipitado.

Tabla 1. Caracterización del asfalto y del precipitado.

Brea	Sp [°C]	IT [%w]	ITHF [%w]
Asfalto (A)	120	0	0
Precipitado (P)	240	0.99	0

Teniendo en cuenta que prácticamente no se produjo fracción insoluble en tolueno y en THF en ninguna de las dos breas, se planteó desarrollar un tratamiento en condiciones de oxidación a éstas, tal como encontró Srivastava [8], quien concluyó que el tratamiento oxidativo de las breas previo a la polimerización mejoraba las propiedades de las breas para la fabricación de fibras de carbono.

2.3.2 Oxidación

Las breas se cargaron con 40 g por corrida bajo condiciones oxidativas, con un flujo de aire de 20 ml/min, y una temperatura de 350 °C durante tres diferentes tiempos de oxidación: 2, 3 y 5 horas. La nomenclatura usada para diferenciar las corridas fue para el asfalto: A2h, A3h, A5h correspondiente a los tres tiempos de reacción; y de la misma forma para el precipitado del crudo de Castilla: P2h, P3h, P5h. Esto se realizó con el fin de evaluar y comparar el efecto del tiempo de reacción sobre la conversión de mesofase de ambos crudos.

El rendimiento de la oxidación se planteó para cuantificar la cantidad de materia que se llevó a la etapa de extracción y para tener en cuenta la cantidad de materia volátil que se retiró durante la reacción.

El rendimiento se calculó de la siguiente forma:

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

Dónde:

R: rendimiento [% másico]

m_f : masa final de brea en el reactor

m_i : masa inicial de brea cargada al reactor

2.3.3 Extracción

Una vez realizada la oxidación de la brea, el material se maceró con el fin de aumentar el área de contacto con el solvente; la brea tratada se montó en un sistema de reflujo, adaptando un balón de 500 ml con un condensador de bolas vertical. El sistema trabajó a una temperatura mayor a la de ebullición del solvente, en este caso 110 °C, la cual se alcanzó usando un baño de aceite térmico.

Las condiciones de operación fueron 115 °C para garantizar la ebullición y un buen contacto del material con el solvente. La relación tolueno/brea tratada fue 20 ml de tolueno por gramo de brea, (20/1), y el tiempo de operación fue de 1 hora por extracción.

Una vez terminado el reflujo, la mezcla brea tratada/tolueno se filtró al vacío, lo más rápido posible para realizar la filtración en caliente. El material insoluble quedó en el papel filtro y la parte soluble se recogió en el matraz con el tolueno. El material en el papel filtro se lavó con tolueno caliente para asegurar que no quedara material soluble en papel filtro.

La materia de interés es la fracción insoluble en tolueno; buscando obtenerla con alta pureza se puso en un horno de secado donde se dejó hasta que su peso fuese constante. Este secado se realizó a 110 °C para asegurar la total evaporación del tolueno.

La mezcla tolueno-solubles se llevó a un proceso de rotoevaporación con el fin de recuperar la mayor cantidad de solvente y para recoger la torta de material soluble.

La cantidad de materia insoluble en tolueno se calculó por la siguiente ecuación:

$$IT = \frac{B_s}{B_i} \times 100$$

Dónde:

IT: insoluble en tolueno [% másico]

B_s: cantidad de brea después del secado

B_i: cantidad de brea cargada en el balón de extracción.

2.3.4 Polimerización

La polimerización se llevó a cabo en la mufla, la cual se adaptó para que entrara una corriente de nitrógeno. El flujo de N₂ fue de 40 L/h y así se aseguró una atmósfera inerte. Se programó la mufla para trabajar a 400 °C con una tasa de calentamiento de 2.5 °C/min durante una hora. Las muestras se cargaron en unos crisoles, 3 g por muestra; la pérdida de materia en esta etapa fue despreciable.

2.3.5 Preparación de probetas

Las muestras obtenidas de las dos diferentes breas se prepararon debidamente para su posterior análisis en el microscopio. Debido a la limitación de material para la fabricación de probetas se decidió hacerlas con doble capa, con el fin de concentrar el material en una de las capas, y la segunda para darle el nivel necesario a la probeta.

Se preparó la resina epóxica mezclando 1 mL de resina con 1 mL de endurecedor y se mezcló hasta obtener homogeneidad. Una vez lista la resina se mezcló con 2 g de brea polimerizada a analizar hasta obtener una mezcla uniforme. Se llevó a un sistema de vacío durante 5 minutos con el fin de sacar las burbujas presentes y se dejó secar durante 5 horas. Al cabo de ese tiempo se preparó la segunda capa, la que no contenía brea polimerizada, esta capa se elaboró con 1 mL de resina y 1 mL de endurecedor, se puso encima de la primera capa y se dejó secando durante 5 horas.

Una vez completamente seca la probeta se devastó con lijas # 150, 600, 1000, 1200 para dejarla uniforme y suave. Es indispensable tener en cuenta que la parte inferior de la probeta (correspondiente al fondo del molde) es la superficie a analizar.

Posterior al proceso de lijado, se realizó el pulimiento utilizando la máquina pulidora *Labopol-5*; los paños y las alúminas correspondientes se usaron en forma descendente: 0.5, 0.3 y 0.05 micras, hasta que la superficie pulida quedara brillante y no presentara rayones al exponerse al microscopio.

2.3.6 Identificación y conteo de mesofase

Las probetas se analizaron en el microscopio *Eclipse LVD 100*. La identificación de la mesofase se realizó con el efecto del polarizador del microscopio, ya que la mesofase tiene propiedades anisotrópicas, es decir que refleja diferentes características dependiendo de la dirección de incidencia de la luz.

El conteo se realizó con un ajuste ocular de 10x y un objetivo del lente de 50x (aumento total de 500x). El contenido de mesofase en las probetas se determinó con un análisis de 500 puntos efectivos (puntos de resina no cuentan) seleccionados en forma ordenada a 2.6 mm entre un punto y otro. El microscopio tiene adaptado un sistema de captura de imágenes a través del software *LUCIA 5.3* que facilitó la identificación y el conteo, este conteo determinó el contenido volumétrico de mesofase en la brea según la fórmula:

$$\% \text{ Mesofase} = \frac{\# \text{ Puntos con Mesofase}}{\# \text{ Puntos Totales (500)}} \times 100$$

2.3.7 Análisis de mesofase en luz polarizada con placa retardadora de $\frac{1}{4} \lambda$ de onda.

Para asegurar la presencia de mesofase en las muestras polimerizadas, se analizaron varias probetas en un microscopio con luz polarizada equipado con una placa retardadora de $\frac{1}{4} \lambda$ de onda, localizado en el Laboratorio de Petrografía de la Universidad de Penn State (EE.UU). Las probetas se revisaron y se tomaron fotografías de la mesofase.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 RENDIMIENTOS DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN

Se calcularon los rendimientos después de la reacción de oxidación para cada una de las breas de petróleo y se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 2:

Tabla 2. Rendimientos obtenidos de la oxidación.

Brea	Temperatura [°C]	Tiempo de reacción [h]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Rendimiento [%]
Asfalto	350	2	40	28.8	72.0
		3	40	18.4	46.0
		5	40	7.6	19.0
Precipitado	350	2	40	34.9	87.3
		3	40	28.4	71.0
		5	40	22.8	57.1

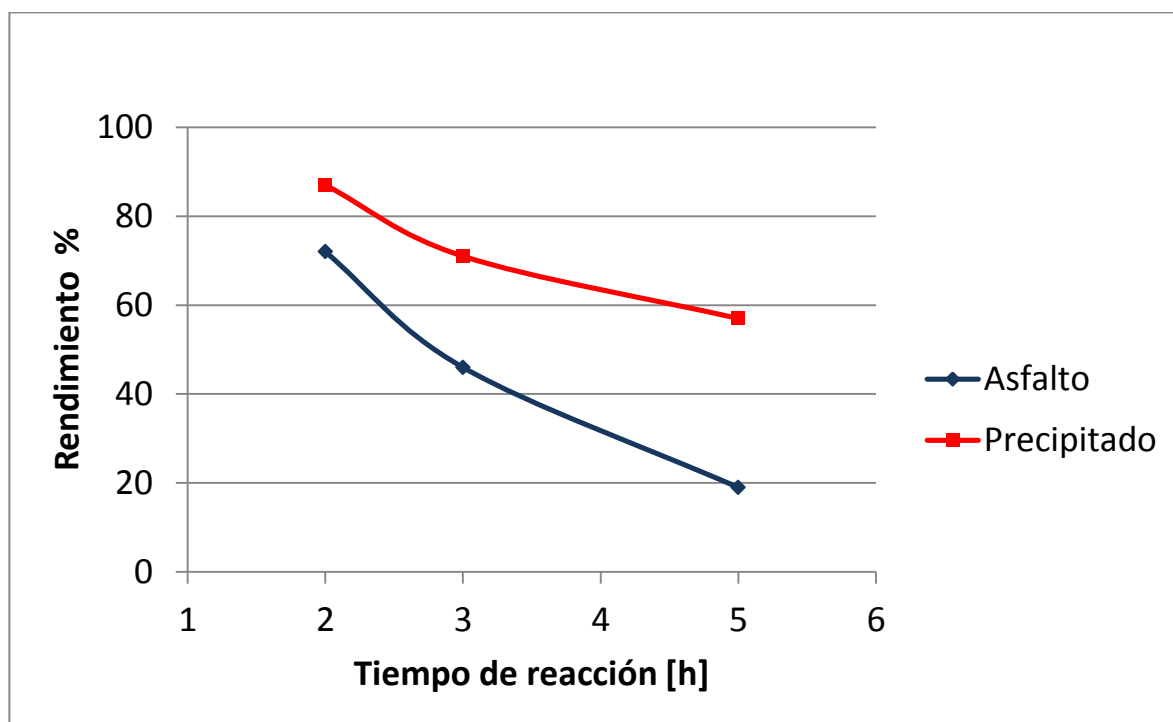
Los resultados muestran que en ambas breas, a mayor tiempo de reacción se pierde mayor cantidad de material volátil. Esto se explica porque a menor tiempo los enlaces de los componentes ligeros no se rompen en su totalidad y permanecen en el reactor.

El asfalto sometido al menor tiempo de reacción (dos horas) mostró un rendimiento de 72% y a mayor tiempo (cinco horas) 19%, lo que indica una gran diferencia en la masa final. Esto puede deberse a que la cantidad de materia volátil es alta y los enlaces entre componentes de la brea son afectados por el tiempo a temperaturas de 350 °C, efecto que no ocurre en el precipitado, ya que la

variación del rendimiento es del 30.2% entre la de mayor y menor tiempo de oxidación. También puede explicarse en que el precipitado al ser insoluble en Apiasol podría tener una gran concentración de compuestos asfálténicos y preasfálténicos los cuales son componentes muy pesados.

La tendencia de ambas breas se observa en la Figura 4, en donde se muestra como para ambas breas, ocurre un decrecimiento del rendimiento a lo largo del tiempo de reacción.

Figura 4. Curvas de rendimiento de breas vs tiempo de oxidación.



El efecto del tiempo de oxidación en el rendimiento mostró que a menor tiempo se produjo mayor rendimiento de brea oxidada. Una tendencia de la Figura 4 es que la diferencia en el rendimiento entre ambas breas oxidadas se incrementa con el tiempo, a dos horas la diferencia es de 15.3% y a cinco horas es de 38.1%. Sin embargo los rendimientos de breas oxidadas obtenidos no implican que exista una

mayor o menor producción de mesofase, lo que no permitió sacar conclusiones todavía de cuál era el mejor tiempo de reacción.

Lo mostrado en la Figura 4 es una caracterización de los componentes que contienen ambas breas ya que las curvas muestran que el precipitado tiene más componentes pesados que el asfalto.

3.2 EFECTO DE LA OXIDACIÓN EN LA SOLUBILIDAD DE LAS BREAS

La caracterización de las breas tratadas se muestra en la Tabla 3, donde se muestran con la cantidad de materia insoluble en tolueno e insoluble en THF, tomando como cantidad de brea oxidada inicial 10 g en cada una de las corridas.

Tabla 3. Caracterización de la brea tratada.

Brea	Temperatura [°C]	Tiempo de oxidación [h]	IT [%]	ITHF [%]
Asfalto	350	2	19.6	4.3
		3	53.6	43.5
		5	93.0	90.1
Precipitado	350	2	4.0	2.4
		3	46.4	26.3
		5	49.5	38.4

El tolueno es un solvente con gran capacidad para solubilizar los asfaltenos y demás componentes más ligeros que estos, tales como los aceites o componentes saturados, y los compuestos aromáticos de naftaleno [9], dejando en la parte insoluble los asfaltenos más pesados, los preasfaltenos y el residuo.

El THF es un solvente con un poder de solubilidad más alto que el tolueno, ya que puede solubilizar la mayoría de componentes presentes en las breas dejando en la fracción insoluble tan solo el residuo y algunos pocos preasfaltenos.

La Tabla 3 muestra un comportamiento acorde, respecto a los porcentajes de insolubles obtenidos, ya que en cada una de las seis corridas el porcentaje de insolubles en THF fue menor que en tolueno, indicando que el THF tiene mayor poder de solubilidad. La prueba de Asfalto a 5 horas (A5h) tiene los porcentajes más altos de insolubilidad, lo cual indica que es una breas oxidada rica en preasfaltenos y residuos, sin embargo la diferencia entre IT y ITHF fue de tan solo 2.9% indicando que la mayoría de material podría ser residuo y muy poco porcentaje es material preasfalténico.

Por otra parte, comparando el comportamiento de insolubilidad de ambas breas, se observa que en general, el precipitado oxidado muestra menor cantidad de insolubles en todas las corridas, comparando con los mismos tiempos de reacción para el asfalto. Es probable que este comportamiento pueda deberse a que la cantidad de asfaltenos presentes en el precipitado es mayor que en el asfalto y a que la cantidad de preasfaltenos sea mayor en este último.

La prueba con precipitado a 2 horas de oxidación (P2h) mostró los porcentajes más bajos de insolubilidad de todas las corridas, indicando que la reacción no tuvo gran incidencia y se mantuvieron presentes los componentes de bajo y mediano peso molecular.

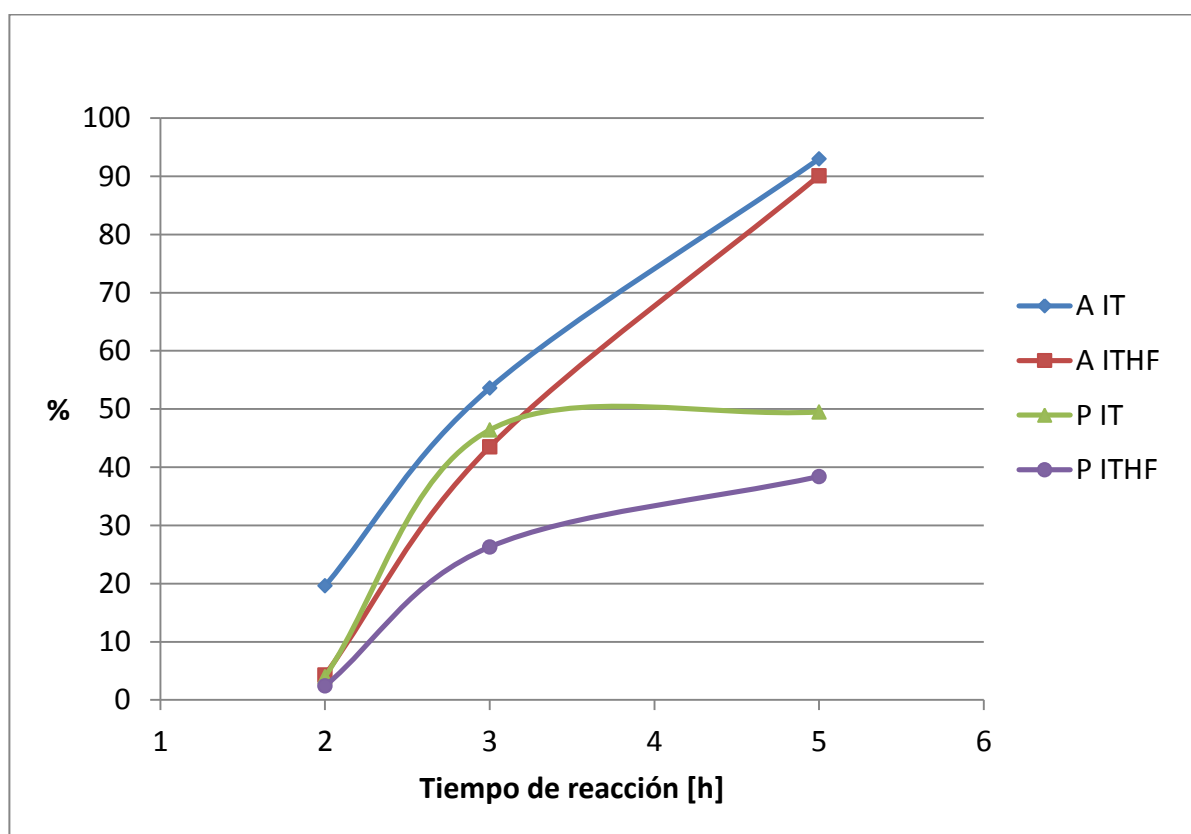
La corrida P3h mostró las condiciones de mayor diferencia entre los IT e ITHF con 20.1 % indicando gran presencia de preasfaltenos en el precipitado tratado, los

cuales tienen altos porcentajes de componentes de elevado peso molecular y alto grado de aromaticidad.

La condición más favorable de reacción para la insolubilidad de las breas tratadas fue de un tiempo de reacción de 3 horas, ya que a esta condición se presenta un alto grado de insolubilidad, que es lo deseado, y una diferencia apreciable entre los insolubles en tolueno y los insolubles en THF, lo que asegura la presencia de preasfaltenos en la brea tratada.

El efecto de la reacción de oxidación sobre las breas se puede apreciar en la Figura 5, donde se muestra la tendencia de la insolubilidad de ambas breas tratadas a los diferentes tiempos de oxidación.

Figura 5. Curvas de insolubilidad de las breas



Tal como se observa en la Figura 5, el asfalto y el precipitado oxidados tienen tendencias diferentes de solubilidad, ya que el comportamiento del asfalto tratado es casi lineal y el precipitado tratado tiende a una curva que forma una asíntota en el rango de 40-50% de insolubles después de la tercera hora de reacción. Esta diferencia se debe a la naturaleza de cada una de las breas.

Las curvas de insolubilidad del asfalto oxidado, tanto la de IT como la de ITHF muestran una misma tendencia lineal con el tiempo de reacción. Sin embargo, existe una diferencia muy pequeña entre ellas, lo cual es perjudicial ya que no se asegura una cantidad considerable de preasfaltenos en la brea oxidada a polimerizar.

Las curvas de insolubilidad del precipitado tratado, IT e ITHF, tienen ambas la misma forma, pero con un rango amplio de diferencia, sobre todo en la zona de tiempo de reacción de 3 horas. Esto indica buena cantidad de preasfaltenos en el precipitado oxidado.

En la producción de mesofase la materia que se polimeriza corresponde a la parte insoluble en tolueno de la brea de petróleo oxidada. Esto implica que el material tiene componentes muy pesados, como el residuo y preasfaltenos, y muy pocos asfaltenos.

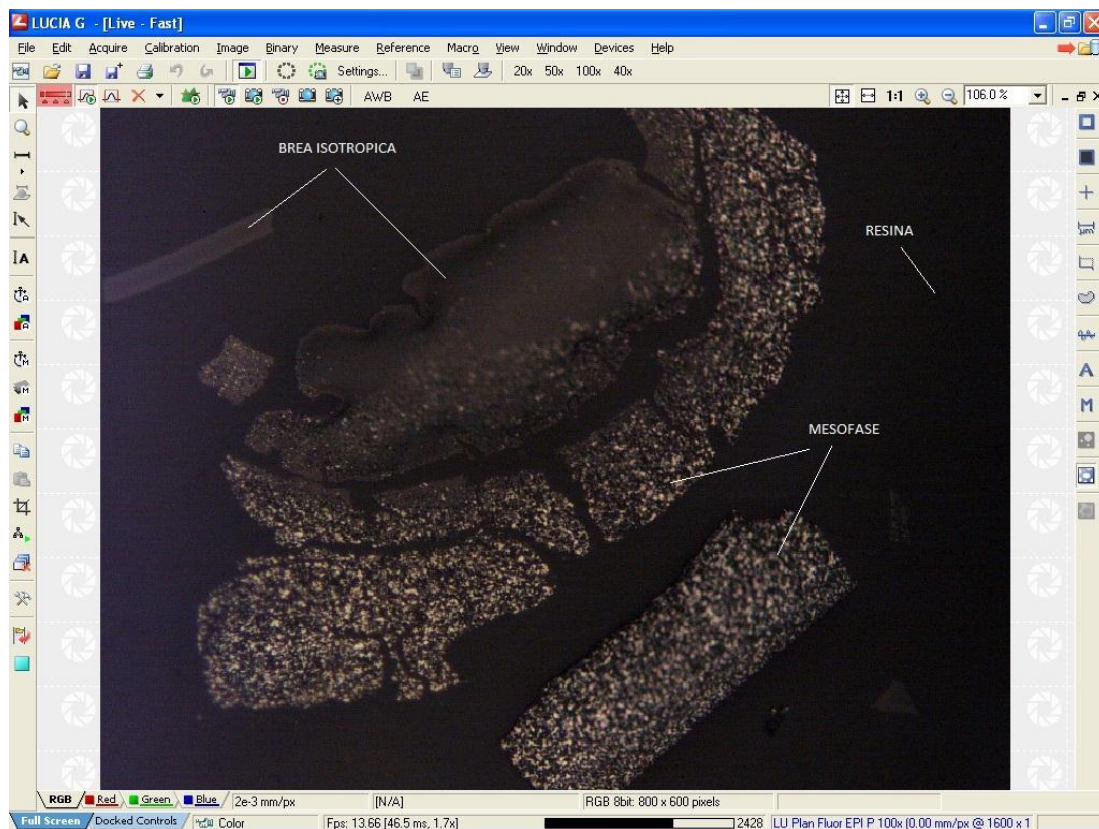
Las corridas de insolubilidad en THF se realizaron con el fin de caracterizar las breas oxidadas y tener una aproximación de la cantidad de preasfaltenos y residuos en ellas.

3.3 EFECTO DE LA OXIDACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE MESOFASE

La producción de mesofase se realizó durante la polimerización, la cual se trabajó bajo las mismas condiciones para todas las corridas. Las diferencias en la producción de mesofase se deben a los diferentes tiempos de reacción de oxidación que se operó y a la naturaleza de cada brea.

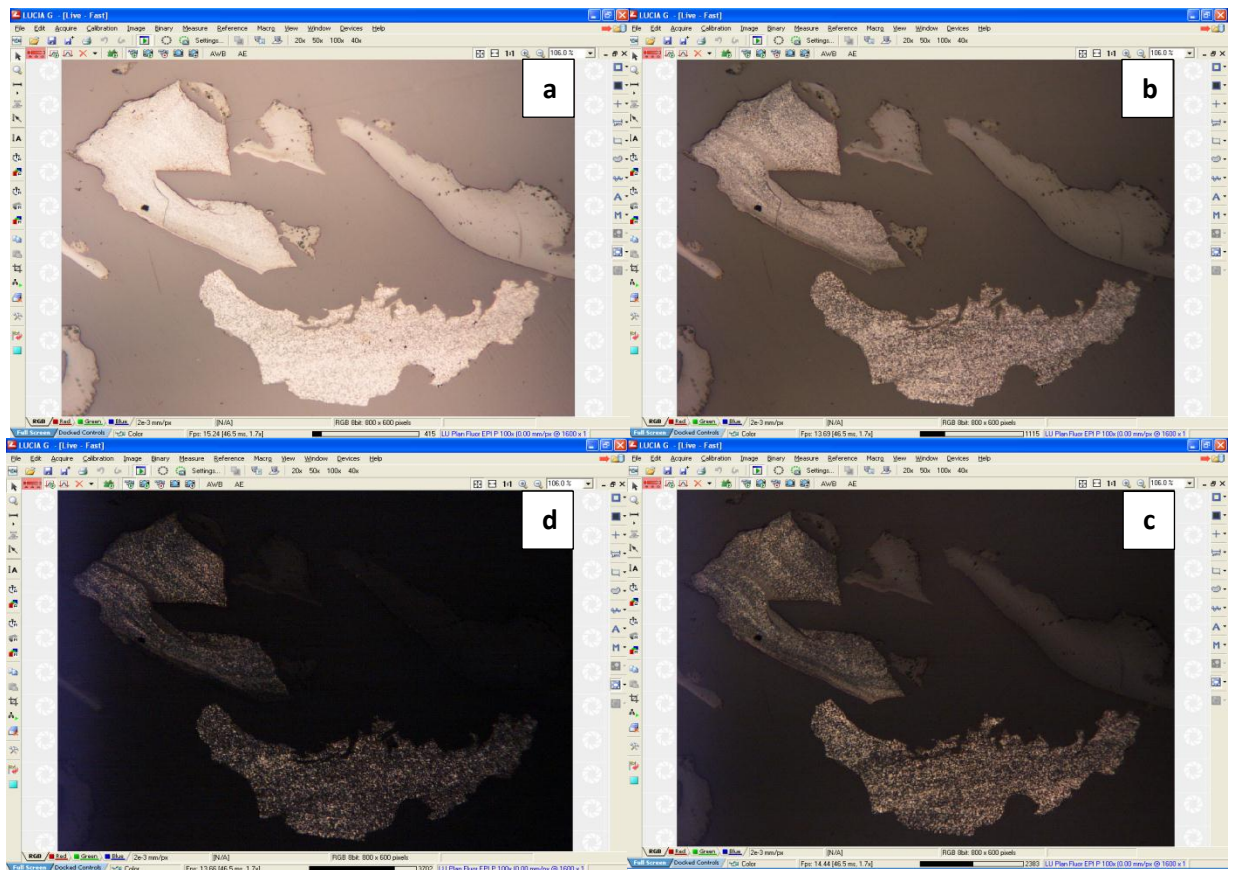
La identificación de la mesofase en las breas polimerizadas se llevó a cabo en el microscopio utilizando un polarizador de luz. La brea isotrópica no presenta ningún cambio al polarizar la luz y por otro lado la brea anisotrópica (mesofase) muestra diferentes comportamientos al reflejar la luz desde diferentes ángulos de polarización. En la Figura 6 se observan partículas de mesofase (color blanco amarilloso), breas isotrópicas la cual no mostro cambio de color y resina (color oscuro)

Figura 6. Identificación de la mesofase



La mesofase es visible en cierta dirección de incidencia de la luz, por esto para la caracterización de cada brea se gira el polarizador del microscopio de tal modo que se pueda observar todo el efecto de la dirección de la luz y de esta forma identificar la brea de mesofase de la brea isotrópica.

Figura 7. Efecto de la polarización de la luz.



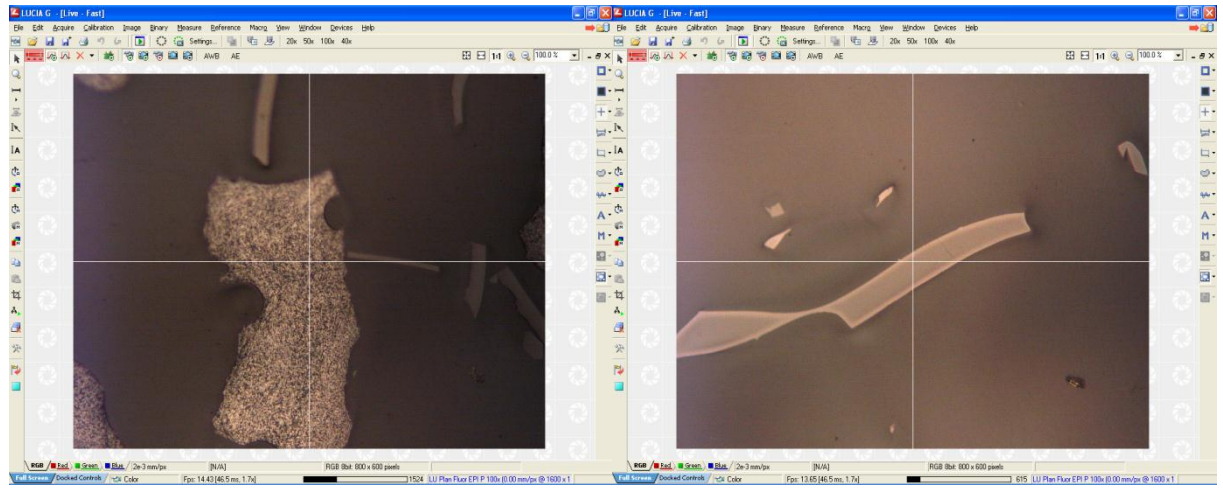
En la Figura 7 se puede observar el efecto del ángulo de polarización sobre la reflexión de la luz sobre las partículas. En la Figura 7a todas las partículas muestran igual comportamiento debido a que las placas de polarización están

totalmente abiertas (mayor ángulo de incidencia). Al rotarse el polarizador (menor ángulo de incidencia o placas parcialmente abiertas) se observaron cambios en la reflexión de la luz tal como se observa en las Figuras 7b a 7d, donde se muestra que algunas partículas brillan, que corresponden a mesofase formada.

En las Figuras 7b a 7d se observa que, a pesar de haberse producido mesofase, no tienen forma de esferas. Posiblemente las partículas de las breas de asfalto y de precipitado sometidas al proceso de oxidación y polimerización, tuvieron una formación de esferas, las cuales coalescieron rápidamente.

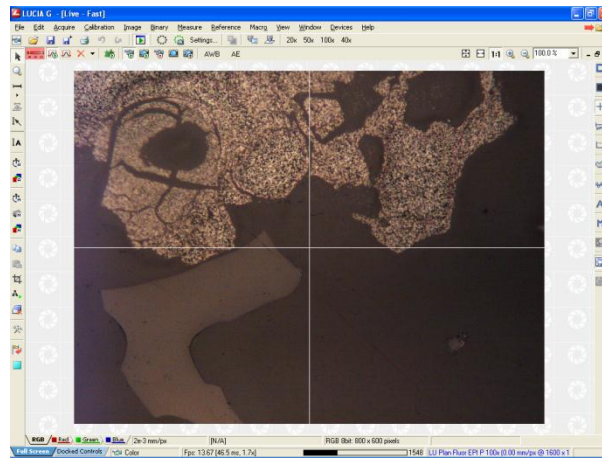
El conteo de la mesofase se realizó tomando solamente puntos efectivos, es decir puntos donde la intersección de los dos ejes (punto central) señalara mesofase o brea isotrópica. Si el punto caía en resina no se tenía en cuenta para el conteo. La Figura 8 muestra ejemplos de los puntos en un conteo; Las figuras 8a, 8b y 8c corresponden a puntos de mesofase, de brea isotrópica y de resina, respectivamente.

Figura 8. Puntos del conteo



(a) Punto en mesofase

(b) Punto en brea isotrópica



(c) Punto en resina

Para destacar, tal como se observa en la Figura 8b, como algunas partículas isotrópicas no producen mesofase, sin embargo son oxidadas parcialmente al borde exterior de la partícula. Esto podría darse dado que existe alguna resistencia a la difusión de O_2 hacia el interior de la partícula.

La Tabla 4 muestra los porcentajes (% v/v) de mesofase obtenidos para las dos breas oxidadas a diferentes tiempos de reacción y a la misma temperatura, y polimerizadas

Tabla 4. Porcentaje de mesofase obtenida

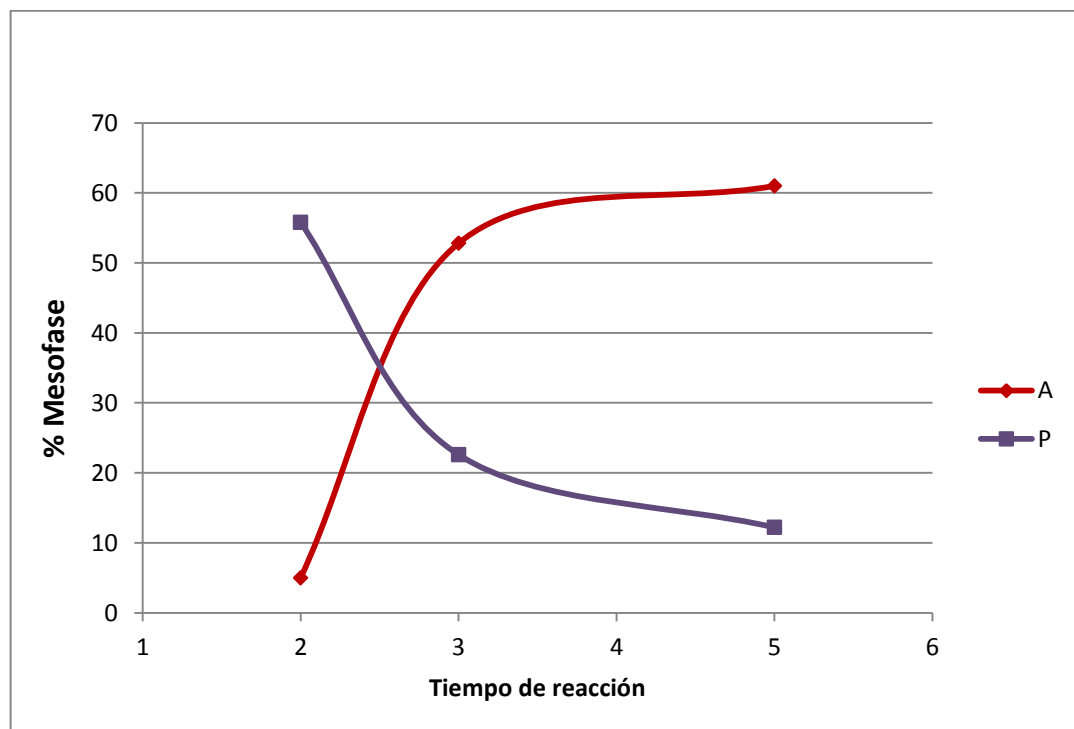
Brea	Tiempo de oxidación [h]	Mesofase [% v/v]
Asfalto	2	5.0
	3	52.8
	5	61.0
Precipitado	2	55.8
	3	22.6
	5	12.2

Las breas presentan comportamientos totalmente diferentes. El asfalto tiene su mayor producción de mesofase, 61%, al mayor tiempo de reacción, 5 horas, siendo este resultado el más alto de todas las pruebas realizadas, pero también tiene el porcentaje más bajo de producción de mesofase que es de 5% a 2 horas de reacción.

El precipitado de crudo tiene la mayor producción de mesofase en la reacción de dos horas la cual es de 55.8%. En los resultados se puede observar que al aumentar el tiempo de reacción la producción de mesofase disminuye. Se observa este efecto en la reacción de 5 horas, ya que la conversión de mesofase tan solo fue de 12.2%.

El comportamiento y la tendencia de cada brea de petróleo a la producción de mesofase se presentan en la Figura 9, donde se muestran las curvas de producción de mesofase.

Figura 9. Curvas de producción de mesofase



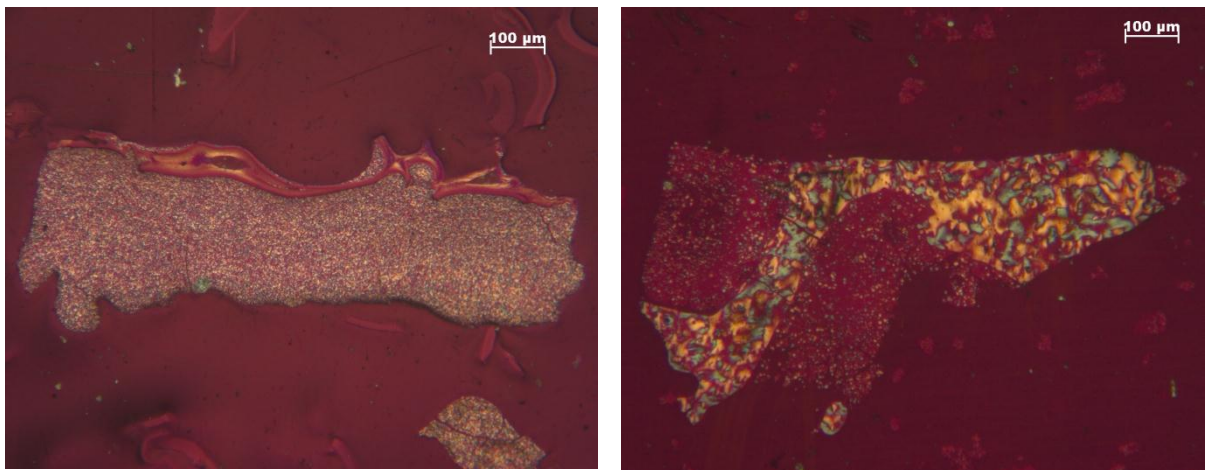
Se puede visualizar de las curvas de producción un comportamiento contrario entre la brea de asfalto y la brea de precipitado, debido a que al aumentar el tiempo de reacción favorece la producción de mesofase en el asfalto (A), pero desfavorece para el precipitado del crudo (P). Estos comportamientos se deben a la composición química de cada brea, ya que como se mostró con las pruebas de IT e ITHF, existe una diferencia de concentración de los componentes asfaltenicos, preasfaltenicos y residuo entre las breas usadas.

Se puede observar un cambio considerable de producción de mesofase en las corridas entre 2 y 3 horas de reacción en ambas breas. Sin embargo, después de 3 horas de reacción, la producción de mesofase tiende a ser constante.

En la Figura 9 el asfalto muestra altas cantidades de mesofase producida usando altos tiempos de oxidación (mayor a 3 horas de reacción) lo cual podría deberse a la cantidad de preasfaltenos y residuo presentes en esa brea, que para este material favorece a la producción de mesofase; mientras que el precipitado presenta altas cantidades de mesofase a bajos tiempos de oxidación (2 horas). Lo anterior puede deberse a que en este tipo de breas de precipitado, la cantidad de asfaltenos favorece a la producción de mesofase.

Para asegurar la presencia de mesofase en las muestras polimerizadas, se analizaron varias probetas en un microscopio con luz polarizada equipado con una placa retardadora de $1/4 \lambda$ de onda, con el objetivo de mostrar las imágenes a color, del laboratorio de petrografía de la Universidad de Penn State (EE.UU). Las fotografías de mesofase se muestran en la figura 10.

Figura 10. Fotografías de mesofase con placa retardadora de $1/4 \lambda$ de onda



Donde los colores amarillos y verdes corresponden a mesofase.

4. CONCLUSIONES

- Se obtuvo mesofase de carbono a partir de dos diferentes breas de petróleo colombiano. El asfalto presentó un contenido de mesofase hasta 61% y el precipitado de crudo con Apiasol con un contenido de mesofase hasta 55.8%.
- Las dos breas presentan comportamientos diferentes hacia la conversión de mesofase. Al asfalto le favorecen tiempos de oxidación mayores a 3 horas, y al precipitado le favorecen los tiempos de oxidación más cortos, cercanos a las 2 horas. Esto debido a la naturaleza química de cada brea.
- La prueba de asfalto a 5 horas de reacción mostró los valores más altos de insolubilidad en tolueno (93%) y contenido de mesofase (61%), indicando que a esta brea le favorece la cantidad de preasfaltenos y residuo presentes para la conversión de mesofase.
- La prueba de precipitado a 2 horas mostró valores bajos de insolubilidad en tolueno (4%) pero con alto contenido de mesofase (55.8%), indicando que a esta brea le favorece la cantidad de asfaltenos y preasfaltenos presentes hacia la conversión de mesofase.
- La producción de mesofase presente en la brea de asfalto se incrementa con el tiempo de oxidación, mientras que la producción de mesofase del precipitado tiene un comportamiento contrario.
- La brea de mesofase producida no tiene características de esferas, esto puede deberse a la naturaleza de la brea o a las condiciones de operación. Los valores de insolubles en THF y temperaturas de ablandamiento son altos pero se encuentran en los rangos de operatividad de las fibras de carbono.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas en la reacción de oxidación con porcentajes diferentes de oxígeno entre 5% - 20% con el fin de evaluar el efecto del porcentaje de oxígeno sobre la conversión y características de la mesofase.
- Efectuar pruebas de obtención de insolubles en tolueno disminuyendo la relación solvente/brea entre 4 a 10 mL/g con el objetivo de evaluar el comportamiento de la mesofase y reducir costos de operación.
- Efectuar pruebas de polimerización con tiempos entre 10 a 20 horas sin previamente someter las breas a un proceso de oxidación.
- Realizar un diseño experimental tomando como variables el tiempo de oxidación, la cantidad de oxígeno presente de la reacción, la relación en la extracción solvente/brea y la temperatura de polimerización con el fin de encontrar cual es la variable que más afecta sobre la producción de mesofase.
- Caracterizar los componentes químicos existentes (alifáticos, aromáticos, asfálténicos) en la brea insoluble en tolueno usando técnicas como NMR y análisis elemental.
- Diseñar y montar un equipo para realizar y evaluar la calidad de las fibras de carbono obtenidas de las breas de mesofase.
- Realizar un estudio técnico-económico-ambiental para evaluar la factibilidad del escalamiento a nivel de planta piloto del proceso.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Mora, et al. Mesophase development in petroleum and coal-tar pitches and their blends. 2003
- [2] Cabrera, Edna R. et al. Conversión de fondos de vacío de petróleo a Semi-coque. Universidad de Antioquia.
- [3] E. Mora, et al. A novel method to obtain a petroleum-derived mesophase pitch suitable as carbon fiber precursor. 2002
- [4] Pierson, Hugh. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Noyes Publication.
- [5] Bolaños Gustavo. Production of mesophase pitch by supercritical fluid extraction: a study of the region of liquid-liquid equilibrium. 1995.
- [6] Mustafa Z. OZEL. Production of Mesophase Pitch from Coal Tar and Petroleum Pitches using Supercritical Fluid Extraction. 2001
- [7] Diefendorf, Russell J. et al. Forming optically anisotropic pitches. US Patent 4,208,267. 1980.
- [8] Srivastava Manoj. et al. Influence of oxidative and non-oxidative conditions on petroleum pitch properties. Indian Institute of Petroleum. 2008.
- [9] Romine, Hugh E. Ta-Wei Fu. Process for the production of mesophase. US Patent 4,892,642. 1989.

APENDICE A

APIASOL						
Piano resumido	Parafinas		% Peso	% Vol	Destilación Simulada	
		n-C5	31,016	31,560	% Vol	°C
		n-C6	5,288	5,110	PIE	0,7
		n-C7	0,461	0,429	10	24,8
		Total	37,731	38,162	20	26,1
	Iso-parafinas	i-C5	41,139	42,310	30	27,7
		i-C6	12,679	12,298	40	29,1
		i-C7	1,335	1,245	50	34,9
		Total	55,395	56,100	60	35,9
	Aromaticos	α-C6	0,290	0,210	70	37,0
		α-C7	0,160	0,117	80	60,0
		Total	0,455	0,331	90	69,1
	Naftenos	N-C5	1,304	1,114	PFE	110,3
		N-C6	3,632	3,049		
		N-C7	1,311	1,100	°API	88,4
		Total	6,379	5,372	ρ (15°C)	0,6434

Fuente: Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo de Castilla. CT&F año/vol. 2, numero 005. Instituto Colombiano de Petróleo. (ICP)

APENDICE B



Figura B1: Sistema de extracción

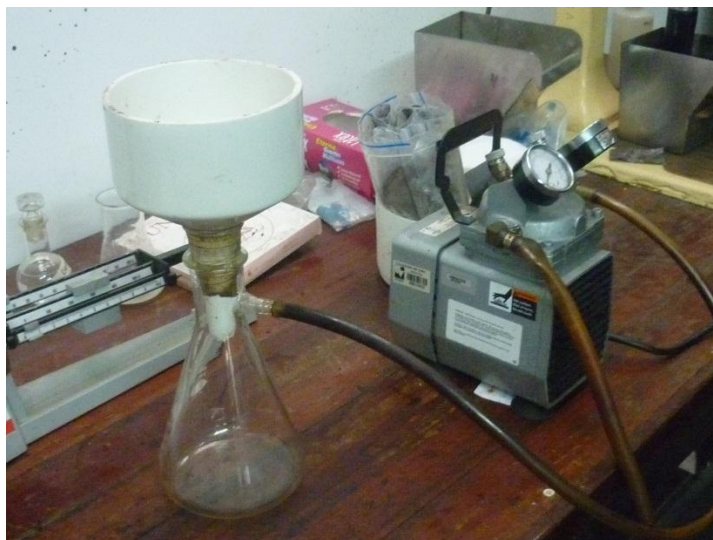


Figura B2: Sistema de filtración



Figura B3: Estufa de secado



Figura B4: Mufia



Figura B5: Pulidora



Figura B6: Microscopio