

Influencia de las Condiciones de Molienda Mecánica en Diferentes tipos de Coques de Petróleo

S. GUZMÁN*, M.E. RABANAL*, F. VELASCO*, J.M. TORRALBA* Y J.M. JIMÉNEZ**

*Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III. Avda. Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, Spain.

** Centro Tecnológico Repsol, Crta. N-V, km 18, 28931-Móstoles, Madrid, Spain.

En este trabajo se presentan los resultados del proceso de molienda mecánica de alta energía de distintos coques (un coque de recarburación, otro regular y otro combustible) con contenido variable de azufre desde 0.23, 0.71 y 6.03% en peso procedentes del refinado del petróleo, respectivamente. La influencia de parámetros experimentales de molienda, como velocidad y tiempo, se ha estudiado utilizando dos molinos planetarios de alta energía, con diferente velocidad, 400 y 600 r.p.m. Las muestras molidas han sido caracterizadas tanto morfológicamente como estructuralmente por diferentes técnicas experimentales. El tamaño medio de partícula ha sido de 50 μm después de 16 h a 400 r.p.m. En el caso de la molienda a más alta velocidad, se alcanzan dichos tamaños de partícula después de 8 h. Paralelamente, se ha determinado la superficie específica de los coques molidos con el tiempo de molienda, viéndose que este factor solo influye en el coque de recarburación. El comportamiento térmico muestra que el coque de recarburación presenta una temperatura de inicio (onset) de descomposición menor que el resto de los coques y además ésta decrece con el tiempo de molienda. Se ha medido el contenido en oxígeno y nitrógeno observándose un comportamiento diferente según el coque estudiado, observándose un aumento del contenido de oxígeno con el tiempo de molienda en el coque de recarburación y el coque regular.

Palabras clave: Coque, Grafito, Molienda Mecánica de Alta Energía, Distribución de Tamaño de Partícula.

Influence of the Conditions of Mechanical Grinding in Different Types of Petroleum Cokes.

In this work, several results concerning mechanical grinding of cokes (recarburation, regular and combustible ones), obtained from refine processes of petroleum, are presented. A wide spectrum of sulphur content has been used, i.e from 0.23, 0.71 and 6 % (wt), respectively.

The influence of several parameters, such as, speed and time have been studied. High energy planetary mills have been used; working in the range of 400 to 600 r.p.m. Different techniques have been used for the structural and morphological characterisation. Particle size distribution measurements have been performed by means of a Laser-particle sizer. The average particle size found with this method has been 50 μm , after 16 hours of milling with a speed of 400 r.p.m. If grinding process is performed with a higher speed, this average particle size is achieved after only 8 hours of milling.

Simultaneously, the specific surface of all milled cokes has been quantified with the milling time, seeing that this factor influences in the recarburation coke. The thermal behavior shows that the recarburation coke begins its decomposition (onset) at decreasing temperatures with milling time. Oxygen and nitrogen have been measured, being their contents different for each coke, an increase of the content of oxygen with the milling time was observed in recarburation and regular cokes.

Keywords: Coke, Graphite, High Energy Mechanical Grinding, Particle Size Distribution..

1. INTRODUCCIÓN

La molienda mecánica es una tecnología utilizada desde hace muchos años que intenta mejorar el afino y la homogeneización de los distintos productos de partida. Los procesos de molienda se basan en energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, las cuales, normalmente requieren elevadas temperaturas. Del proceso de molienda mecánica se obtienen unos polvos ultrafinos con distribuciones de tamaño de partícula anchas, que van desde la micra hasta el nanómetro (1).

Como consecuencia de la molienda mecánica (2), se producen continuos impactos de alta energía debido a la presencia de bolas o cuerpos moleadores implicados en la adhesión y la unión de las distintas partículas de polvos y además, se producen también fracturas, donde las partículas de los polvos se muelen obteniéndose partículas más pequeñas. Con la ventaja de que estos fenómenos se producen en un solo choque (3,4).

Los choques entre las partículas pueden ser bola-polvo-bola o bola-polvo-pared interior de la vasija, modificando el choque la morfología de los polvos. Las partículas cuando se aplastan producen nuevas partículas constituidas por la combinación de los materiales de partida. Los constituyentes más frágiles tienden a unirse con los más dúctiles y la soldadura en frío lleva consigo una deformación plástica y la aglomeración de las partículas, mientras que con la fractura se consigue disminuir el tamaño de partícula. Estos dos efectos combinados, consigue un refinamiento y una homogeneización de los constituyentes. Normalmente, hay una etapa del proceso en la que se produce un equilibrio entre los dos fenómenos anteriormente citados, obteniéndose materiales con una microestructura muy homogénea (5).

El polvo final se contamina en muchas ocasiones, debido a los útiles de molienda como es la vasija o las bolas. En la mayoría de los casos, se emplean vasijas y bolas de acero

inoxidable, con lo que las contaminaciones de hierro y cromo son muy habituales (6,7). La contaminación depende en gran medida de las características de los materiales empleados: son determinantes las propiedades mecánicas y sobre todo la afinidad química entre las materias primas y aleaciones obtenidas. Cuando existe una afinidad química, se debe trabajar con útiles de molienda de materiales inertes (8).

La evolución del tamaño de partícula y la superficie específica ha sido estudiada en otros trabajos (9). Se ha encontrado que el tamaño de partícula del coque va disminuyendo según aumenta el tiempo de molienda. Por otro lado, la superficie específica (10) de los coques aumenta con el tiempo de molienda.

El objetivo de la molienda de los coques procedentes del refinado es la obtención de un material con distintas posibilidades de aplicación en la industria, tales como aditivo en el empleo de aceros sinterizados (11), fabricación de baterías de ión litio (12,13) o materiales compuestos cobre-carbono. Por otro lado, el coque de petróleo ha sido usado como agente reductor en procesos de reducción carbotérmica para producir polvo de carburo de boro (14). En la actualidad, también los materiales carbonosos son usados en componentes enfrentados directamente con el plasma para aplicaciones en reactores (15).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las materias primas (Coques: C1.5-Coque de Recarburación; C3.5- Coque Regular; y C4.9-Coque Combustible) han sido suministradas por la empresa REPSOL-YPF, cuya composición química se muestra en la tabla I. Los coques de partida presentan un aspecto inicial en forma de piedras, con una distribución de tamaño muy irregular y con un notable grado de humedad. Para hacer más fácil su manejo, dichas materias primas fueron trituradas y tamizadas por debajo de 800 µm. Por último, el polvo obtenido con un tamaño de partícula inferior a 800 µm, se secó en una estufa de aire a 110 °C durante media hora.

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS COQUES DE PETRÓLEO. TODOS LOS PORCENTAJES ESTÁN EVALUADOS EN BASE SECA.

Composición	Coque recarburación C1.5	Coque regular C3.5	Coque combustible C4.9
C (%)	95,2	91,6	87,13
H (%)	3,73	4,36	4,46
N (%)	0,15	1,96	1,63
S (%)	0,23	0,71	6,03
O (%)	0,68	1,37	0,75
Volátiles (benceno, tolueno) (%)	6,9	12,3	15,4

Una vez secos los derivados carbonosos de diferente composición, se llevó a cabo el proceso de molienda de alta energía en aire empleando dos molinos planetarios Frisch evaluando la influencia de la velocidad (400 y 600 r.p.m.). Para ello, se utilizó un molino planetario de una sola vasija

a una velocidad de 600 r.p.m., y por otro lado se utilizó un molino planetario de dos vasijas a una velocidad de 400 r.p.m., utilizando una atmósfera de aire durante la molienda (7). Los tiempos de molienda evaluados han sido los siguientes: 1, 2, 4, 8, 16, 32 y 48h. El material de los útiles de molienda fue acero inoxidable y la relación masa-bolas se mantuvo constante a 1:10. El diámetro de las bolas fue 10 mm. La apertura de las vasijas, una vez finalizado el proceso de molienda, fue efectuada bajo nitrógeno líquido para evitar reacciones de combustión dada la elevada energía de activación de los coques molidos. Del proceso de molienda se obtuvieron 42 muestras diferentes, correspondientes a los tres coques iniciales de partida, dos velocidades de molienda y siete tiempos de molienda.

La morfología de los coques iniciales y de todos los coques molidos a 400 r.p.m. y a 600 r.p.m. y a diferentes tiempos de molienda (1, 2, 4, 8, 16, 32 y 48h) fue estudiada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) Phillips XL-30 utilizando el detector de electrones secundarios (SE).

Se ha determinado la distribución del tamaño de partícula de cada uno de los tres tipos de coques molidos a diferentes tiempos empleando para ello un analizador de partículas láser en vía húmeda, Analysette 22 Fritsch. Todas las medidas se realizaron dispersando el polvo en un agente dispersante (Igepal CA 630) al 0,1% para evitar fenómenos de aglomeración. Se realizaron tres medidas de cada polvo, determinando el valor medio y su desviación estándar. Los parámetros estudiados fueron D10, D25, D50, D75 y D90. Por ejemplo, D10 indica el tamaño de partícula tal que el 10% de las partículas de la muestra tienen un tamaño inferior al indicado por dicho parámetro.

Por otro lado, se midió el contenido de oxígeno y nitrógeno de todos los polvos molidos utilizando un equipo LECO TC 500 de Oxígeno/Nitrógeno con la finalidad de observar si se producen cambios durante la molienda, debido a que al aumentar el tiempo de molienda, aumenta la energía de activación de las partículas y podrían verse oxidadas con el medio.

Asimismo, se realizaron análisis termogravimétricos en un equipo Perkin Elmer Pyris 1 TGA de los polvos de coque molidos y se estudió la influencia del tiempo de molienda evaluando las pérdidas de peso con la temperatura. La masa inicial de las muestras fue siempre aproximadamente 10 mg. El intervalo de temperatura en el que se realizaron los experimentos fue de 50 °C a 900 °C, a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de aire seco.

Por último, se determinó el área específica (m²/g) de los coques molidos en función del tiempo de molienda y de la velocidad. Estas medidas han sido realizadas en el Centro Tecnológico Repsol-YPF, empleando CO como gas y el cálculo fue realizado aplicando el Método de Dubinin.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1, 2 y 3 muestran la evolución de la morfología utilizando el detector de electrones secundarios (SE) en función del tiempo de molienda para los tres coques molidos. Para tiempos de molienda inferiores a 2 h, el coque de recarburación C1.5 presenta partículas globulares y redondeadas (figura 1a) y a medida que se aumenta el tiempo de molienda (figura 1b) las partículas se van alargando y se hace evidente el efecto de la aglomeración, efecto que es más acusado después de

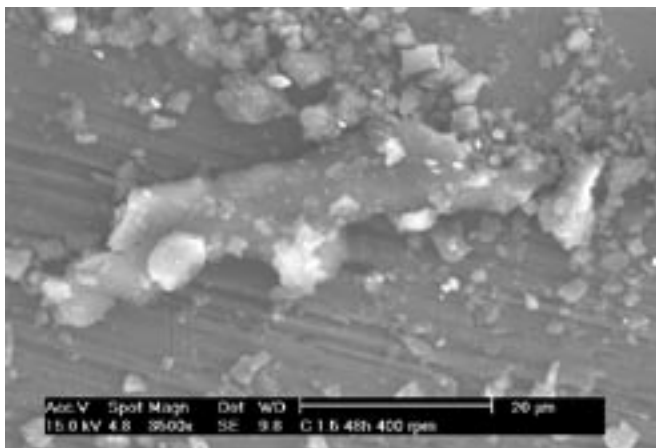
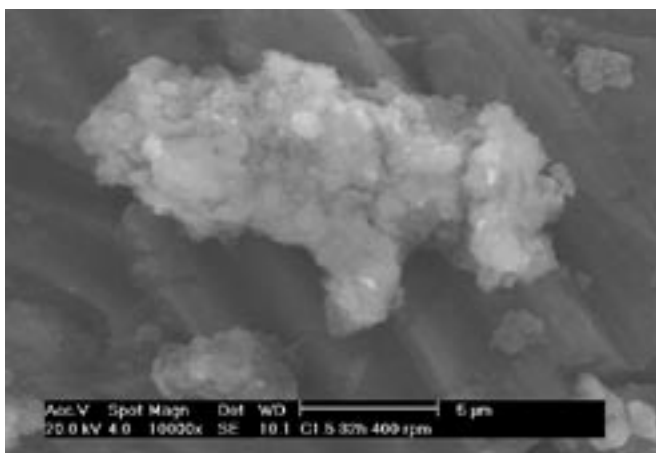
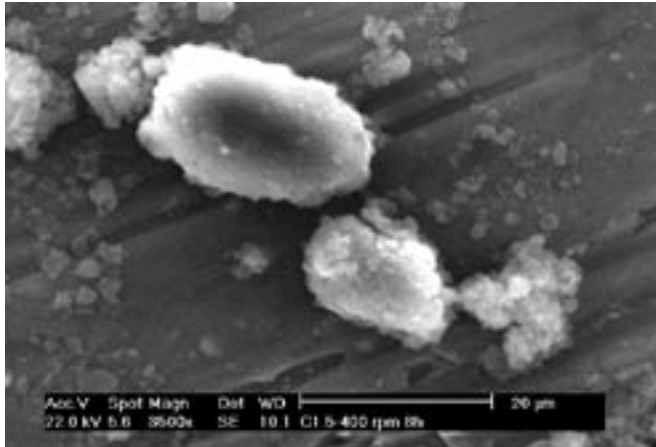


Fig. 1- Micrografía del coque de recarburación C1.5 molido a 400 r.p.m. durante 2 horas (a), 32 horas (b) y 48 horas (c).

32 h. Cabe destacar que a tiempos de molienda muy altos, como 48 h (figura 1c), las partículas son especialmente alargadas y planas, consecuencia de la ductilidad del coque de recarburación C1.5.

En la figura 2 se muestra la evolución de la morfología del coque molido regular C3.5 con el tiempo de molienda, observándose la presencia de partículas globulares e irregulares (figura 2a). En la figura 2b se puede observar la existencia de aglomerados que es más evidente a partir de tiempos de

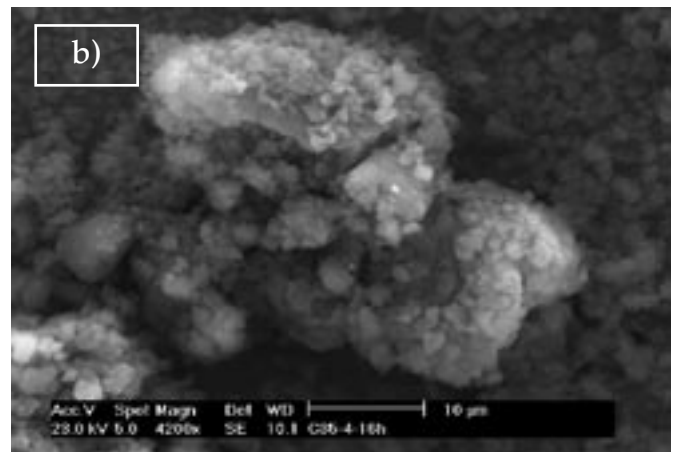
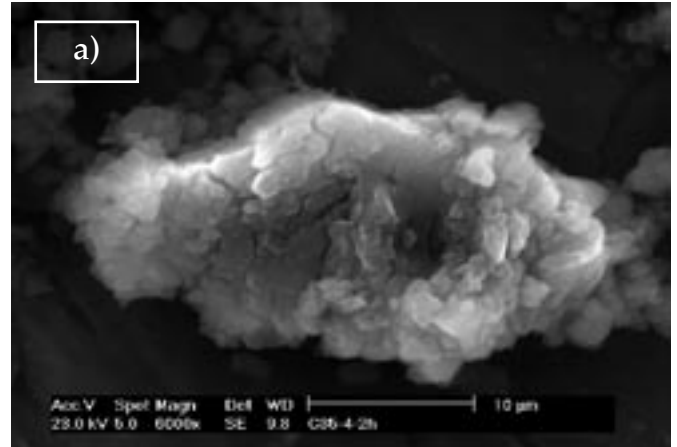


Fig. 2- Micrografía del coque regular C3.5 molido a 400 r.p.m. durante 2 horas (a) y 16 horas (b).

molienda altos (más de 16 h) y de manera similar al coque de recarburación C1.5.

En la figura 3, se muestran micrografías de SE correspondientes al coque regular C3.5 molido a 600 r.p.m. durante 2 h. Al aumentar la velocidad de molienda se puede observar la presencia de diferentes geometrías: partículas globulares y angulosas, tal y como se puede apreciar en las figuras 3a y 3b respectivamente. En estas muestras, el tamaño de partícula es muy heterogéneo y presentan geometrías más redondeadas que las muestras molidas en condiciones menos severas, 400 r.p.m. (figura 2b). Es importante destacar como al examinar las partículas a grandes aumentos, es posible identificar y visualizar los planos de fractura debidos al proceso de molienda mecánica (figura 3).

En la figura 4, se muestra la morfología del coque combustible C4.9 molido a 600 r.p.m. y a diferentes tiempos (32 y 48 h). Se observan unas partículas más angulosas y los planos de fractura. En el caso del coque combustible C4.9, no se observa la formación de aglomerados para los mismos tiempos de molienda. El hecho de que se distingan con más claridad los planos, podría indicarnos que el coque combustible C4.9 presenta una menor plasticidad. Básicamente, los fenómenos que se observan son los debidos a las fracturas de las

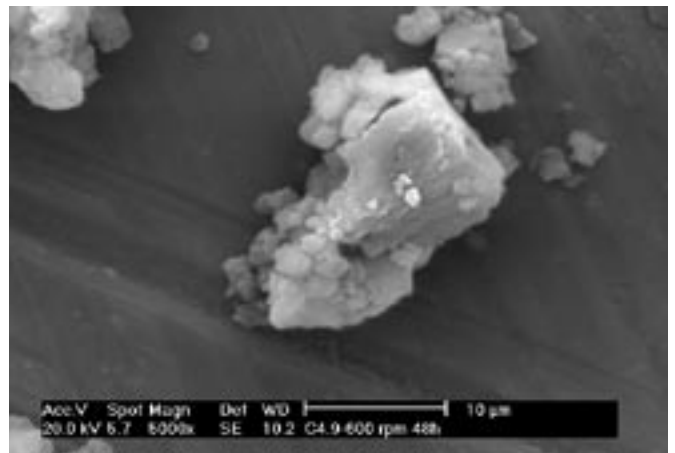
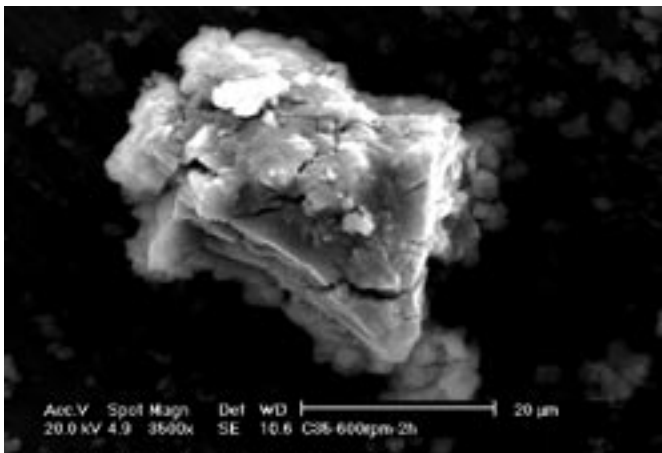
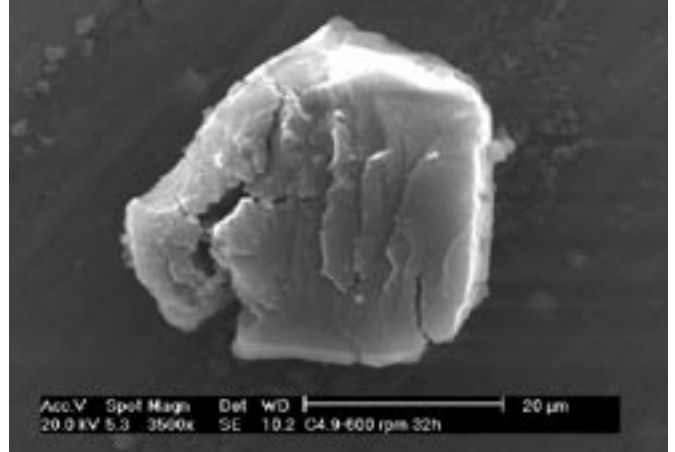
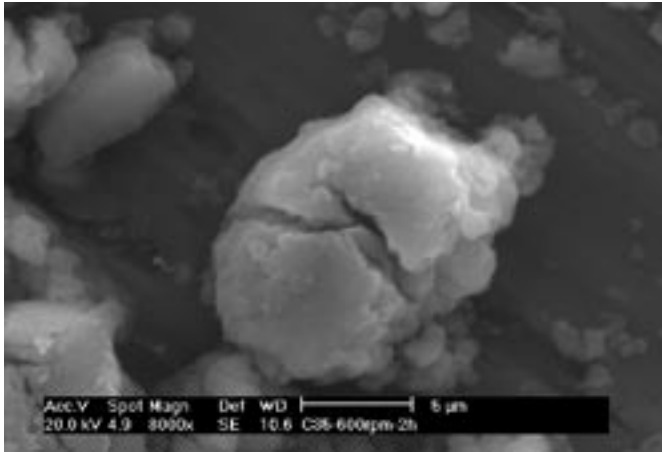


Fig. 3- Micrografía del coque regular C3.5 molido a 600 r.p.m. durante 2 horas.

Fig. 4- Micrografía del coque combustible C4.9 molido a 600 r.p.m. molido durante 32 horas (a) y 48 horas (b).

partículas, fenómeno típico de materiales duros como es el caso de los coques.

La distribución del tamaño de partícula de cada uno de los tres coques molidos, coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9 para todos los tiempos de molienda se muestran en las figuras 5, 6 y 7, respectivamente. El coque de recarburación C1.5 molido a 400 r.p.m. presenta fenómenos de aglomeración a tiempos de molienda altos, a partir de 16 h, como indica D90, que presenta un valor próximo a 100 μm para los tiempos de molienda de 16, 32 y 48 h (figura 5). Lo mismo ocurre para el coque regular C3.5 molido a 400 r.p.m., como muestra la figura 6, en la cual se observan también fenómenos de aglomeración a partir de 16 h, y el valor correspondiente a D90 varía de 90 a 100 μm, según el tiempo de molienda (D90 < 90 μm para 32 h de molienda y D90 < 100 μm para 16 y 48 h). Estos valores están en concordancia con lo observado mediante SEM. Sin embargo, el coque combustible C4.9 molido a 400 r.p.m. no presenta fenómenos de aglomeración, por lo que el valor correspondiente a D90 es menor si se compara con el valor obtenido para los coques de recarburación C1.5 y coque regular C3.5, siendo el valor correspondiente al coque combustible C4.9 molido a 400 r.p.m. inferior a 60 μm en la

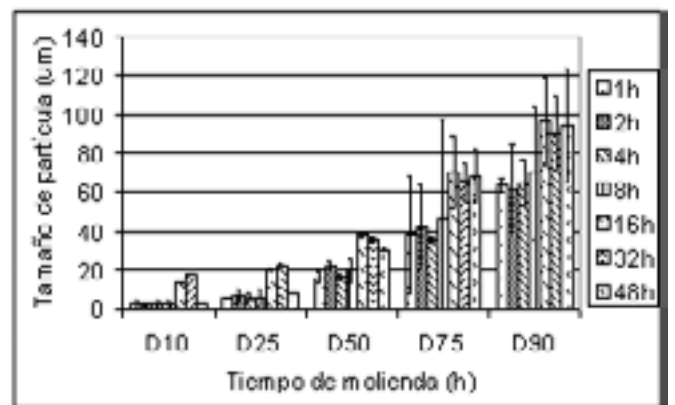


Fig. 5- Distribución de tamaño de partícula del coque de recarburación C1.5 molido a 400 r.p.m. en función del tiempo de molienda.

mayoría de los tiempos de molienda (excepto para 4 horas de molienda), tal y como se había estudiado anteriormente mediante SEM.

En la figura 8, se muestra el aumento del contenido de oxígeno con el tiempo de molienda y la velocidad del molino, 400 y 600 r.p.m. Se observa un aumento en todos

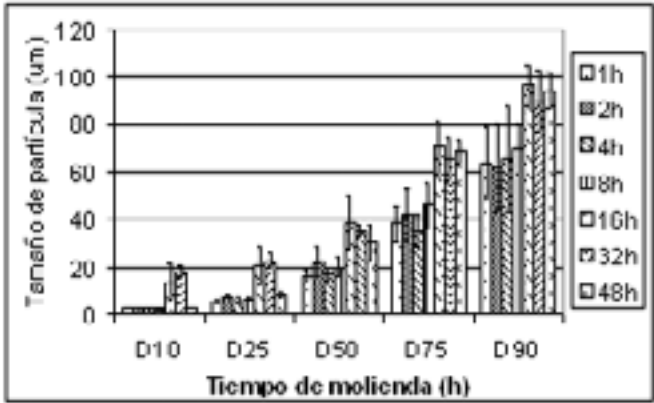


Fig. 6- Distribución de tamaño de partícula del coque regular C3.5 molido a 400 r.p.m. en función del tiempo de molienda.

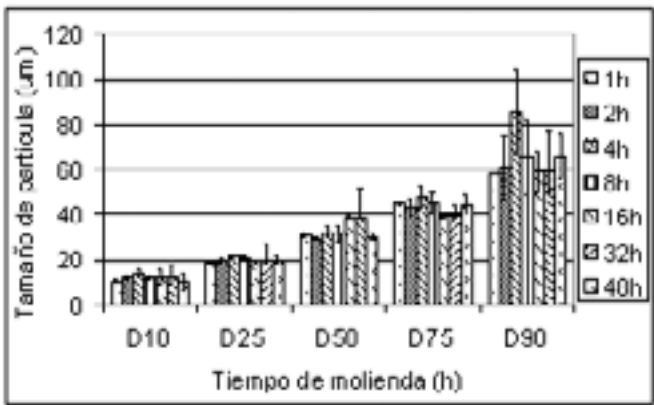


Fig. 7- Distribución de tamaño de partícula del coque combustible C4.9 molido a 400 r.p.m. en función del tiempo de molienda.

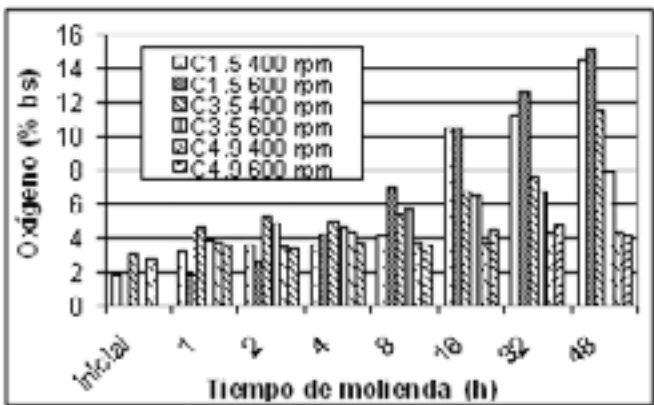


Fig. 8- Contenido de oxígeno en base seca de los coques de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9 molidos a 400 y 600 r.p.m. y diferentes tiempos.

los casos, especialmente en el coque de recarburación C1.5, aumentando aproximadamente siete veces el contenido inicial de oxígeno. Esto es debido a que el coque C1.5 presenta la menor reactividad, y cuando entra en contacto con el oxígeno durante la apertura de la vasija al finalizar la molienda, se producen reacciones químicas de oxidación. Sin embargo, para el caso del coque regular C3.5 y el coque combustible C4.9, se produce un aumento apreciable de oxígeno según aumenta el tiempo de molienda y la velocidad, siendo más

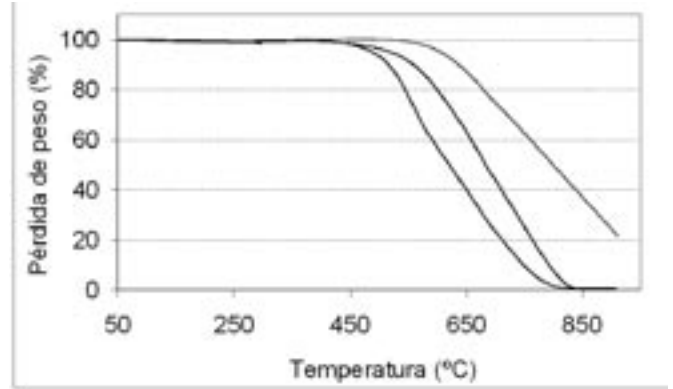


Fig. 9- Curvas termogravimétricas en aire correspondientes a los coques de petróleo de partida.

notable dicho aumento en el caso del coque regular C3.5 que en el coque combustible C4.9. Este comportamiento dado en el coque combustible C4.9 es debido a que dicho coque es el más reactivo de los tres tipos de coques estudiados, por tanto, la mayor reactividad hace que las reacciones químicas se produzcan en el interior de la vasija y no captura más oxígeno al entrar en contacto con dicho coque al abrir la vasija. Para explicar la mayor reactividad del coque combustible C4.9, se muestra en la figura 9 el termograma correspondiente a los tres tipos de coques iniciales, se observa que el coque combustible C4.9 es más reactivo en aire que el resto de los coques debido a que la temperatura de descomposición es menor, por ello es posible confirmar la reactividad de los coques.

Respecto a la variación en el contenido de nitrógeno, en la figura 10 se observa que se produce un ligero aumento con la velocidad para el caso del coque regular C3.5 y del coque combustible C4.9, sin embargo, va disminuyendo ligeramente con el aumento del tiempo de molienda debido a la formación de aglomerados que han sido determinados mediante el tamaño de partícula. Para el caso del coque de recarburación C1.5, la variación en el contenido en nitrógeno no es significativa.

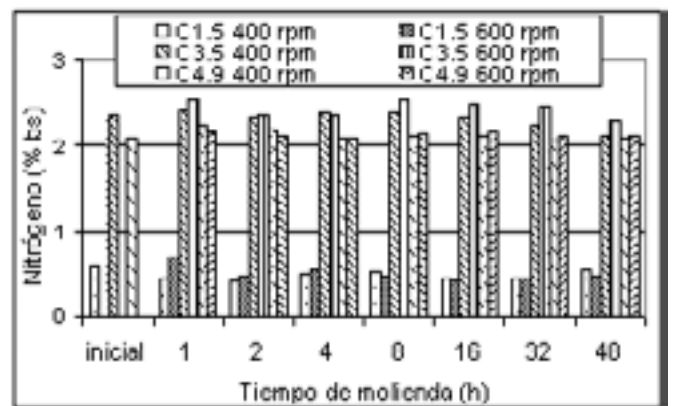


Fig. 10- Contenido de nitrógeno en base seca de los coques de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9 molidos a 400 y 600 r.p.m. y a diferentes tiempos durante 1, 2, 4, 8, 16, 32 y 48h.

En la figura 11, se muestran los termogramas correspondientes al coque de recarburación C1.5, inicial; molido 1 h; molido 16 h y por último molido 48 h. Se puede

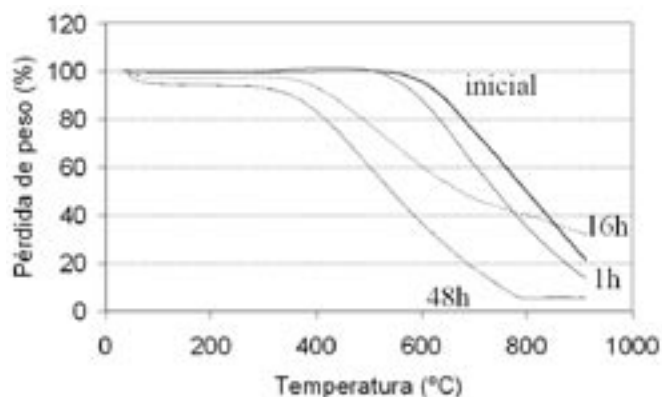


Fig. 11- Curvas termogravimétricas en aire correspondientes al coque de recarburación C1.5, inicial, 1 hora, 16 horas y 48 horas molido a 600 r.p.m. Tabla II.- Temperatura ONSET del coque de recarburación C1.5 inicial, molido a 1, 16 y 48 horas a 600 r.p.m.

TABLA II. TEMPERATURA ONSET DEL COQUE DE RECARBURACIÓN C1.5 INICIAL, MOLIDO A 1,16 Y 48 HORAS A 600 r.p.m.

Coque C1.5	T ONSET (°C)
INICIAL	582
1h	526
16h	363
48h	331

observar con el tiempo de molienda la temperatura de inicio de descomposición del coque va disminuyendo, como consecuencia de la activación del coque por el proceso de molienda. Se observa una ganancia de peso en el caso del coque de recarburación C1.5 molido durante 1 h debido a una ganancia de oxígeno en el intervalo de temperatura 300-500 °C. A altos tiempos de molienda (16 y 48 h), esta ganancia de peso no se observa ya que se ha producido durante la molienda como se veía en la figura 8. En el caso del coque molido durante 48 h, existe una pérdida completa de peso durante el experimento al alcanzarse los 800 °C, en los otros casos después del experimento queda un residuo. El experimento se llevó a cabo hasta 900°C por ser el límite del analizador termogravimétrico y no se ha llegado a la temperatura donde no queda residuo. En la tabla II se muestran las temperaturas de inicio de descomposición (ONSET) para las muestras.

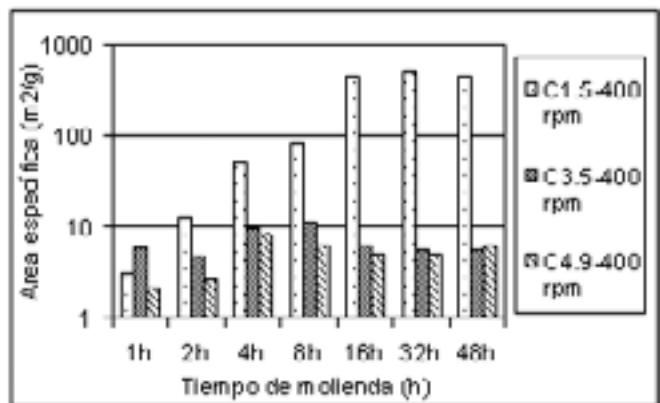


Fig. 12- Evolución del área específica de los coques molidos a 400 r.p.m. con el tiempo de molienda.

Se ha estudiado el área específica de cada uno de los tres coques en función del tiempo de molienda y a una velocidad fija de 400 r.p.m. (figura 12). Los resultados obtenidos para el coque regular C3.5 y el coque combustible C4.9 son similares debido a que no existen modificaciones de la superficie específica con la molienda. Sin embargo, para el coque de recarburación C1.5, se produce un aumento de la superficie específica según aumenta el tiempo de molienda.

4. CONCLUSIONES

- La morfología de los coques de recarburación y coque regular es similar, debido a que desde el punto de vista estructural son los dos coques más parecidos. Sin embargo, el coque combustible presenta una morfología más angulosa y unas partículas planas debido al choque y rotura de las mismas durante el proceso de molienda mecánica de alta energía como consecuencia de una mayor dureza y va ofrecer más resistencia a la deformación, fracturándose en algunos casos.

- Con una hora de molienda se consiguen tamaños de partícula pequeños en todos los coques y parece ser la condición más adecuada.

- El coque de recarburación es el menos reactivo, más puro y el que presenta un menor contenido en heteroátomos y después de la molienda está muy activado, con lo cual tiene gran afinidad por el oxígeno, capturando mucha cantidad.

- El análisis termogravimétrico es una herramienta válida para el estudio de la reactividad de los coques de petróleo durante el proceso de molienda.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido desarrollado con la empresa Repsol-YPF, la empresa AMES (Barcelona) y Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa (CEIT). Este trabajo se encuentra enmarcado dentro de un proyecto Petri y está financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

BIBLIOGRAFÍA

1. E.G. Baburaj, K. Hubert, F.H. Froes. "Preparation of Ni powder by mechanochemical process". *J. Alloy Compd.* 257 146-149 (1997).
2. M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba. "Molienda mecánica como una ruta alternativa a la síntesis de ferritas". *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.* 39 [3] 277-280 (2000).
3. M. Atzmon. "Solid State Powder Processing". The Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendate, PA, (1990).
4. J.S. Benjamin, T.E. Violin. "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying". *Metall. Trans.* 1 10 2943-2951 (1970).
5. P.G. McCormick, F.H. Froes. "The fundamentals of mechanochemical processing". *JOM*, 50 [11] 61-65 (1998).
6. M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba. "Magnetic properties of Mg-ferrites after milling process" *J. Mater. Process. Tech.* 140-144 470-474 (2003).
7. M. Martín-Gil, M.E. Rabanal, A. Várez, A. Kuhn, F. García-Alvarado. "Mechanical grinding of Si₃N₄ to be used as anode in lithium batteries" *Mater. Lett.* 57 [20] 3063-3069 (2003).
8. M.E. Rabanal. "Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de ferritas MFe₂O₄ (M=Mg y Ni), Universidad Carlos III de Madrid, 2002. Tesis Doctoral.
9. H.M. Cheng, M. Liu, Z.H. Sheen, J.Z.Xi, H. Sano, Y. Uchiyama, Y. Kobayashi. "The effect of grinding on the sintering of raw petroleum coke". *Carbon.* 35 [7] 869-874 (1997).
10. T.S. Ong, H. Yang. "Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite". *Carbon.* 38 2077-2085 (2000).

11. J.M. Mota, M.E. Martín, E. Gordo, F. Velasco, M.A. Martínez. "Substitution of graphite in powder metallurgical steels with carbon from petroleum products". *Powder Metall.* 47 99-104 (2004).
12. R. Alcántara, P. Lavela, G. F. Ortiz, J.L. Tirado, R. Menéndez, R. Santamaría, J.M. Jiménez-Mateos. "Electrochemical, textural and microstructural effects of mechanical grinding on graphitized petroleum coke for lithium and sodium batteries". *Carbon.* 41 3003-3013 (2003).
13. F. García-Alvarado, U. Amador, M. Álvarez, A. Martínez de la Cruz. "Caracterización estructural y electroquímica de materiales útiles como electrodo en baterías recargables de litio". *Bol. Soc. Esp. Cerám.* V. 39 [3] 239-243 (2000).
14. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani. "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method". *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 3227-3234 (2004).
15. Z. Fan, L. Liu, J. Li, J. Song, J. Chen, J. Shi, G. Zhai. "Preparation of fine-grain carbon-ceramic materials by a ball milling dispersion method". *Carbon.* 41 1316-1319 (2003).

Recibido: 01.02.05

Aceptado: 10.06.05

