

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

VARIABLES DE PROCESO QUE AFECTAN LA ACTIVACIÓN DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO, EMPLEANDO PRECURSORES DE POTASIO Y VAPOR DE AGUA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rama N. Jormary J,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

VARIABLES DE PROCESO QUE AFECTAN LA ACTIVACIÓN DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO, EMPLEANDO PRECURSORES DE POTASIO Y VAPOR DE AGUA

TUTOR ACADÉMICO: Profa. María Rodríguez (UCV)

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Luis F. D'Elia Camacho (PDVSA Intevep)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rama N. Jormary J,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

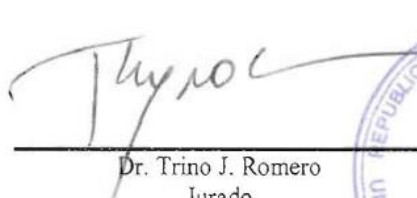
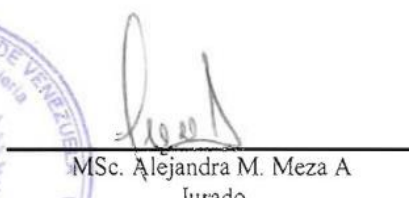
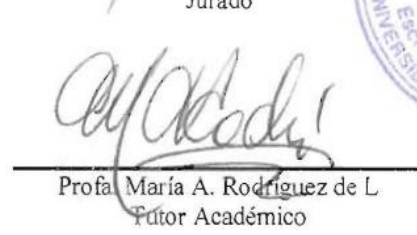
Caracas, 2015

Caracas, Junio 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller Jormary Jomaelyn Rama Nava, titulado:

**“VARIABLES DE PROCESO QUE AFECTAN LA ACTIVACIÓN
DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO, EMPLEANDO
PRECURSORES DE POTASIO Y VAPOR DE AGUA”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**

 Dr. Trino J. Romero Jurado		 MSc. Alejandra M. Meza A Jurado
 Profal María A. Rodríguez de L Tutor Académico		 Dr. Luis F. D'Elia Camacho Tutor Industrial

DEDICATORIA

A mi abuela Carmen, quien no pudo ver culminado este trabajo pero quien fue parte fundamental de él, con su apoyo y cariño sincero. Te AMO abuela

A mi mamá por su apoyo y amor incondicional, por ser mi amiga, compañera, maestra y sobre todo por ser mi madre y la persona a quien más amo y admiro profundamente.

A mi papá, por su amor y protección, por darme la seguridad necesaria para dar el siguiente paso y lograr cada meta propuesta sin importar lo difícil que pueda llegar a ser.

A mi hermano, mi mejor amigo, quien llena de alegría mis días y quien me brinda su protección y amor incondicional.

A toda mi familia, quienes me han brindado su confianza y cariño sincero.

A mis mejores amigas Albany y Sonia, quienes me han apoyado siempre y han estado conmigo en cada momento, sin importar las circunstancias; por su cariño y amistad sincera.

A Luis, por su amistad sincera, confianza y honestidad; por enseñarme que en la vida uno es quien decide lo alto que quiere volar.

Una dedicatoria especial a Edgar y Hanna, mis queridos primos, quienes ya no están conmigo pero sé que desde el cielo cuidan mis pasos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la fortaleza y la constancia necesaria para cumplir mis metas, por guiarme en cada momento de mi vida y por cada bendición otorgada.

A mi familia, por su esfuerzo, apoyo incondicional y sobre todo por el infinito amor que me brindan cada día.

A mi casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela por darme la oportunidad de crecer y forjarme como persona y profesional.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química por la calidad de los conocimientos adquiridos.

A mi tutor, Luis Felipe D'Elia por su confianza, apoyo, enseñanza y guía durante la realización de este estudio.

A mi tutora, María Rodríguez por su apoyo, confianza y colaboración.

Al personal de PDVSA-Intevep, por su colaboración durante la realización del presente estudio y por el aprendizaje continuo.

Un agradecimiento especial al personal de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-Intevep por su destacable apoyo, en especial Zogehil Puentes, María Valera y Omar Ocanto por su confianza, guía y colaboración.

A Luis Aguilera, por su confianza, apoyo y guía en cada etapa de este estudio y por su contribución a la culminación del mismo.

A mi mejor amiga Albany Meneses, quien me apoyó incondicionalmente y con quien compartí el aprendizaje adquirido durante la realización de este trabajo.

Rama N., Jormary J.

VARIABLES DE PROCESO QUE AFECTAN LA ACTIVACIÓN DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO, EMPLEANDO PRECURSORES DE POTASIO Y VAPOR DE AGUA

Tutor académico: Profa. María A. Rodríguez de L. Tutor industrial: Dr. Luis F. D'Elia Camacho. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2015, 98 pp.

Palabras claves: Activación mixta, coque retardado, precursores de potasio, carbón activado, variables de proceso, coque aditivado

Resumen. Se presentan un conjunto de evidencias experimentales que sustentan la posibilidad de producir carbones de “elevada área superficial” mediante activación mixta cuando se combina potasio (KOH) con vapor de agua a menor temperatura y usando menores cantidades de potasio, respecto a lo reportado. Se reporta la presencia de funcionalización química superficial en los carbones activados obtenidos mediante activación mixta, característica que se consideraba exclusiva del proceso de activación química. Las variables de proceso estudiadas se evaluaron en dos niveles: temperatura de activación (800 y 600 °C), tiempo de activación (20 y 60 min), relación másica KOH:CP (1:3 y 1:1), flujo de vapor (0,01 y 0,05 mL min⁻¹), flujo de argón (37,5 y 60 mL min⁻¹) y tipo de mezclado (sólido-líquido y sólido-sólido). Un análisis estadístico permitió establecer que todas las variables de proceso estudiadas, exceptuando el flujo de argón, ejercen un efecto significativo sobre el proceso, causando un incremento o una disminución en el área superficial por adsorción de N₂ y rendimiento a sólido. Por otro lado, se reporta el uso de distintos precursores de potasio (K₂CO₃, coque intercambiado con potasio y coque aditivado con potasio) en el proceso de activación mixta a 800 °C durante 60 min. La muestra tratada con K₂CO₃ (relación másica K₂CO₃:CP 1:1) y vapor de agua produce un material de elevada área superficial (432 m² g⁻¹), respecto al coque retardado venezolano (18 m² g⁻¹). El coque aditivado con potasio tratado con vapor también presenta un incremento en el área superficial (102 m² g⁻¹), comparado con la materia prima (10 m² g⁻¹). Los resultados obtenidos son inéditos en el estado del arte; ya que, abren paso a nuevos desarrollos orientados a la activación mixta empleando diferentes precursores de potasio bajo condiciones menos severas (≤ 800 °C) para la producción de carbones activados.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	2
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.2 CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE COQUE DE PETRÓLEO. ANTECEDENTES	5
I.3 OBJETIVOS	11
I.3.1 Objetivo general.....	11
I.3.2 Objetivos específicos.....	11
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	12
II.1 COQUE DE PETRÓLEO	12
II.1.1 Usos convencionales del coque de petróleo	13
II.1.2 Usos alternativos o emergentes del coque de petróleo.....	13
II.2 CARBÓN ACTIVADO	13
II.2.1 Caracterización del carbón activado	14
II.2.2 Procesos de producción	15
II.2.2.1 Activación física	15
II.2.2.2 Activación química	17
II.2.3 Aplicaciones del carbón activado	18
II.3 DISEÑO FACTORIAL	18
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	20
III.1 DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS	20
III.1.1 Coque retardado venezolano y modificaciones	20

III.1.1.1 KOH:CP.....	20
III.1.1.2 K ₂ CO ₃ :CP	21
III.1.1.3 Coque intercambiado con potasio	21
III.1.2 Coque retardado sintético	21
III.1.2.1 Coque aditivado con potasio.....	21
III.2 ACTIVACIÓN MIXTA DEL COQUE RETARDADO VENEZOLANO...	22
III.2.1 Reactor.....	26
III.2.2 Generador de vapor	27
III.2.3 Tratamiento térmico	28
III.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA, PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS	29
III.3.1 Coque retardado venezolano y coque sintético.....	29
III.3.2 Carbones de elevada área superficial (Carbón activado)	30
III.3.2.1 Rendimiento a sólido.....	30
III.3.2.2 Área superficial por adsorción de N ₂ y CO ₂	30
III.3.2.3 Análisis morfológico y composición por microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado a un detector de dispersión de energía de rayos X (EDX)	31
III.3.2.4 Funcionalización superficial a través espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y titulaciones Boehm.	32
III.3.2.5 Análisis elemental orgánico.....	34
III.3.2.6 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	34
III.3.3 Subproductos de reacción.....	35
III.3.3.1 Gases de reacción.....	35

III.4	DISEÑO FACTORIAL FRACCIONADO.....	35
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		40
IV.1	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	40
IV.1.1	Análisis elemental orgánico y metales	40
IV.1.2	Área superficial por adsorción de N ₂ y adsorción de CO ₂	41
IV.1.3	Análisis morfológico de las materias primas.....	42
IV.1.3.1	Coque retardado venezolano (CP)	42
IV.1.3.2	Coque intercambiado con potasio (CIK).....	42
IV.1.3.3	Coque aditivado con potasio (CAK)	43
IV.2	ACTIVACIÓN DE COQUE RETARDADO EMPLEANDO KOH Y VAPOR DE AGUA	44
IV.2.1	Características del producto o carbón activado	44
IV.2.1.1	Análisis elemental orgánico.....	52
IV.2.1.2	Contenido metálico	53
IV.2.1.3	Análisis morfológico y estructural.....	54
IV.2.1.4	Química superficial o funcionalización superficial de los materiales.....	56
IV.2.2	Caracterización de los gases de reacción.....	60
IV.3	ACTIVACIÓN MIXTA EMPLEANDO DISTINTOS PRECURSORES DE POTASIO Y VAPOR DE AGUA.....	63
IV.3.1.1	Análisis elemental orgánico y metales	64
IV.3.1.2	Rendimiento a sólido.....	65
IV.3.1.3	Área superficial por adsorción de N ₂ y adsorción de CO ₂	66
IV.3.1.4	Análisis morfológico de los productos.....	67
IV.3.1.5	Funcionalización superficial por FTIR.....	70

IV.3.1.6 Gases de reacción.....	71
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	78
V.1 CONCLUSIONES	78
V.2 RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFIA	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de proceso empleado en la activación mixta de coque retardado venezolano con especies de potasio (KOH:CP, K_2CO_3 :CP, coque intercambiado con potasio (CIK) y coque aditivado con potasio (CAK)) y vapor de agua.....	24
Figura 2. Vista interna del horno tubular y del reactor empleado en el proceso de activación mixta de coque retardado empleando de precursores de potasio y vapor de agua.....	26
Figura 3. Diagrama del sistema de generación de vapor empleado en el proceso de activación mixta de coques retardado	28
Figura 4. Programas de calentamiento empleados para la activación mixta de coques retardados empleando precursores de potasio (KOH:CP, K_2CO_3 :CP, CIK y CAK) y vapor de agua.....	29
Figura 5. Micrografías del CP a diferentes magnificaciones: a) 100x y b) 800x.....	42
Figura 6. Micrografías del CIK a diferentes magnificaciones: a) 100x y b) 1500x ...	43
Figura 7. Micrografías del CAK en contraste Z a diferentes magnificaciones: a) 100x y b) 700x	44
Figura 8. Área superficial estimada por adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K de carbón activado obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua.....	51
Figura 9. Micrografías de las muestras 800/60/1:1/37,5/0,01/SS (izquierda) y 600/60/1:1/60/0,05/SL (derecha) obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua a diferentes magnificaciones: a) 3000x, b) 6000x, c) 3000x y d) 6000x.....	55
Figura 10. Espectros infrarrojos de carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua.....	56
Figura 11. Acidez total de carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua	58

Figura 12. Perfiles de evolución de los gases de reacción durante el proceso de activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua para muestras seleccionadas	61
Figura 13. Perfiles de evolución de los gases de iones azufrados de reacción durante el proceso de activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua para las muestras seleccionadas	62
Figura 14. Micrografías de carbones activados obtenidos a partir de la activación mixta de CP empleando K_2CO_3 y vapor de agua a diferentes magnificaciones: a) 1500x, b) 1600x, c) 4000 x y d) 6000x.....	67
Figura 15. Micrografías (magnificación 1500x) de la muestra en la activación mixta del CIK empleando vapor de agua a 800 °C. Se incluye con fines comparativos la muestra CIK	69
Figura 16. Micrografías (magnificación 1500x) de la muestra obtenida a partir de la activación mixta del CAK empleando vapor de agua a 800 °C. Se incluye con fines comparativos la muestra CAK.....	70
Figura 17. Espectros infrarrojos de carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando precursores de potasio y vapor de agua.....	71
Figura 18. Perfiles de evolución de los gases de reacción en la preparación de las muestras K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS	72
Figura 19. Perfiles de evolución de los gases de reacción en la activación de CIK con vapor (CIK/800/60/-/37,5/0,01).....	74
Figura 20. Perfiles de evolución de los gases de reacción para la activación de CAK con vapor de agua (CAK/800/60/-/37,5/0,01).....	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones experimentales empleadas en los estudios de activación mixta de coque retardado con especies de potasio y vapor de agua.....	25
Tabla 2. Diseño factorial 2^{6-1} para la activación del coque retardado con KOH y vapor de agua	36
Tabla 3. Variables estudiadas (factores) e interacciones de segundo y tercer orden del diseño factorial 2^{6-1} para la activación del coque retardado con KOH y vapor de agua	37
Tabla 4. Composición elemental másica de las materias primas (CP, CIK y CAK)..	40
Tabla 5. Área superficial de las materias primas (CP, CIK y CAK) por adsorción de N_2 y de CO_2	41
Tabla 6. Rendimiento a sólido y área superficial por adsorción de N_2 para los carbones activados producidos en la activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua	45
Tabla 7. Tratamiento estadístico (Prueba F) en función del rendimiento a sólido o producto carbonoso para la activación mixta de CP con KOH y vapor	47
Tabla 8. Tratamiento estadístico (Prueba F) en función del área superficial por adsorción de N_2 del producto carbonoso para la activación mixta de CP con KOH y vapor	48
Tabla 9. Composición elemental de los carbones activados obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua.....	53
Tabla 10. Contenido de metales en las muestras seleccionadas de carbones activados obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua	53
Tabla 11. Composición másica de productos carbonosos o carbones activados generados mediante activación mixta de CP empleando distintos precursores de potasio y vapor de agua a 800 °C.....	64

Tabla 12. Rendimiento a sólido de los carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando diferentes precursores de potasio y vapor de agua.....	65
Tabla 13. Área superficial estimada por adsorción de N ₂ y CO ₂ de los carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando diferentes precursores de potasio (KOH:CP, K ₂ CO ₃ :CP, ClK y CAK) y vapor de agua a 800 °C.....	66

INTRODUCCIÓN

La República Bolivariana de Venezuela se perfila como un productor importante de coque de petróleo a nivel mundial. Actualmente produce unas 20000 toneladas por día de coque retardado y se estima un incremento en aproximadamente 30000 toneladas por día para el 2016+, debido al mejoramiento y refinación de los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPOHC).

El coque de petróleo, obtenido a través de los procesos de mejoramiento y refinación de los crudos, es un sólido de color variable entre gris y negro que se compone principalmente de carbono e hidrógeno, además de azufre, nitrógeno y oxígeno; así como algunos metales: vanadio y níquel. Sus características dependen del proceso por el cual se produce y las propiedades del crudo utilizado como alimentación.

El crudo de la FPOHC posee un alto contenido de azufre, metales y fracción de asfaltenos, lo que le proporciona algunas características singulares; y al ser procesado o mejorado, usando coquización retardada, produce un coque de petróleo con propiedades igualmente singulares. Por tanto resulta importante desarrollar vías alternativas de valorización del coque de petróleo (diferentes a la combustión, gasificación, entre otras) que complementen a las de mayor masificación.

En el siguiente estudio se plantea el uso de coque retardado venezolano, producido a partir del crudo de la FPOHC, como materia prima potencial para la obtención de carbones de alta área superficial (mayor o igual a $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a través de un esquema de proceso que minimice la cantidad de KOH usada, o involucre el uso de otros precursores de potasio, además de vapor de agua. Se muestra un estudio sistemático, a escala de laboratorio, sobre parámetros que afectan la obtención de carbones de alta área superficial, para así contribuir, con el desarrollo tecnológico de un proceso potencial enfocado en la preparación de carbón activado a escala industrial a partir de coque retardado venezolano.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La República Bolivariana de Venezuela posee las principales reservas de petróleo en el mundo, constituidas en su mayoría por crudos pesados y extrapesados; estos crudos al someterse a procesos de mejoramiento y refinación generan un producto conocido como coque de petróleo.

El coque de petróleo es un material poco reactivo; y desde un punto de vista microscópico de baja área superficial, con presencia de pocos microporos y estructura micrografítica. Estas propiedades, entre otras, minimizan su utilidad; hasta el punto de ser usado como materia prima en la producción de energía y químicos (empleando procesos de gasificación o combustión), debido a su bajo precio, disponibilidad y supuestas propiedades favorables. Sin embargo, el uso del coque de petróleo como fuente de energía podría ser restringido debido a aspectos económicos y regulaciones ambientales por la generación de gases contaminantes. Adicionalmente, las tecnologías de gasificación, que producen CO en lugar de CO₂, actualmente no están desarrolladas para el empleo de una alimentación 100 % coque de petróleo. En conclusión, aun considerando las tecnologías maduras que pueden convertir el coque de petróleo, existen aspectos que limitan su aplicabilidad para aprovechar la producción proyectada en Venezuela (incremento de aproximadamente 30.000 Toneladas por día (TPD) para el 2.016+).

Adicionalmente, según el Plan Siembra Petrolera, es necesario y pertinente investigar y desarrollar tecnologías para maximizar la utilidad del coque de petróleo en Venezuela, a través de usos no convencionales ambientalmente amigables.

Lo antes dicho sustenta la importancia de desarrollar vías alternativas o no convencionales de valorización del coque de petróleo (diferentes a la combustión y gasificación); dichas vías complementarían a las de mayor masificación.

Se plantea el uso de coque retardado venezolano, producido a partir de crudo de la FPOHC, como materia prima para la obtención de carbón activado o carbones de alta área superficial. Las propiedades fisicoquímicas del coque retardado venezolano son generalmente conocidas, siendo necesario resaltar, comparado con otros coques de petróleo, el alto contenido de volátiles, azufre y metales, así como la alta relación atómica Hidrógeno/Carbono (H/C), entre otros. Dichas propiedades particulares sustentan la necesidad de llevar a cabo estudios fundamentales empleando los coques de petróleo venezolanos, ya que se ha demostrado que los resultados no son necesariamente extrapolables o predecibles, cuando se consideran reportes relacionados con otros coques de petróleo distintos a los venezolanos.

A nivel microscópico, es importante mencionar que el coque retardado venezolano presenta “fisuras o fracturas” que le dan cierta porosidad a su superficie. Sin embargo, la cuantificación del área superficial específica del coque retardado venezolano generalmente muestra valores que lo hacen ser considerado un material que prácticamente no posee área superficial específica. Debido a esta característica, es absolutamente necesario incrementar los valores de área superficial si se pretende orientar la aplicación del coque retardado venezolano en la producción de un material adsorbente, apoyado esto en el hecho de que a mayor área de superficie mayor es la cantidad de sitios de adsorción disponibles en los adsorbentes.

Hay dos métodos básicos para la producción de carbón activado a partir de materiales carbonosos: activación física y activación química. La activación física se fundamenta en la reacción entre el carbón y el agente activante a 800 - 1000 °C; el vapor de agua es el agente activante más utilizado para producir carbón activado. En el caso de la activación química, la incorporación o uso de diferentes compuestos químicos es una práctica común. Se han reportado diferentes tipos de bases, ácidos y

sales, específicamente KOH, NaOH, ZnCl_2 , H_3PO_4 como agentes de activación química.

Existe otro método poco explorado para la activación del coque de petróleo, como lo es la activación mixta, la cual combina los dos métodos anteriormente mencionados. La activación mixta, empleando $\text{KOH}+\text{H}_2\text{O}$, produce materiales con elevada área superficial y rendimiento del sólido más bajo, comparado con las reacciones realizadas en ausencia de H_2O y con excesos másicos de KOH por separado. Son pocos los estudios existentes acerca de la activación mixta de coque retardado venezolano, minimizando la cantidad de KOH empleada. Se han reportado aspectos termológicos de la activación mixta, y algunos indicios de que es posible generar porosidad a bajas relaciones KOH:Coque y baja temperatura de activación; sin embargo, no se cuenta con un estudio sistemático donde se establezca el efecto de las variables de proceso. Adicionalmente, no se conocen estudios donde se empleen otros precursores de potasio, distintos al KOH, en el proceso de activación mixta.

Como ya se mencionó, los ensayos cuando se activa coque retardado venezolano con KOH han demostrado que los resultados no necesariamente son extrapolables, debido a las singulares propiedades fisicoquímicas de los coques retardados venezolanos. La activación química con KOH de coque de petróleo implica el uso de KOH en exceso; lo cual tiene efectos no tan positivos, relacionados a costos y disposición de los efluentes altamente alcalinos que se generan. Todo lo anterior sustenta el interés de establecer un proceso de preparación de materiales de alta área superficial a partir de coque retardado venezolano minimizando la cantidad de KOH usada, a través de la definición de nuevos esquemas de activación como lo son el uso de K_2CO_3 , coques intercambiados con potasio y coques aditivados con potasio, además de vapor de agua.

I.2 CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE COQUE DE PETRÓLEO. ANTECEDENTES

La activación del coque de petróleo consiste básicamente en cambiar dramáticamente el área superficial creando una estructura porosa, así como también adicionar paralelamente, según el tipo de activación, grupos funcionales específicos en su superficie. De manera general se ha demostrado que la activación química es un método efectivo para la preparación de carbones activados con alta área superficial. Cloruro de zinc, ácido fosfórico y compuestos de metales alcalinos han sido usados como agentes activantes en los procesos de activación química; entre estos, los hidróxidos de metales alcalinos son los más utilizados por su efectividad, por ejemplo KOH.

Un estudio realizado por Kawano, T., Kubota, M., Onyango, M., Watanabe, F. y Matsuda, H. (2008), titulado *Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump*, reporta que la porosidad y el área superficial del carbón activado obtenido a partir de coque de petróleo aumenta con la temperatura de activación y la relación KOH:Coque. Por otra parte, la densidad superficial oxigenada incrementa con la relación KOH:Coque y disminuye con la temperatura de activación. La relación de KOH:Coque empleada varió de 2:1 a 5:1, la reacción fue llevada a cabo por 1 hora a 500-800 °C. Se reportan valores de área superficial y volumen total de poros igual a $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ - $0,04 \text{ mL g}^{-1}$ y $990 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ - $0,60 \text{ mL g}^{-1}$ a 500 °C y 800 °C respectivamente, con una relación de KOH:Coque 2:1.

El KOH, a pesar de ser eficaz en la generación de carbones activados altamente porosos, representa una parte importante del costo del proceso de activación. Yuan, M., Kim, Y., y Jia, C. (2012), en un estudio denominado *Feasibility of recycling KOH in chemical activation of oil-sands petroleum coke*, reportan la viabilidad técnica de reciclar el KOH usado en exceso en las reacciones. Los experimentos realizados revelaron que los principales productos durante la activación con KOH a 600-900 °C, son potasio metálico, K_2CO_3 , CO y H_2 . También se observó que a temperaturas superiores de 900 °C, el K_2CO_3 se vuelve inestable y participa en

reacciones de activación con el carbono, en donde el ión potasio se reduce a K metálico. El K posteriormente se convierte en KOH y gas hidrógeno al reaccionar con agua haciendo que la recuperación de KOH sea factible.

Se ha demostrado en el estudio de He, X., Geng, Y., Qiu, J., Zheng, M., Zhang, X. y Shui, H. (2010), *Influence of KOH/Coke mass ratio on properties of activated carbons made by microwave-assisted activation for electric double-layer capacitors*, que el área de superficie específica (S_{BET}) y el volumen de poros total (V_t) de los carbones activados pasan a través de un máximo a medida que aumenta la relación másica KOH:Coque, lo que indica que existe un punto óptimo. Además se establece que el proceso de activación con KOH, asistida por microondas, es capaz de crear y “ampliar” los microporos de coque de petróleo, mediante el aumento de la relación de KOH:Coque de 3:1 a 5:1. Algunos microporos se destruyen cuando la relación KOH:Coque es 6:1. Con una relación KOH:Coque 5:1 el S_{BET} del carbon activado obtenido por activación asistida con microondas es $2312 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con V_t de $1,13 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$.

Adicionalmente, fue comprobado por D' Elia, L., Kubota, M., Gonzalez, I. D. y Matsuda, H. (2012) en su estudio denominado *Coque de petróleo producido por la coquización retardada de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco. Una materia prima potencial para la producción de carbón activado*, que el área superficial y el porcentaje de mesoporosidad del carbón activado resultante aumenta con el incremento de la temperatura de activación y la relación KOH:Coque. En el estudio utilizan coque retardado producido a partir del mejoramiento de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, presentando a la materia prima como particular para la preparación de carbón activado. Las experiencias fueron llevadas a cabo con relaciones de masa KOH:Coque de 2:1, 4:1 y 6:1, y temperatura de activación de 500, 600, 700 y 800 °C durante 15 min. El área superficial del carbón activado preparado varió de 470 a $3700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y el porcentaje de mesoporosidad de 10 a 45 %.

Por otro lado, el tipo de agente activante representa también un factor relevante en el desarrollo y textura de poros del carbón activado a partir de coque de petróleo. Todas las investigaciones mencionadas anteriormente fueron realizadas por activación química; sin embargo, los carbones activados también pueden ser preparados a través del método de activación física, normalmente vapor de agua y dióxido de carbono son los agentes activantes utilizados en este caso.

Tagirov, M., Zhirnov, B., Gost'kov, E., Fatkullin, M. y Mukhametzyanova, E. (2011), en su artículo *Activation of petroleum coke to obtain catalyst substrates*, reportan que el carbón activado preparado por la activación física del coque de petróleo con vapor de agua puede ser utilizado como base para catalizadores; en la preparación del mismo concluyen que el consumo de coque se incrementa con el aumento de la temperatura y tiempo de activación. La capacidad de adsorber yodo también aumenta con el aumento en el consumo de coque durante el proceso de activación. En dicho estudio prepararon un material de carbono poroso con una alta superficie de adsorción y alta resistencia mecánica, empleando 200 mL de agua destilada en la activación, en un lapso de 1 a 6 horas a 800-900 °C, para una muestra de coque (1,5-2,5 g). Se reporta un área de superficie de 27 g cm⁻² (unidades que los autores definen como la habilidad del coque de petróleo para adsorber yodo) y 40 % de coque consumido, a 850 °C y 6 horas de activación.

Así como en la activación química, un estudio presentado por Small, C., Hashisho, Z. y Ulrich, A. (2012), titulado *Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke*, refleja que elevadas temperaturas y largos tiempos de activación generan mayor área superficial debido a un mejor desarrollo de poros durante la activación física con vapor de agua de coque retardado y coque fluido en un horno mufla. Emplearon un tiempo de activación 2-6 horas, temperatura 800-900 °C, flujo de vapor de H₂O entre 0,3-0,5 mL min⁻¹ y atmósfera de activación de CO₂, CO₂+H₂O y N₂+H₂O. Los resultados indican que para el coque retardado las mejores condiciones de activación física son: 6 horas, atmósfera de CO₂+H₂O, flujo de vapor de H₂O de 0,5 mL min⁻¹, temperatura de activación de 900 °C. Para el coque

retardado se reporta un área superficial de $577 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e índice de yodo de 670 mg g^{-1} , mientras que para el coque fluido, a las mismas condiciones, con bajo flujo de vapor de H_2O de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$, genera el mejor carbón activado con un área superficial de $533 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e índice de yodo de 530 mg g^{-1} . Siendo el carbón activado preparado a partir de coque retardado el de mejor calidad.

Por otro lado, Rambabu, N., Azargoha, R., Dalai, A. y Adjaye, J. (2013), en su artículo *Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications*, reportaron que en la preparación de carbón activado a partir de coque de petróleo, por activación física con vapor de agua, a medida que aumenta el tiempo de activación, el flujo de vapor y la temperatura de activación el rendimiento del producto disminuye pero el área superficial aumenta hasta un punto óptimo de activación donde la misma comienza a disminuir; dicho valor de área superficial es $482 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y 35,1 % de rendimiento, durante 9 horas de activación, 900°C y un flujo de agua de aproximadamente $0,25 \text{ mL min}^{-1}$. Así mismo, los autores comprueban que la activación física con vapor de agua y la activación química con KOH producen mayor área superficial y volumen total de poros que la activación con CO_2 y H_3PO_4 , siendo estos valores $482 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0,231 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para la activación física (H_2O) y $692,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0,264 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para la activación química; esta última se llevó a cabo con una relación KOH:Coque 3:1 y una temperatura de activación igual a 500°C .

Así como se han reportado investigaciones con respecto a cada método de activación de coque de petróleo por separado, se tiene un estudio realizado por Wu, M., Zha, Q., Qiu, J., Han, X., Guo, Y., Li, Z. (2005), titulado *Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods*, que reporta algunos indicios sobre la activación mixta usando $\text{KOH}+\text{H}_2\text{O}$, para ello emplearon dos coques de petróleo Chinos (Coque de petróleo Shengli (SPC) y coque de petróleo Minxi (MPC)). Concluyen que debido a que el MPC posee mayor contenido de carbono y menor contenido de nitrógeno que el SPC, el rendimiento de los carbones porosos a

partir de MPC es mayor. Entre los diferentes métodos, la activación química es la que ofrece mayor rendimiento, lo cual es consistente con estudios reportados anteriormente. En la activación física el área superficial es directamente proporcional al tiempo de activación, mientras que en el método de activación química y co-activación el área superficial pasa a través de máximos distintos, según sea el precursor y agente activante. La eficiencia en creación de área superficial es como sigue: $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} > \text{KOH} > \text{H}_2\text{O}$, y en términos del rendimiento del material final: $\text{KOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$. En dicho estudio prepararon carbones porosos de alta área superficial ($2500\text{-}3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a partir de MPC, utilizando $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, relaciones $\text{KOH}:\text{Coque}$ 2:1 (exceso de KOH), con temperatura de activación de 800°C y tiempos óptimos de activación de 25-30 min.

Adicionalmente, se tiene un estudio reciente presentado por D'Elia, L., Guzmán, H., Ocanto, O., Valera, M. y De Jesús, J. (En proceso de publicación), sobre activación mixta de coque retardado venezolano donde se reportaron parámetros termológicos. Los estudios termológicos para el sistema KOH -coque retardado- H_2O demuestran que aún a bajas temperaturas ($\leq 650^\circ\text{C}$) y bajas relaciones $\text{KOH}:\text{coque}$ retardado (1:1, 1:2 y 1:3) en presencia de vapor de agua, el consumo de material carbonoso produce gases de reacción de gasificación (CO , H_2 y CO_2); lo cual presuntamente se relacione con generación de poros en el material carbonoso remanente de la reacción. La combinación de potasio y vapor permite producir carbones con “alta área superficial” (mayor o igual a $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a menor temperatura y cantidad de KOH , cuando se compara con las condiciones convencionalmente empleadas.

En cuanto al uso de otros precursores de potasio, diferentes al KOH , no existen muchos reportes; sin embargo, hay estudios que muestran el efecto del K_2CO_3 en la activación. Existe un estudio llevado a cabo por Kopyscinski, J., Rahman, M., Gupta, R., Mims, C. y Hill, J. (2013), bajo el nombre de *K_2CO_3 catalyzed CO_2 gasification of ash-free coal. Interations of the catalyst with carbon in N_2 and CO_2 atmosphere*, sobre las interacciones del K_2CO_3 con el carbón libre de cenizas en

atmósferas de N_2 y CO_2 (700 °C) empleando termogravimetría y difracción de rayos X in situ. La materia prima empleada fue un carbón sub-bituminoso canadiense; el carbón libre de cenizas (GEN-AF) fue producido por extracción con disolvente y el catalizador de carbonato de potasio anhidro se añadió a las muestras GEN-AF por mezcla de sólidos secos en un mortero durante aproximadamente 10 min (muestras de 10 a 50 % en peso K_2CO_3). Se determinó que el K_2CO_3 influye en la pirólisis de las muestras de carbón sin cenizas por la reducción de la temperatura a la cual ocurre la tasa máxima de desvolatilización. Adicionalmente, se obtuvo que el carbón libre de cenizas mezclado con K_2CO_3 exhibe una disminución de peso debido a la liberación de CO del carbonato mientras se calienta en atmósfera de N_2 a 700 °C, lo que ocasiona que el catalizador de potasio se reduzca a un -COK (complejo de superficie) y/o -CK, que podría ser la especie activa en el proceso de gasificación catalítica. El análisis de difracción de rayos X in situ también sugirió que el K_2CO_3 no existe en atmósferas de gas inerte (N_2) y de gasificación (CO_2) a 700 °C, a esta temperatura, la evaporación de potasio es insignificante.

Adicionalmente, los fundamentos del proceso de activación química de coque de petróleo con KOH, implicando la formación del K_2CO_3 , fueron estudiados por Lu, C., Xu, S., Qiu, J. y Liu, C. (2010), en su estudio titulado *The role of K_2CO_3 during the chemical activation of petroleum coke with KOH*, así como también el proceso de activación de coque de petróleo con K_2CO_3 . Cuando la temperatura de activación está por encima de 600 °C, todo el KOH se transforma en K_2CO_3 , que luego pasa a ser K_2O y K. El área superficial de los carbones activados aumenta bruscamente a temperaturas entre 600 y 730 °C, lo que indica que el K_2CO_3 formado inicialmente en los poros durante la activación química con KOH juega un papel importante en el desarrollo de la porosidad. En el caso de la activación con K_2CO_3 , se tiene que el rendimiento de los carbones activados producidos es de 60-65 %, más bajo que el reportado para la activación con KOH, y su área superficial BET es de menos de $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; señalando que el consumo de carbono tiene poco efecto sobre el desarrollo de la porosidad en esta condición; en otras palabras, se favorece la reacción de gasificación.

Hasta el presente son escasos los reportes acerca de la activación mixta del coque retardado venezolano con KOH y vapor de agua, al igual que los estudios sobre el uso de otros precursores de potasio, para minimizar la cantidad de KOH usada. Por esta razón surge la necesidad de realizar un estudio sobre las variables de proceso que afectan la activación, empleando KOH y vapor de agua, de coque retardado venezolano; con el fin de definir las condiciones básicas necesarias a ser consideradas en la producción de materiales de alta área superficial, además de comparar el desempeño de los diferentes precursores de potasio con el uso de KOH.

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo general

Establecer variables de proceso que afecten la activación de coque retardado, empleando diferentes especies de potasio y vapor de agua; para así proponer condiciones, a escala laboratorio, que favorezcan la producción de materiales de elevada área superficial.

I.3.2 Objetivos específicos

- Establecer el efecto de la temperatura y tiempo, en la activación del coque retardado venezolano, empleando diferentes relaciones de KOH:Coque (1:1-1:3) y vapor de agua, y así definir las condiciones principales necesarias para la producción de materiales carbonosos de alta área superficial.
- Explorar el efecto del flujo de gas, porcentaje de humedad, tipo de mezclado y esquema de contacto sólido-gas en la activación de coque retardado venezolano, empleando las condiciones principales definidas y así establecer las condiciones secundarias para la producción de materiales carbonosos de alta área superficial.
- Explorar el efecto del uso de distintos precursores de potasio (K_2CO_3 , coque retardado intercambiado con potasio y coque aditivado con potasio), además de vapor de agua, en la activación de coque retardado venezolano a condiciones seleccionadas; para así comparar su desempeño con el uso de KOH y proponer potenciales sustitutos al KOH.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1 COQUE DE PETRÓLEO

El coque de petróleo es un producto de la industria de refinación y mejoramiento de crudos, producido por craqueo térmico (pirólisis), mediante el fraccionamiento de hidrocarburos con alto punto de ebullición (residuos pesados) provenientes de los procesos de destilación atmosférica y al vacío. Se forma en un proceso complejo donde se generan sólidos con alto contenido de carbono derivado de numerosas reacciones simultáneas, en los cuales la naturaleza de la materia prima tiene una influencia decisiva en las propiedades físicas y químicas del coque de petróleo, así como del proceso de conversión utilizado (Valera, M., D'Elia, L. y De Jesús, J. En proceso de publicación).

De acuerdo a su tipo presenta composición variable: carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno; así como trazas de metales: cobre, hierro, níquel, vanadio, entre otros. El tamaño y la forma de las partículas sólidas dependen del proceso de producción, y en general presenta poca área superficial (Valera, M., et al. (En proceso de publicación) y Sawarkar, A., Pandit, A., Samant, S. y Joshi, J. (2007)).

En la actualidad existen tres tecnologías de conversión de residuos, por rechazo de carbón, que funcionan en modo continuo por vía térmica y que dan lugar a la producción de coque de petróleo: coquización retardada, coquización fluida y flexicoquización (coquización fluida con gasificación), siendo la primera y la última las que actualmente se utilizan en Venezuela (Valera, M., et al. En proceso de publicación).

II.1.1 Usos convencionales del coque de petróleo

Hoy en día el coque de petróleo se considera un combustible atractivo debido a su bajo precio, disponibilidad, baja volatilidad y alto poder calorífico, comparado con otros materiales carbonosos como el carbón mineral o vegetal (González, A., Moreno, N., Navia, R. y Querol, X. 2010).

Actualmente, el coque de petróleo es utilizado en las siguientes áreas: (i) Producción de energía, como combustible; (ii) Fabricación de electrodos de grafito y carbono; (iii) Aplicaciones en refractarios y (iv) Productos de carbono que contienen coque de petróleo, entre otros.

II.1.2 Usos alternativos o emergentes del coque de petróleo

Las principales áreas de estudio para la aplicación no convencional de coque de petróleo son las siguientes (Valera, M., et al. En proceso de publicación):

- Síntesis de materiales carbonosos a partir de coque de petróleo (carbón activado) y sus aplicaciones en el área de adsorbentes
- Potenciales aplicaciones de las cenizas del coque de petróleo, por ejemplo como materia prima para la recuperación de metales o aditivos metalúrgicos
- Reductor para la síntesis de carburos de boro y hexaboruro de calcio
- Aplicaciones en el área de la construcción y pavimentación de suelos

II.2 CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un producto amorfo, conformado por planos grafiticos desordenados, con un alto contenido de carbono. Este es un adsorbente preparado generalmente a partir de precursores carbonosos; se caracteriza por poseer una alta superficie porosa interna, una variedad de grupos funcionales superficiales y una buena distribución de poros; propiedades que le permiten capturar una gran diversidad de moléculas.

La actividad del carbón activado en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo.

Según la IUPAC (de sus siglas en inglés *International Union of Pure and Applied Chemists*) existen tres tipos de poros de acuerdo a su diámetro:

- Microporos: menores a 2 nm
- Mesoporos: entre 2 y 50 nm
- Macroporos: mayores a 50 nm (típicamente de 200 a 2000 nm)

II.2.1 Caracterización del carbón activado

La caracterización completa de carbones activados es un desafío para la química superficial (Marsh, H., y Rodriguez, F. 2006). Se señalan que las isothermas experimentales, usando adsorbatos como nitrógeno, dióxido de carbono, entre otros, proporcionan datos analíticos significativos para describir cuantitativamente lo siguiente:

- a) Capacidad de adsorción
- b) Distribución de tamaño de poros
- c) Presencia de porosidad con dimensiones de entrada $<0,7$ nm de diámetro. Normalmente se recomienda emplear isothermas de adsorción de dióxido de carbono para poros estrechos
- d) Presencia de sitios de alto potencial de adsorción
- e) Polaridad de la superficie del carbón adsorbente (presencia de complejos superficiales de oxígeno)

El carbón activado necesita ser caracterizado para evaluar la eficacia sobre su uso en un caso específico y para determinar la eficiencia de la técnica de activación durante su producción. El rendimiento de activación, área superficial (método BET) y la distribución de tamaño de poros son los principales parámetros

utilizados en la evaluación de las propiedades del carbón activado como adsorbente (Golam M., Md. 2012).

II.2.2 Procesos de producción

La producción de carbón activado está basada en dos etapas fundamentales: carbonización de la materia prima (sobre todo para materiales lignocelulósicos y biomasa) y activación del producto carbonizado. La carbonización implica la descomposición endotérmica de materiales no carbonosos por volatilización.

Generalmente, todos los materiales carbonosos pueden ser transformados en carbón activado, siendo las propiedades del producto final dependientes de la materia prima, las condiciones del proceso de activación y el agente activante. Aunque el carbón activado puede fabricarse a partir de un sin número de materiales carbonosos, es necesario resaltar que el coque de petróleo resulta ser la materia prima más competitiva desde un punto de vista técnico y económico (Stavropoulos, G. y Zabaniothou, A. 2009).

La etapa de activación implica la producción de material de carbón poroso (carbón activado) con las propiedades físicas y químicas deseadas, mediante la reacción del carbón con los agentes de activación bajo ciertas condiciones. Hay dos métodos básicos para la producción de carbón activado a partir de materiales carbonosos: activación física y activación química (Golam M., Md. 2012).

II.2.2.1 Activación física

La activación física se produce debido a la reacción entre material producido durante la carbonización y el agente de activación a una “alta” temperatura de 800 a 1000 °C. Vapor de agua, CO₂, N₂, aire y una combinación de vapor de agua-CO₂ o vapor de agua-N₂ son frecuentemente usados como los agentes activantes. Entre los diferentes activantes empleados para la activación física, el vapor de agua es el más ampliamente utilizado para producir carbón activado. Se le conoce como activación física ya que el tratamiento promueve mayoritariamente cambios en las propiedades

texturales o de área en la materia prima, respecto a la funcionalización química superficial (Golam M., Md. 2012).

Algunas de las reacciones que se llevan a cabo durante la activación con vapor son las siguientes (Jankowska, H., Świątkowski, A. y Choma, J. 1991):



Bansal, R. C., Donnet, J. B. y Stoeckli, F., (1988) acotan que a lo largo del proceso de activación son consideradas las siguientes reacciones entre el CO_2 y el oxígeno:



Adicionalmente pueden ocurrir simultáneamente otras reacciones durante el proceso, entre las cuales se tienen (Silva, A. 2013):

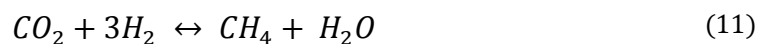
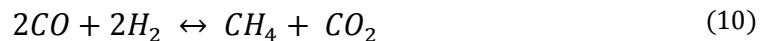
- Reacción de desplazamiento de agua:



- Reacción inversa de *Boudouard*:



- Metanación:



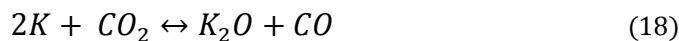
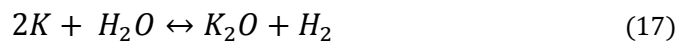
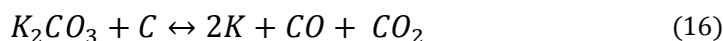
II.2.2.2 Activación química

El uso de compuestos químicos es una práctica común en las técnicas de activación química. Se reportan diferentes tipos de bases, ácidos y sales, incluyendo KOH, NaOH, ZnCl₂ y H₃PO₄ como agentes de activación empleados durante la activación química. La incorporación de estos compuestos químicos es uno de los principales factores en la obtención de la mejor calidad de carbón activado.

Entre los diferentes agentes de activación, el KOH se encuentra como el más eficaz en la producción de carbón activado microporoso. La temperatura empleada en la activación química está usualmente comprendida entre 500 y 900 °C (Kanawo et al., 2008), que es inferior a la temperatura utilizada en la activación física.

Se le conoce como activación química ya que el tratamiento, además de promover cambios en las propiedades texturales o de área superficial en la materia prima, modifica tremendamente la funcionalización química superficial (D' Elia, L., et. al. En proceso de publicación).

Algunas de las principales reacciones asociadas con la activación química, empleando KOH o K₂CO₃ son las siguientes (Rambabu, N., et al. (2013) y Kopycinski, J., et al. (2013)):



II.2.3 Aplicaciones del carbón activado

Los carbones activados se utilizan ya sea como adsorbentes en fase líquida, para decolorar o purificar líquidos y soluciones, o como adsorbentes de fase de gas, para la recuperación de vapores de solventes y de separación de gases. La principal diferencia en la aplicación del carbón activado en fase líquida y fase gaseosa es la distribución de tamaño de poro.

De manera general, entre las aplicaciones de los carbones activados como adsorbentes en fase líquida se tienen (Camara, G., E. O., Kálin, T. y Inoguchi, Y. 2010): agua potable, aguas residuales, decoloración, aguas subterráneas, usos domésticos, alimentos, bebidas y aceites, farmacéutica, minería, lavado en seco, galvanoplastia, procesos químicos y otras.

Por otra parte, entre las aplicaciones de los carbones activados como adsorbentes en fase gas se tienen (Camara G., E. O., et al. 2010): purificación del aire, sistema de control de evaporación automotriz, recuperación de vapores de solventes, cigarrillos y otras.

II.3 DISEÑO FACTORIAL

En la experimentación se puede hablar de dos procedimientos de uso común. Uno que estudia el efecto determinado por diferentes niveles de un simple factor variable, manteniendo constantes el resto de los factores actuantes; lo cual se conoce como experimentos de factor único. El otro tipo de experimentación corresponde a aquellos experimentos que investigan simultáneamente los efectos de diferentes factores, conocidos como experimentos o diseños factoriales; los factores se refieren a cada uno de los tratamientos básicos que intervienen en la formación de una combinación de tratamientos, y los niveles a las diferentes clases, dosis o cantidades de un factor (Chacín, F. 2000).

Se puede estudiar el efecto de cada factor por separado cuando los otros se mantienen a niveles constantes, pero este procedimiento de factor único no daría información sobre la dependencia del efecto del factor sobre los niveles de los otros

factores. Mediante el segundo procedimiento; es decir, los experimentos factoriales, es posible conocer si cada factor ejerce un efecto independiente del resto de los factores variables o si su efecto está relacionado a los cambios de niveles de otros factores (Chacín, F. 2000).

En un experimento factorial se investigan simultáneamente los efectos de cierto número de factores. La necesidad de estudiar conjuntamente varios factores obedece principalmente a dos razones (Castellano, Z. 2013):

- Encontrar un modelo que describa el comportamiento general del fenómeno en estudio
- Optimizar la respuesta o variable independiente; es decir, encontrar la combinación de niveles de los factores que optimizan esa respuesta

Los experimentos factoriales, se pueden clasificar de acuerdo al número de factores y al número de niveles que intervienen:

- Grupos de p^k . k factores todos al mismo número de niveles p (la base indica el número de niveles y el exponente el número de factores)
- Grupos (p x q x s x...); es decir, distintos números de niveles. Para cada factor 2 x 3 un factor está a dos niveles y el otro a tres

La denominación de experimentos factoriales completos sería adecuada para el caso en que el factorial se estudie en todas sus posibles combinaciones y experimentos factoriales incompletos o fraccionados cuando algunas combinaciones de interés del factorial serán seleccionadas para el experimento. Este último, tiene como principal ventaja la reducción del número de experimentos empleados para estudiar los efectos principales y las interacciones de interés de orden bajo.

Los experimentos factoriales fraccionados para el diseño factorial 2^k permite implementar criterios que reducen el nivel de dificultad de la matriz según el nivel de rigurosidad que se necesite en la experiencia. Un caso está referido al criterio 2^{k-1} , a través del cual se pueden determinar los efectos de cada factor por separado y en conjunto (interacción de segundo orden).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

III.1 DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS

III.1.1 Coque retardado venezolano y modificaciones

Las muestras empleadas en el proceso de activación mixta fueron preparadas empleando coque retardado venezolano proveniente del Complejo de Mejoradores José Antonio Anzoátegui. El coque retardado fue pretratado a 120 °C durante 4 horas con el objeto de remover humedad. Posteriormente, fue molido y tamizado, siendo el rango de tamaño de partícula 53-500 µm el seleccionado con fines netamente prácticos, ya que se quiere aprovechar la fracción mayoritaria en peso obtenida después de la molienda.

El coque retardado venezolano (CP), según sea el caso, fue empleado para preparar las muestras modificadas o activar: KOH:CP, K₂CO₃:CP y Coque intercambiado con potasio.

III.1.1.1 KOH:CP

Es una mezcla de hidróxido de potasio (KOH, 98 %) y CP con relaciones másicas KOH:CP 1:1 y 1:3. La mezcla, a las relaciones másicas indicadas, se realizó mediante dos procedimientos:

Mezclado Sólido-Sólido Se prepararon 3 g de la muestra deseada (KOH:CP 1:1 y 1:3), por mezclado de sus componentes sólidos en un mortero de ágata.

Mezclado Sólido-Líquido Empleando CP y una solución de KOH, se prepararon 3 g de la muestra deseada (KOH:CP 1:1 y 1:3). El procedimiento consistió en mezclar, en un envase de polipropileno, el CP con 50 mL de una solución de KOH durante 2 horas.

Antes de ser empleada la muestra fue secada a 70 °C durante 24 horas.

III.1.1.2 K_2CO_3 :CP

K_2CO_3 :CP se refiere a una mezcla sólido-sólido de carbonato de potasio y coque retardado, preparada con una relación másica K_2CO_3 :CP 1:1.

El procedimiento empleado para realizar el mezclado sólido-sólido es el mismo que se usó para el KOH:CP, lo único que varía es el precursor de potasio, en este caso es K_2CO_3 (85 % pureza).

III.1.1.3 Coque intercambiado con potasio

Una muestra de coque retardado funcionalizada con ácido nítrico (Castellano, Z. 2013) fue intercambiada con potasio, empleando una solución de KOH.

El coque retardado funcionalizado empleado, es un coque retardado venezolano modificado superficialmente o sometido a oxidación en fase líquida con HNO_3 , y posee una acidez Bronsted de $1383 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Castellano, Z. 2013).

El coque intercambiado con potasio (CIK) se obtuvo a través de un mezclado, con agitación magnética, de 10 g de coque funcionalizado y 200 mL de una solución de KOH (0,078 M) en un balón de 500 mL durante 24 horas. La concentración de la solución de KOH fue determinada tomando en cuenta la acidez Bronsted del coque retardado funcionalizado, de manera tal de que todo el potasio se intercambiara estequiométricamente con los grupos ácidos del coque.

La mezcla obtenida en el balón se filtró por gravedad y se lavó con agua destilada hasta pH neutro. El sólido recuperado se secó en la estufa a 70 °C por un período de tiempo de 24 horas.

III.1.2 Coque retardado sintético

III.1.2.1 Coque aditivado con potasio

El coque aditivado con potasio (CAK) es obtenido por tratamiento térmico de una mezcla de residuo de vacío Carabobo (RVC) con una solución de carbonato

de potasio.

El coque aditivado con potasio se obtuvo a partir de una solución (fase orgánica) preparada a partir de 0,5 g de RVC y 0,5 g de tolueno en un portamuestra de policarbonato; un ultrasonido fue empleado para homogeneizar la mezcla durante 10 min. A la fase orgánica obtenida se le añadieron 0,0123 g de surfactante y 0,25 g de solución de K_2CO_3 (0,716 M) y fue mezclada nuevamente con un dremel (MultiPro) durante 5 min para finalmente ser sometida a un calentamiento a 500 °C durante dos horas y media en un equipo automatizado de residuo de micro-carbón (TANAKA, modelo ACR-M3).

III.2 ACTIVACIÓN MIXTA DEL COQUE RETARDADO VENEZOLANO

Las muestras descritas en la sección III.1 fueron sometidas al proceso de activación mixta para producir carbones de elevada área superficial (o carbón activado).

Las muestras, por separado y según sea el caso, se colocaron dentro de un reactor (a ser descrito en la sección III.2.1) ubicado horizontalmente dentro de un horno tubular (marca Lindberg/Blue). A través del reactor circuló vapor de agua y gas argón proveniente de un sistema de generación de vapor diseñado y construido en casa. Las muestras fueron tratadas térmicamente siguiendo un programa de calentamiento (a ser descrito en la sección III.2.3), específico para la activación mixta de cada muestra.

Los gases producidos durante la reacción son detectados mediante el cuadrupolo de masas (marca Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar) y el sólido carbonoso obtenido se trasvasó a un recipiente con 25 mL de agua destilada a la cual posteriormente se le agregó HCl (5 % p/p) hasta alcanzar un pH 5. El material carbonoso fue dejado en digestión en la solución durante aproximadamente 20 min. Finalmente, el producto obtenido se filtró y se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó en la estufa a 70 °C durante 24 horas.

Posteriormente, el carbón activado fue caracterizado mediante técnicas y procedimientos a ser descritos en la sección III.3.2.

En la Figura 1 se presenta el diagrama de proceso empleado para la producción de materiales de elevada área superficial, donde se muestra la introducción de las muestras por separado en el horno tubular, las cuales se ponen en contacto con vapor de agua proveniente de un sistema generador de vapor. Del horno se liberan gases de reacción que son dirigidos al cuadrupolo de masas; el sólido carbonoso mezclado con agua destilada y HCl (5 % p/p) es filtrado, lavado y secado, dando lugar al carbón activado.

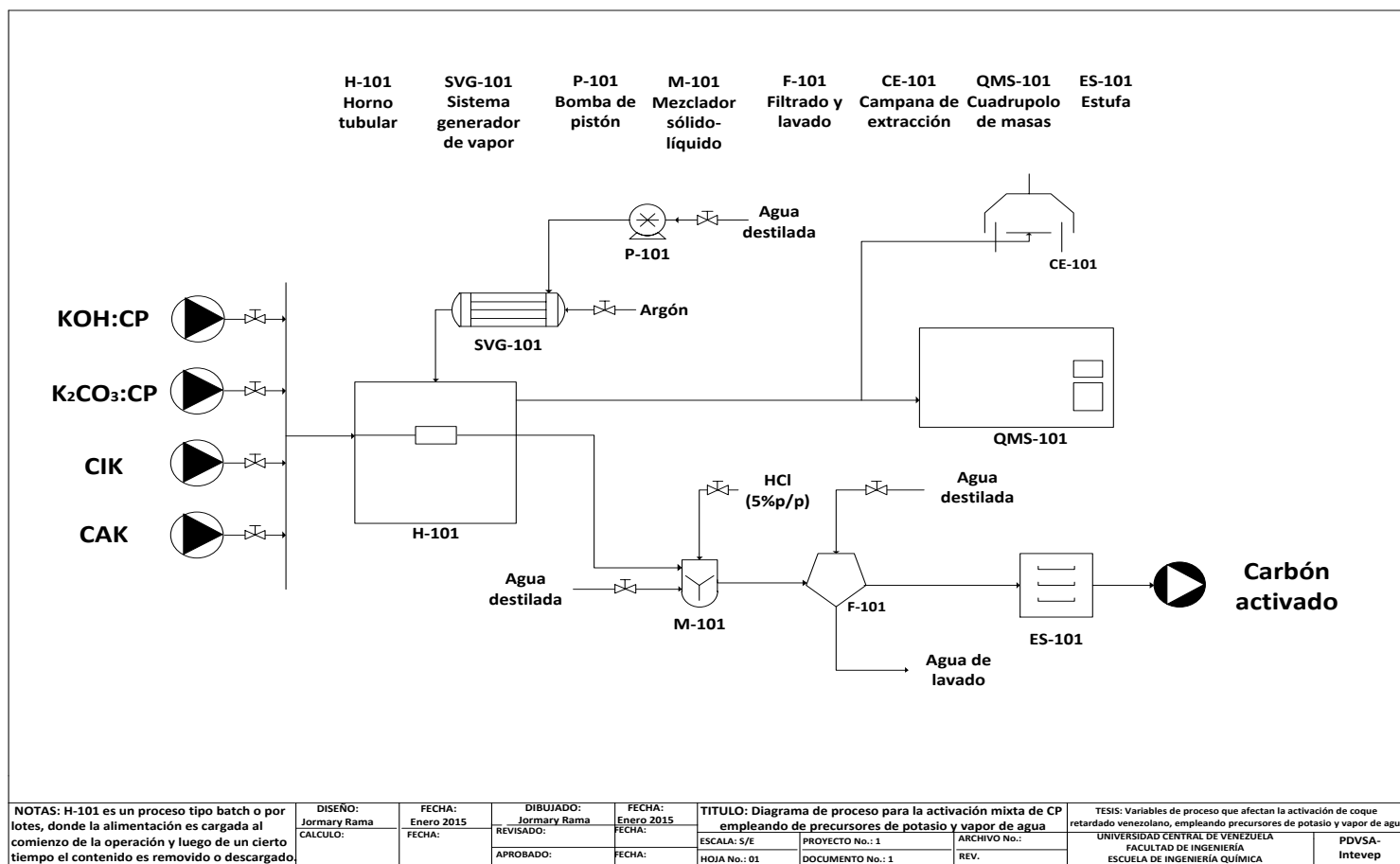


Figura 1. Diagrama de proceso empleado en la activación mixta de coque retardado venezolano con especies de potasio (KOH:CP, K₂CO₃:CP, coque intercambiado con potasio (CIK) y coque aditivado con potasio (CAK)) y vapor de agua

La Tabla 1 muestra las condiciones empleadas en el proceso de activación mixta. En el caso de las muestras KOH:CP, se varió la relación másica, el flujo de vapor, el flujo de argón, la temperatura de activación, el tiempo de activación y el tipo de mezclado, esto con el fin de estudiar el efecto de estas variables en el proceso de activación mixta. Por otra parte, para las muestras K₂CO₃:CP, CIK y CAK se emplearon condiciones fijas, seleccionadas con base a estudios previos de activación física (Tagirov, M., et al. (2011) y Rambabu, N., et al. (2013)), activación química (Yuan, M., et al. (2012), Kawano, T., et al. (2008) y D' Elia, L., et al. (2012)) y un estudio reciente de activación mixta (D' Elia, L. et al. En proceso de publicación) donde se exploraron condiciones menos severas (temperaturas ≤ 800 °C y relaciones másicas KOH:CP $\leq 1:1$) de las empleadas en los procesos de activación convencionales. También se tomaron en cuenta las limitaciones de los equipos empleados, como es el caso del generador de vapor, que presentaba restricciones en las condiciones de trabajo (flujo de vapor y flujo de argón) debido a problemas de estabilidad de las señales de los gases registrados en el cuadrupolo de masas.

Tabla 1. Condiciones experimentales empleadas en los estudios de activación mixta de coque retardado con especies de potasio y vapor de agua

Muestra				
	KOH:CP	K ₂ CO ₃ :CP	CAK	CIK
Condición				
Agente activante	K + H ₂ O		K + H ₂ O	
Reactor	Cuarzo (tubular) y Alúmina (tubular)		Cuarzo (tubular) y Alúmina (tubular)	
Cantidad de muestra, g	3		3	
Rampa de calentamiento, °C min ⁻¹	10		10	
Relación Sal de potasio:CP	1:1	1:3	1:1	*
Flujo de gas Argón, mL min ⁻¹	60	37,5	37,5	37,5
Temperatura, °C	800	600	800	800
Tipo de mezclado	Físico: Sólido-Sólido	Físico: Sólido-Líquido	Físico: Sólido-Sólido	*
Flujo de vapor, mL min ⁻¹	0,05	0,01	0,01	0,01
Tiempo de activación, min	60	20	60	60

* Las muestras coque aditivado y coque intercambiado con potasio (CAK y CIK) se emplean directamente en el proceso de activación por lo que no aplica lo del tipo de mezclado y relación sal de potasio:coque retardado

III.2.1 Reactor

Consistió en un cuerpo de cuarzo que contenía en su interior un tubo de alúmina (abierto por ambos extremos) donde fue colocada la muestra. El uso de alúmina se debe a que el KOH y el K_2CO_3 , aún a bajas concentraciones (relaciones másicas sal de potasio: CP $\leq$ 1:1) reacciona con el cuarzo consumiéndolo y como consecuencia se podría contaminar el producto carbonoso.

Un extremo del tubo de cuarzo se conectó a un sistema generador de vapor, el cual permitió el paso del vapor por la muestra contenida en el tubo de alúmina.

En la Figura 2 se presenta la vista interna del horno tubular y del reactor empleado en el proceso de activación mixta.

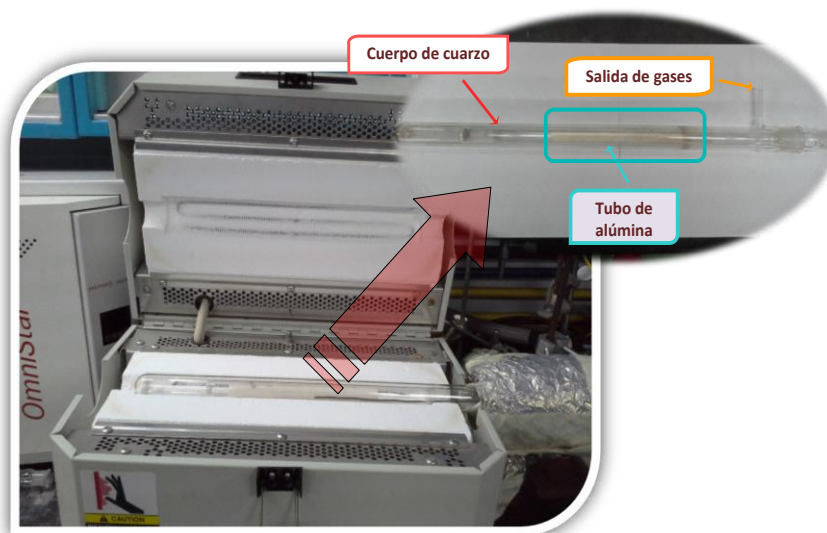


Figura 2. Vista interna del horno tubular y del reactor empleado en el proceso de activación mixta de coque retardado empleando de precursores de potasio y vapor de agua

Es importante mencionar, que inicialmente se evaluó la colocación del reactor de forma vertical, ya que de esta forma el contacto sólido-gas podría ser más eficiente, gracias al movimiento de las partículas y a una mayor área expuesta del sólido. El resultado obtenido fue el deterioro de la frita porosa ubicada en el extremo inferior del reactor de cuarzo, debido al KOH presente en la muestra durante el aumento de la temperatura, generando contaminación y pérdida de la muestra. Este

efecto también se observó en el cuerpo de reactor pero en menor intensidad. Por lo tanto, esta última configuración de reacción fue descartada.

III.2.2 Generador de vapor

Se diseñaron y evaluaron cuatro sistemas generadores de vapor, cuyas especificaciones fueron definidas considerando la necesidad de controlar la cantidad de vapor y de gas argón en contacto con la muestra, además de evitar fluctuaciones importantes en la composición másica del gas húmedo. A continuación se describen las generalidades relacionadas con los cuatro sistemas:

Sistema I Consistió en una red de tuberías acopladas a un serpentín y por las cuales circulaba argón y agua proveniente de una bomba de pistón. El sistema presentó fluctuaciones severas en las señales de agua y argón, monitoreadas por el cuadrupolo de masas, para cualquier condición de flujo.

Sistema II Es bastante similar al Sistema I pero en este caso se usó un reservorio acoplado a la tubería ubicada al inicio del sistema y con un suministro de argón después del serpentín. Esta configuración presentó fluctuaciones notables, además de problemas de presión en el tramo de la tubería antes del serpentín, debido a la acumulación de vapor en esta sección y aumento progresivo de su presión.

Sistema III La única modificación con respecto al Sistema II, fue lo relacionado al suministro de argón; en este caso se ubicó antes del reservorio presente al inicio del sistema. Las fluctuaciones fueron menos importantes, con respecto a los sistemas anteriores; sin embargo, no se pudo fijar una condición estable de operación que pudiera ser empleada en el proceso de activación mixta.

Sistema IV Con base a las consideraciones generales del sistema III, se emplearon válvulas para controlar el paso de vapor (reactor-cuadrupolo de masas o directamente al cuadrupolo de masas) y trampas de condensación que permitieran “atrapar” el alquitrán (proveniente del calentamiento del coque retardado) antes de llegar al cuadrupolo y el agua saliente del sistema. Con estas modificaciones las fluctuaciones disminuyeron considerablemente, permitiendo establecer dos

condiciones donde las señales eran prácticamente estables (flujo de vapor: 0,01 y 0,05 mL min⁻¹ y flujo de argón: 37,5 y 60 mL min⁻¹).

En la Figura 3 se muestra el sistema empleado para el proceso de activación mixta (Sistema IV), el cual contó con mantas de calentamiento a temperaturas de 90 °C y 120 °C que estaban cubiertas con fibra de vidrio y papel aluminio con el fin de aislar térmicamente las tuberías (identificadas de color rojo). El gas argón fue controlado a través de un controlador de flujo *Scott Specialty Gases*, modelo 5876 y el agua destilada fue suministrada empleando una bomba ISCO, modelo 500D.

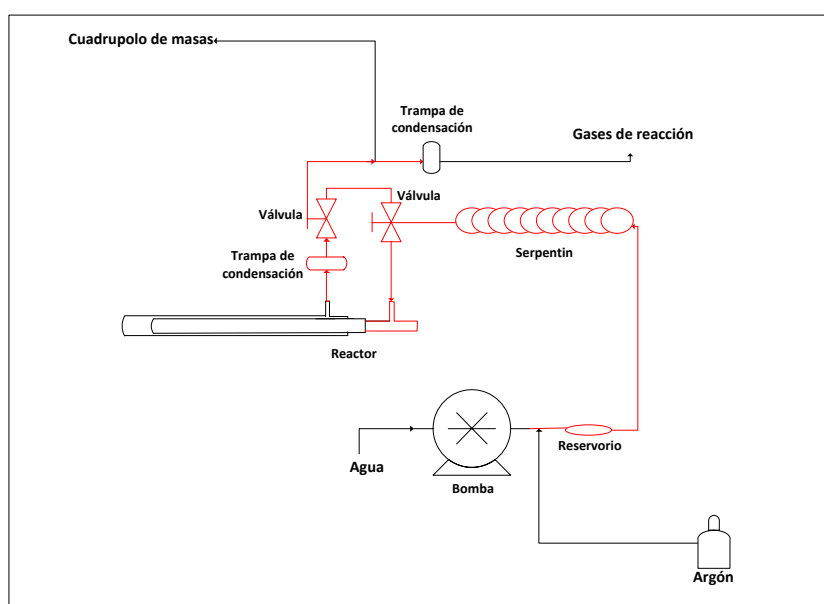


Figura 3. Diagrama del sistema de generación de vapor empleado en el proceso de activación mixta de coques retardado

III.2.3 Tratamiento térmico

Todas las experiencias de activación mixta se llevaron a cabo en el horno tubular empleando un programa de calentamiento, el cual consistió en calentar desde 25 °C hasta 120 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹; se mantuvo una isoterma a 120 °C por 30 min para eliminar la humedad o el agua absorbida de la muestra. El calentamiento continuó a 10 °C min⁻¹ hasta la isoterma referida a las condiciones de activación (temperatura y tiempo).

Según sea la muestra (KOH:CP, K₂CO₃:CP, CIK y CAK), se emplearon temperaturas de activación de 600 °C y 800 °C y tiempos de activación de 20 min y 60 min (los detalles fueron mostrados en la Tabla 1).

En la Figura 4 se presenta el programa de calentamiento utilizado para el proceso de activación mixta empleando precursores de potasio y vapor de agua, donde se observan las rampas de calentamiento y las isothermas correspondientes a la deshidratación (línea verde) y proceso de activación (línea azul y roja) para cada muestra.

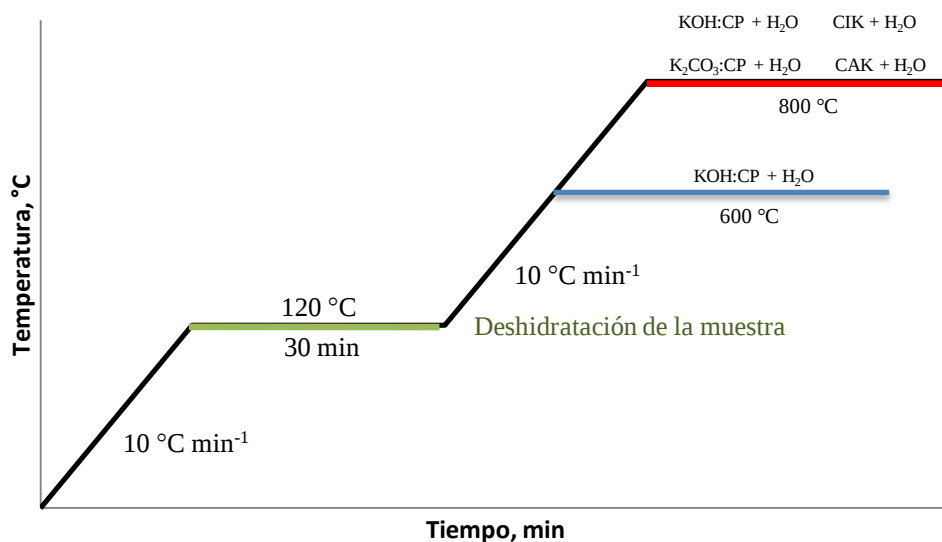


Figura 4. Programas de calentamiento empleados para la activación mixta de coques retardados empleando precursores de potasio (KOH:CP, K₂CO₃:CP, CIK y CAK) y vapor de agua

III.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA, PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS

III.3.1 Coque retardado venezolano y coque sintético

El coque retardado venezolano, el coque intercambiado con potasio y el coque aditivado con potasio fueron caracterizados mediante mediciones de área superficial por adsorción de N₂ (método Brunauer-Emmett-Teller (BET)), área superficial microporosa por adsorción de CO₂ (método Dubinin-Radushkevich

(DR)), espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), análisis elemental y microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX), todo esto con el objeto de conocer las propiedades texturales, morfológicas, química superficial y la composición química de los materiales.

III.3.2 Carbones de elevada área superficial (Carbón activado)

El rendimiento a producto del sólido en el proceso de activación, las propiedades texturales (superficie específica y porosidad), la química superficial (grupos oxigenados superficiales) y la composición química del carbón activado fueron los parámetros de caracterización estudiados a través de diferentes técnicas o procedimientos.

III.3.2.1 Rendimiento a sólido

El rendimiento de un material durante la activación se puede definir como la relación entre el peso seco del producto final y el peso seco de la materia prima inicial.

$$\text{Rendimiento del sólido} = \frac{\text{Producto final}}{\text{Materia prima inicial}} * 100\% \quad (\text{ec. 1})$$

La materia prima inicial corresponde a la cantidad de CP empleada durante la preparación de las muestras KOH:CP y K₂CO₃:CP. Adicionalmente, ésta también puede corresponder a la masa inicial empleadas de las muestras CIK y CAK.

El producto final es la cantidad de sólido obtenido después del proceso de activación mixta; lavado, filtrado y seco.

III.3.2.2 Área superficial por adsorción de N₂ y CO₂

Las muestras obtenidas (carbón de alta área superficial o carbón activado) fueron sometidas a la caracterización textural, para así estimar el área superficial específica a partir de isothermas de adsorción de N₂ a 77 K realizadas en el equipo

Micromeritics, Modelo TriStar 3000. En este particular, las muestras fueron tratadas a 300 °C por un período de 24 horas. La estimación del área superficial se realizó utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), este método fue desarrollado a partir de las propuestas de Langmuir, permitiendo extender el análisis a la adsorción en multicapa. El tratamiento original BET implica una extensión de la teoría cinética de adsorción monomolecular de Langmuir a la formación de un número infinito de capas adsorbidas a la presión de saturación (Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., Llewellyn, P. y Maurin, G. 2014).

Adicionalmente, la microporosidad (relacionada a poros menores a 1 nm) de las muestras obtenidas se determinó a través de adsorción de CO₂ a 273 K, mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin- Radushkevich (DR); la cual permite describir las isothermas de adsorción en términos de llenado de microporos (Wu, F., Wu, P., Tseng, R. y Juang, R. 2014). Para ello, se realizó el pretratamiento de las muestras a 150 °C durante 12 horas, el análisis fue llevado a cabo en un equipo Micromeritics, modelo ASAP 2020.

III.3.2.3 Análisis morfológico y composición por microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado a un detector de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Debido a las propiedades de los sólidos obtenidos en el proceso de activación mixta, estos no requirieron pre-tratamiento previo, por ello fueron colocados directamente en teipes de grafito de doble cara, los cuales se colocan en soportes de aluminio. Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución, marca FEI, modelo Quanta FEG 250. Este microscopio opera haciendo incidir un haz de electrones sobre un objeto y realizando una exploración, allí se generan electrones secundarios que proporcionan información sobre la morfología del material. Adicionalmente, se producen electrones Auger retro dispersados y rayos X característicos, generados cuando las partículas de alta energía impactan los átomos de la muestra; estos últimos dan información sobre la composición química elemental de la misma. Los rayos X son detectados por un

espectrómetro de dispersión de energía (*EDS o EDX del inglés, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) (Silva, A. 2013).

III.3.2.4 Funcionalización superficial a través espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y titulaciones Boehm.

La espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) fue empleada como un análisis preliminar cualitativo de los grupos oxigenados en la superficie. Ésta se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

Se prepararon pastillas con bromuro de potasio (KBr, 99,9%), empleando como base 200 mg de mezcla, donde un 1 % representó la cantidad de muestra carbonosa empleada. El mezclado de la muestra con KBr se llevó a cabo en un mortero durante 5 min. La pastilla se obtuvo colocando 80 mg de mezcla en un troquel, el cual fue sometido a una presión de 7,5 ton durante 7 min en una prensa hidráulica. Finalmente, la pastilla fue colocada en un portamuestra y analizada en el equipo Spectrum GX.

Por otra parte, la titulación Boehm es empleada como un método químico para identificar grupos superficiales de oxígeno en materiales de carbono, y tiene como principio que los grupos de oxígeno en la superficie del carbono tienen diferente acidez y pueden ser neutralizados por distintas bases fuertes. La diferencia entre la neutralización de las bases se puede utilizar para identificar y cuantificar los tipos de grupos superficiales de oxígeno presentes en una muestra de carbono (Goertzen, S., Thériault, K., Oickle, A. y Tarasuk, H. 2010).

El procedimiento empleado para determinar la acidez total de las muestras consistió en colocar 1 g de muestra (producto obtenido del proceso de activación mixta) y 50 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH, 0,05M) en una fiola,

seguidamente se burbujeó N₂ con un flujo de 1,75 mL min⁻¹ en agitación magnética durante 24 horas.

El contenido de la fiola fue vertido en un tubo de centrifuga y colocado en una centrifuga para separar las fases a una velocidad de 2500 rpm por 20 min.

Del producto centrifugado (solución sobrenadante) se tomó una alícuota de 10 mL y se colocó en una fiola de 125 mL, se le agregaron 20 mL de HCl 0,05 M y se mantuvo en agitación magnética en presencia de N₂ por 2 horas.

Finalmente, se añadieron 2 gotas de fenolftaleína al contenido de la fiola y se tituló con una solución de NaOH 0,05 M.

Las titulaciones se realizaron por duplicado.

En cuanto a la acidez total de la muestra, ésta se calculó a través de la siguiente ecuación:

$$n_{CSF} = [B]V_B - ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_a} \quad (\text{ec. 2})$$

Donde:

n_{CSF} = Moles de grupos funcionales en la superficie del carbono ($\mu\text{mol g}^{-1}$)

$[B]$ = Concentración de la base de reacción de la mezcla (NaOH) (M)

V_B = Volumen de la base de reacción de la mezcla (50 mL de NaOH)

$[HCl]$ = Concentración de HCl (M)

V_{HCl} = Volumen de HCl agregado a la alícuota de solución sobrenadante (mL)

$[NaOH]$ = Concentración de NaOH (M)

V_{NaOH} = Volumen de NaOH gastado en la titulación (mL)

V_a = Alícuota de la sol. sobrenadante (10 mL)

Es importante mencionar que la solución de NaOH 0,05M se estandarizó con ftalato ácido de potasio antes de cada titulación, de igual forma se realizó con la solución de HCl 0,05 M pero en este caso la estandarización se llevó a cabo empleando la solución de NaOH. Este procedimiento se realizó con el fin de conocer

la concentración real de las soluciones empleadas en la titulación y disminuir los errores asociados a las mismas.

La estandarización consistió en la preparación de una solución de ftalato ácido de potasio 0,05 M, de la cual se tomó una alícuota de 10 mL para ser titulada con una solución de NaOH y cuya concentración se determinó a través de esta titulación.

Posteriormente, ya conocida la concentración de la solución de NaOH, se tituló una alícuota de 10 mL de solución de HCl con la solución de NaOH estandarizada y se determinó la concentración real de la solución de HCl.

El procedimiento de estandarización se llevó a cabo por triplicado.

III.3.2.5 Análisis elemental orgánico

El análisis elemental orgánico permitió determinar carbono (C), hidrógeno (H) y azufre (S), mediante la combustión de la muestra dentro de un horno a 1000 °C.

La determinación de carbono e hidrógeno se llevó a cabo en el equipo LECO, modelo TruSpec, mientras que la determinación de azufre se realizó en el equipo LECO, modelo CS-400.

III.3.2.6 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

El estudio del contenido de metales en el carbón activado y en la materia prima empleada se llevó a cabo empleando un equipo ICP-Varian. Una porción del material sólido se trató térmicamente para producir su ceniza y luego fue tratado con una solución para disolver los metales, posteriormente la solución se vaporizó mediante un impulso de láser y se arrastra luego hasta el plasma, en el cual se ioniza algunos átomos que son transportados a un espectrómetro de masas para la identificación de los iones por masas. Los límites de detección abarcan desde ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) hasta ppt (pg g^{-1}), siendo ideal para el análisis de elementos traza.

III.3.3 Subproductos de reacción

III.3.3.1 Gases de reacción

El analizador de masas cuadrupolar es un tipo de analizador de masas utilizado en espectrometría de masas, en donde el cuadrupolo es el componente del instrumento responsable de “filtrar” iones de la muestra, sobre la base de su relación masa a carga.

Para este estudio se empleó un espectrómetro de masas cuadrupolar marca Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar que permitió llevar a cabo un seguimiento de los gases producidos durante la reacción, y de esta forma tener un seguimiento en tiempo real de la evolución de la reacción.

Por otra parte y con fines netamente exploratorios se evaluó un concentrado de las aguas de lavado, en términos de concentración de metales y especies iónicas derivadas de azufre, para lo cual se emplearon técnicas como ICP-MS y cromatografía iónica.

III.4 DISEÑO FACTORIAL FRACCIONADO

Para el estudio del efecto de las variables en el proceso de activación mixta de coque retardado venezolano con KOH y vapor de agua, se empleó un diseño factorial fraccionado 2^{6-1} , donde los factores correspondían a: temperatura de activación, tiempo de activación, relación másica KOH:Coque, tipo de mezclado, flujo de vapor de agua y flujo de gas argón.

En la Tabla 2 se presenta la estructura del diseño factorial 2^{6-1} que se empleó, donde cada columna representa las variables de proceso a ser estudiadas con sus respectivos niveles (alto y bajo).

Los niveles están referidos a los valores que toman las variables de proceso durante el experimento, y la denominación “alto” o “bajo” se relacionan con el mayor o menor valor que puede tomar el nivel.

Tabla 2. Diseño factorial 2^{6-1} para la activación del coque retardado con KOH y vapor de agua

Corrida	Temperatura, °C	Tiempo, min	KOH:CP	Flujo de argón, mL min ⁻¹	Flujo de vapor, mL min ⁻¹	Tipo de mezclado
1	-	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	-	+
3	-	+	-	-	-	+
4	+	+	-	-	-	-
5	-	-	+	-	-	+
6	+	-	+	-	-	-
7	-	+	+	-	-	-
8	+	+	+	-	-	+
9	-	-	-	+	-	+
10	+	-	-	+	-	-
11	-	+	-	+	-	-
12	+	+	-	+	-	+
13	-	-	+	+	-	-
14	+	-	+	+	-	+
15	-	+	+	+	-	+
16	+	+	+	+	-	-
17	-	-	-	-	+	+
18	+	-	-	-	+	-
19	-	+	-	-	+	-
20	+	+	-	-	+	+
21	-	-	+	-	+	-
22	+	-	+	-	+	+
23	-	+	+	-	+	+
24	+	+	+	-	+	-
25	-	-	-	+	+	-
26	+	-	-	+	+	+
27	-	+	-	+	+	+
28	+	+	-	+	+	-
29	-	-	+	+	+	+
30	+	-	+	+	+	-
31	-	+	+	+	+	-
32	+	+	+	+	+	+

+ Nivel alto

- Nivel bajo

Temperatura: nivel alto (800 °C) y nivel bajo (600 °C)

Tiempo de activación: nivel alto (60 min) y nivel bajo (20 min)

Relación KOH:Coque: nivel alto (1:1) y nivel bajo (1:3)

Flujo de argón: nivel alto (60 mL min⁻¹) y nivel bajo (37,5 mL min⁻¹)

Flujo de vapor: nivel alto (0,05 mL min⁻¹) y nivel bajo (0,01 mL min⁻¹)

Tipo de mezclado: nivel alto (mezclado físico: Sólido- Sólido) y nivel bajo (mezclado físico: Sólido- Líquido)

El tratamiento estadístico del diseño factorial consistió en la prueba F de Fisher, su selección estuvo basada en que es un método objetivo y la interpretación es numérica; a diferencia de la recta de distribución normal que es un método gráfico por lo que su interpretación es visual y no tan precisa.

La prueba F considera la razón de las dos varianzas muestrales, es decir, la razón de los cuadrados de las desviaciones estándar (Miller, J. N. y Miller, J. C. 2002).

La determinación del estadístico F y de los efectos de las variables en el proceso de activación mixta, se realizó de la siguiente forma:

Inicialmente se establecieron las interacciones de segundo y tercer orden para un diseño factorial fraccionado, la selección de las interacciones estuvieron sujetas a las reportadas comúnmente en la bibliografía para un diseño factorial 2^{6-1} .

En la Tabla 3 se presentan las variables estudiadas y las interacciones fijadas para el diseño factorial fraccionado 2^{6-1} .

Tabla 3. Variables estudiadas (factores) e interacciones de segundo y tercer orden del diseño factorial 2^{6-1} para la activación del coque retardado con KOH y vapor de agua

Factores	Interacciones (2do orden)	Interacciones (3er orden)
Temperatura (A)	AB	ABC
Tiempo (B)	AC	ABD
Relación másica KOH:CP (C)	AD	ABE
Flujo de argón (D)	AE	ABF
Flujo de vapor (E)	AF	ACD
Tipo de mezclado (F)	BC	ACE
	BD	ACF
	BE	ADE
	BF	ADF
	CD	AEF
	CE	
	CF	
	DE	
	DF	
	EF	

Posteriormente, teniendo en cuenta los resultados de caracterización de los carbones activados obtenidos (rendimiento a sólido y área por adsorción de N_2 , dos de las principales características ampliamente usadas para la caracterización del proceso de activación) se estimaron los efectos de los factores y sus interacciones.

$$Estimación = \frac{\sum R_+ - \sum R_-}{16} \quad (ec. 3)$$

Donde:

$\sum R_+$ = Sumatoria de los resultados obtenidos en todos los niveles altos de un factor o una interacción

$\sum R_-$ = Sumatoria de los resultados obtenidos en todos los niveles bajos de un factor o una interacción

Posteriormente, se determinó la suma de cuadrados a través de la siguiente ecuación:

$$SS_A = 16 * [(PromR_+ - PromR)^2 + (PromR_- - PromR)^2] \quad (ec. 4)$$

Donde:

SS_A = Suma de cuadrados de cada factor e interacción

$PromR_+$ = Promedio de los resultados obtenidos en todos los niveles altos de un factor o una interacción

$PromR_-$ = Promedio de los resultados obtenidos en todos los niveles bajos de un factor o una interacción

$PromR$ = Promedio de los resultados obtenidos

La estimación y la suma de cuadrados se determinaron para cada factor y cada interacción en un resultado, es decir se deben realizar los cálculos para rendimiento a sólido y área superficial (adsorción de N_2).

Los valores de la suma de cuadrados se ordenaron de mayor a menor y se determinó el porcentaje de variabilidad de los mismos:

$$\%Variabilidad = \frac{SS_A}{\sum SS_A} * 100 \% \quad (ec. 5)$$

Donde:

SS_A = Suma de cuadrados de cada factor e interacción

$\sum SS_A$ = Sumatoria de la suma de cuadrados correspondiente a cada factor e interacción

Este porcentaje permite fijar que factor o interacción dispone de una variabilidad significativa y cuales corresponden a errores aleatorios.

La suma de cuadrados de los factores o interacciones que corresponden a errores aleatorios se sumaron y se dividieron entre los grados de libertad, donde se obtuvo el cuadrado medio del error.

El estadístico F se determinó dividiendo la suma de cuadrados entre el cuadrado medio del error.

$$F = \frac{SS_A}{CM_{error}} \quad (\text{ec. 6})$$

Donde:

F = Estadístico F de cada factor e interacción

SS_A = Suma de cuadrados de cada factor e interacción

CM_{error} = Cuadrado medio del error

Con la función distribución de F se obtuvo la probabilidad para cada factor e interacción, la cual se comparó con el valor 0,05 empleado para contrastes estadísticos (Montgomery, D. 2008); donde cada probabilidad menor a 0,05 correspondió a un efecto significativo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

IV.1.1 Análisis elemental orgánico y metales

En la Tabla 4 se presentan los resultados de azufre, carbono e hidrógeno, además de vanadio, níquel y potasio del coque retardado venezolano (CP) proveniente del Complejo de Mejoradores José Antonio Anzoátegui. Se confirma el alto contenido de vanadio, níquel, azufre y relación atómica (H/C), característica singular de los coques provenientes de los crudos de la FPOHC.

Tabla 4. Composición elemental másica de las materias primas (CP, CIK y CAK)

Características	CP	CIK	CAK	CF
Níquel, ppm	484,0	392,0	363,0	385,0
Vanadio, ppm	2373,0	1305,0	1874,0	1787,0
Potasio, %	<0,001	2,98	4,79	0,002
Azufre, % p	4,50	3,12	3,16	3,05
Hidrógeno, % p	9,68	2,54	3,67	<1
Carbono, % p	83,07	67,12	74,90	71,70

Solo con fines comparativos se incluye el coque funcionalizado (CF), materia prima empleada para preparar el coque intercambiado con potasio (CIK)

Adicionalmente se recopilan los resultados obtenidos para el coque intercambiado con potasio (CIK) y el coque aditivado con potasio (CAK) donde se puede observar un alto contenido de metales (vanadio y níquel), azufre y relación atómica H/C, similar a lo que ocurre con el CP. Adicionalmente se puede observar un

alto contenido de potasio, lo cual es de esperarse ya que son coques a los cuales se les incorporó potasio durante su preparación.

Es importante mencionar que a través del análisis elemental orgánico solo fue posible conocer el contenido de hidrógeno, azufre y carbono en la materia prima; el contenido de nitrógeno y oxígeno no pudo ser determinado mediante el análisis.

IV.1.2 Área superficial por adsorción de N₂ y adsorción de CO₂

En cuanto a las propiedades texturales del material, en la Tabla 5 se presentan los bajos valores de área superficial por adsorción de N₂ y CO₂. Estos resultados verifican lo reportado en cuanto a las propiedades texturales del CP (D' Elia, L., Guzmán, H., Gonzalez, I., Cohen, J., Valera, M. y De Jesús, J. 2014), donde se indica que es un material que posee baja área superficial y una baja cantidad de microporos.

Tabla 5. Área superficial de las materias primas (CP, CIK y CAK) por adsorción de N₂ y de CO₂

Materia prima	A _{sup} , m ² g ⁻¹	
	Adsorción de N ₂ (método BET)	Adsorción de CO ₂ (método DR)
CP	18	187
CIK	2	142
CAK	10	163

Para CIK se puede observar que éste no posee prácticamente área superficial estimada por adsorción de N₂ (2 m² g⁻¹), similar a lo que ocurre con el coque funcionalizado (5 m² g⁻¹). Esto es de esperarse ya que el tratamiento que se realiza para el intercambio no es agresivo, por lo que no se produce una modificación considerable de las propiedades texturales del coque funcionalizado. Para el caso del área por adsorción de CO₂, ésta solo se determinó para CIK; sin embargo, es de esperarse que el área de CF se encuentre alrededor del valor presentado para el CIK.

En el caso de los valores de área superficial de CAK, se puede observar que el material posee un área superficial baja, similar a lo que ocurre con las demás materias primas empleadas.

IV.1.3 Análisis morfológico de las materias primas

IV.1.3.1 Coque retardado venezolano (CP)

Las micrografías obtenidas para el CP (Figura 5) muestra granos de tamaños específicos (Figura 5a), debido al proceso de molienda al cual el CP fue sometido, con una estructura interna de las partículas constituidas por esferas de tamaño variable unidas entre sí (Figura 5b). La explicación de estas características morfológicas del coque retardado venezolano escapa del objetivo de estudio del trabajo; sin embargo, es preciso mencionar que lo observado concuerda con lo reportado para coques retardados obtenidos por el procesamiento de fracciones con alto contenido de asfaltenos (Valera, M., et al. En proceso de publicación).

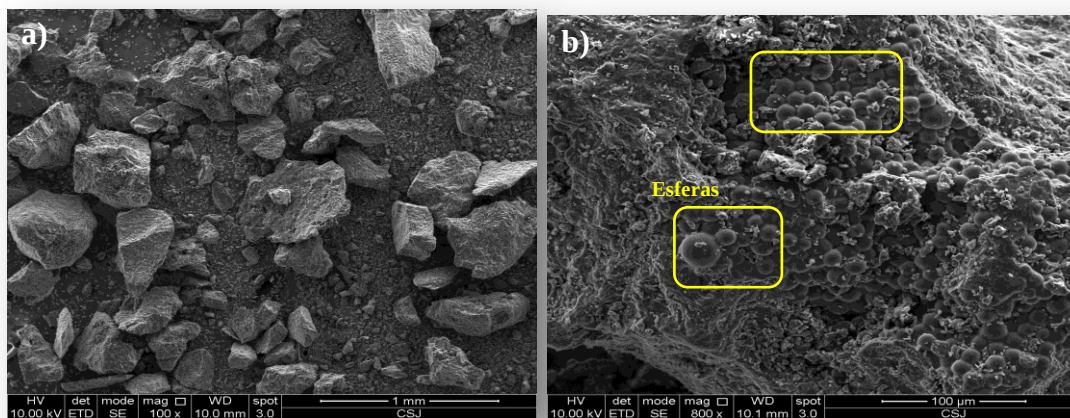


Figura 5. Micrografías del CP a diferentes magnificaciones: a) 100x y b) 800x

IV.1.3.2 Coque intercambiado con potasio (CIK)

En la Figura 6 se observa a simple vista (Figura 6a) que el tamaño de partícula del CIK es considerablemente menor al tamaño de las partículas del CP, debido al proceso de intercambio al que fue sometido el CF con el potasio. Adicionalmente, en cuanto a la estructura interna del CIK, se observa que mantiene la morfología original del CP, presentando solo algunas pequeñas grietas (Figura 6b) que también son observadas en el CF, por lo que se puede inferir y confirmar que el tratamiento de intercambio con potasio no afectó la morfología del material.

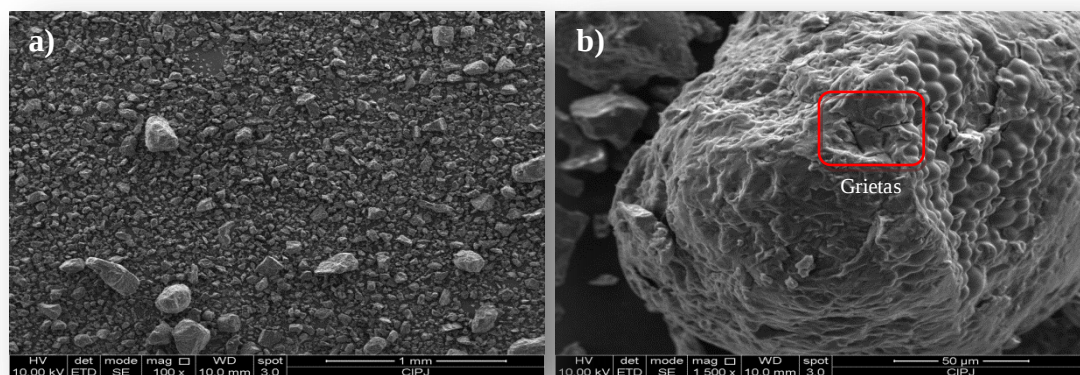


Figura 6. Micrografías del CIK a diferentes magnificaciones: a) 100x y b) 1500x

IV.1.3.3 Coque aditivado con potasio (CAK)

En cuanto al análisis morfológico del CAK, la Figura 7 muestra las micrografías del material. Se puede observar una diferencia considerable, cuando se compara con lo obtenido para el CP. Estas diferencias son esperadas ya que el CAK es un coque sintetizado en el laboratorio con un tratamiento, en términos de proceso más no condiciones, diferente al empleado para la producción de CP a nivel industrial.

En la Figura 7a se muestra un conjunto de partículas o granos con tonalidades brillantes, esto se debe a que la imagen fue obtenida empleando contraste Z; el cual permite resaltar los elementos según su masa molecular (mientras más alto sea ese valor mayor será la intensidad con que se refleja el elemento). Para este caso, se observó la presencia de carbono, potasio y azufre a través de un análisis puntual de composición elemental, es importante mencionar que este análisis permite ver los elementos que puedan estar presentes en un lugar específico de la muestra; sin embargo, no permite definir un resultado cuantitativo del contenido de los mismos.

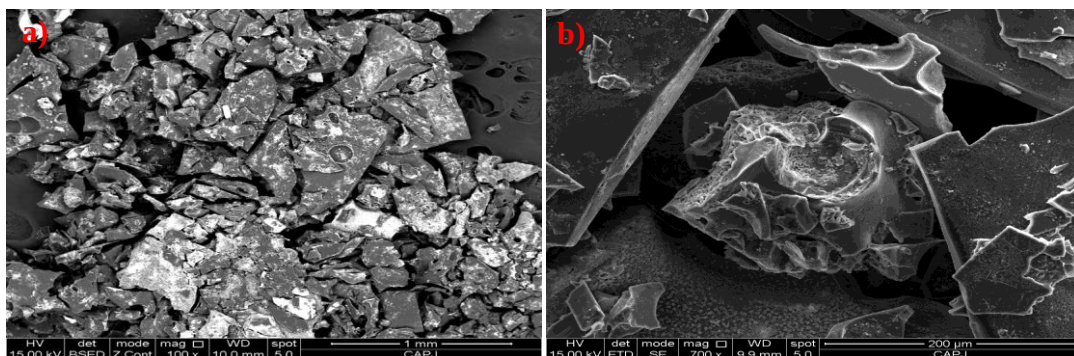


Figura 7. Micrografías del CAK en contraste Z a diferentes magnificaciones: a) 100x y b) 700x

IV.2 ACTIVACIÓN DE COQUE RETARDADO EMPLEANDO KOH Y VAPOR DE AGUA

IV.2.1 Características del producto o carbón activado

Se realizó un estudio sobre el efecto de las variables en el proceso de activación mixta de CP con KOH y vapor de agua, a través de un diseño factorial fraccionado 2^{6-1} . Las variables de proceso estudiadas fueron: temperatura de activación, tiempo de activación, relación másica KOH:CP, flujo de vapor, flujo de argón y tipo de mezclado. Cada variable se evaluó en dos niveles, uno alto y uno bajo.

Para mejor comprensión y por simplicidad, las muestras de carbón activado producidas para el caso particular se identificarán de ahora en adelante de la siguiente forma:

$$T/t/KOH:CP/F.Ar/F.H_2O/TM$$

Donde:

T = Temperatura, 600 o 800 °C

t = Tiempo, 20 o 60 min

$KOH:CP$ = Relación másica 1:1 o 1:3

$F.Ar$ = Flujo de argón, 37,5 o 60 mL min⁻¹

$F.H_2O$ = Flujo de agua, 0,01 o 0,05 mL min⁻¹

TM = Tipo de mezclado, Sólido-Sólido (SS) o Sólido-Líquido (SL)

La Tabla 6 resume los valores de área superficial por adsorción de N₂ y rendimiento a sólido obtenido para cada muestra, solo se toman en cuenta estas dos

características por ser las más determinantes y consideradas en general como parámetros de calidad del carbón activado.

Tabla 6. Rendimiento a sólido y área superficial por adsorción de N₂ para los carbones activados producidos en la activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua

Muestra	Rendimiento, %	A _{sup} , m ² g ⁻¹
600/20/1:3/37,5/0,01/SL	88	25
800/20/1:3/37,5/0,01/SS	78	86
600/60/1:3/37,5/0,01/SS	87	93
800/60/1:3/37,5/0,01/SL	74	52
600/20/1:1/37,5/0,01/SS	84	459
800/20/1:1/37,5/0,01/SL	62	801
600/60/1:1/37,5/0,01/SL	87	15
800/60/1:1/37,5/0,01/SS	68	946
600/20/1:3/60/0,01/SS	90	82
800/20/1:3/60/0,01/SL	81	19
600/60/1:3/60/0,01/SL	84	38
800/60/1:3/60/0,01/SS	68	111
600/20/1:1/60/0,01/SL	88	107
800/20/1:1/60/0,01/SS	63	844
600/60/1:1/60/0,01/SS	78	500
800/60/1:1/60/0,01/SL	70	455
600/20/1:3/37,5/0,05/SS	85	124
800/20/1:3/37,5/0,05/SL	82	92
600/60/1:3/37,5/0,05/SL	81	107
800/60/1:3/37,5/0,05/SS	26	160
600/20/1:1/37,5/0,05/SL	76	69
800/20/1:1/37,5/0,05/SS	31	662
600/60/1:1/37,5/0,05/SS	70	398
800/60/1:1/37,5/0,05/SL	65	541
600/20/1:3/60/0,05/SL	87	3
800/20/1:3/60/0,05/SS	56	210
600/60/1:3/60/0,05/SS	89	98
800/60/1:3/60/0,05/SL	39	296
600/20/1:1/60/0,05/SS	75	312
800/20/1:1/60/0,05/SL	76	535
600/60/1:1/60/0,05/SL	83	24
800/60/1:1/60/0,05/SS	0	18
CP	N/A	18

Sólo con fines comparativos se incluye el área superficial del coque retardado (CP) para el cual no aplica (N/A) el rendimiento a sólido.

Los valores de rendimiento a sólido y el área superficial por adsorción de N₂ serán empleados en el análisis estadístico descrito en la sección III.4.

Tal como se mencionó, el tratamiento estadístico del diseño factorial se basó en la prueba F de Fisher (Sección III.4), los resultados relacionados con el rendimiento a sólido y área superficial se muestran en las Tablas 7 y 8; donde los factores (variables de proceso) y las interacciones que son significativas se presentan en negritas. La estimación indica el efecto que ejerce cada factor sobre el rendimiento a sólido y el área superficial y los signos que presentan indican si la variable ejerce un efecto de incremento (+) en el resultado o si por el contrario causa una disminución (-).

Adicionalmente, se presentan los valores de probabilidad para cada factor e interacción. La probabilidad señala cuáles factores e interacciones tienen un efecto significativo sobre el proceso de activación mixta (probabilidad < 0,05).

Tabla 7. Tratamiento estadístico (Prueba F) en función del rendimiento a sólido o producto carbonoso para la activación mixta de CP con KOH y vapor

Factor / Interacción	Estimación	Probabilidad
Temperatura (A)	-24,764	0,000
Flujo de vapor (E)	-14,265	0,000
Tipo de mezclado (F)	-10,859	0,000
AE	-9,466	0,000
AF	-8,912	0,001
EF	-8,721	0,001
AEF	-8,643	0,001
Tiempo (B)	-8,263	0,001
ABE	-7,759	0,002
KOH:CP (C)	-7,095	0,004
AB	-6,481	0,007
BE	-6,230	0,009
CF	-6,131	0,009
ABD	-5,178	0,024
BD	-4,731	0,037
BC	4,128	0,064
ADE	-3,915	0,078
ABC	3,608	0,102
AD	-3,222	0,141
ACE	2,187	0,308
ACF	-1,559	0,464
BF	-1,388	0,514
CE	-1,255	0,554
AC	-1,024	0,629
Flujo de Argón (D)	-1,021	0,630
DE	-0,414	0,845
ABF	-0,386	0,855
ADF	0,315	0,882
CD	-0,277	0,896
DF	-0,215	0,919
ACD	0,031	0,988

Los resultados obtenidos en función del rendimiento a sólido (Tabla 7), indican que la mayoría de los factores tienen un efecto significativo, además de algunas interacciones de segundo y tercer orden. En total existen 15 efectos

significativos, entre los cuales 5 corresponden a efectos de variables principales (temperatura, flujo de vapor, tipo de mezclado, tiempo y relación másica KOH:CP) y el resto a interacciones de segundo y tercer orden entre estas variables de proceso.

Tabla 8. Tratamiento estadístico (Prueba F) en función del área superficial por adsorción de N₂ del producto carbonoso para la activación mixta de CP con KOH y vapor

Factor / Interacción	Estimación	Probabilidad
KOH:CP (C)	318,151	0,000
Temperatura (A)	211,046	0,000
AC	153,801	0,000
CE	-134,578	0,001
Tipo de mezclado (F)	120,171	0,003
ACD	-92,025	0,015
AF	-89,645	0,018
ACE	-88,017	0,019
EF	-80,980	0,029
CF	78,654	0,033
CD	-75,788	0,039
BC	-75,272	0,040
ACF	-75,050	0,041
ABD	-62,842	0,079
ABC	-61,532	0,085
Flujo de vapor (E)	-61,410	0,086
Flujo de Argón (D)	-61,154	0,087
AEF	-53,487	0,129
AB	-47,594	0,173
AD	-45,449	0,192
AE	-38,472	0,265
ABF	-37,238	0,280
Tiempo (B)	-36,127	0,294
BD	-35,209	0,306
DF	-33,047	0,335
ADE	28,455	0,404
ADF	-28,218	0,408
ABE	-27,722	0,416
DE	-20,892	0,538
BF	-20,770	0,540
BE	-9,393	0,780

Para el caso donde el tratamiento estadístico se realizó en función de los resultados de área superficial por adsorción de N_2 , se tiene que solo tres factores y algunas interacciones (10) tienen un efecto significativo en el proceso de activación mixta, específicamente en el área superficial. Estos factores son: relación másica KOH:CP, temperatura y tipo de mezclado.

Los resultados presentados tienen relación con los reportados para activación química y física, por lo que se espera que en el proceso de activación mixta exista una tendencia similar. Adicional a esto, se tienen dos estudios exploratorios sobre activación mixta (Wu, M., et al. (2005) y D' Elia, L., et al. (En proceso de publicación)) que dan indicios de la confiabilidad de estos resultados.

Se ha reportado que el aumento de la temperatura de activación y la relación másica KOH:CP genera mayor área superficial pero menor rendimiento, hasta un punto óptimo de activación (He, X., et al. 2010). Esto concuerda con los resultados obtenidos ya que la estimación de la temperatura y la relación KOH:CP en el caso de rendimiento posee un valor negativo y en el caso de área un valor positivo; es decir, cuando la temperatura y la relación másica KOH:CP aumentan hay una disminución en el rendimiento y un incremento en área superficial.

En el caso del tipo de mezclado, esta variable influye tanto en el rendimiento como en el área superficial, donde se tiene que un mezclado sólido-sólido produce un efecto de disminución en el rendimiento a sólido, adicional a un aumento en el área superficial. Lo reportado es lógico ya que el aumento del área, la mayoría de las veces, va asociado a un consumo del material carbonoso, por ende menor rendimiento. Lo obtenido cuando se emplea un mezclado sólido-sólido puede explicarse considerando al menos los siguientes aspectos: (i) El tamaño de partícula del CP disminuye durante el mezclado sólido-sólido en un mortero, lo que favorece el proceso de activación, ya que hay mayor área expuesta para el tratamiento con KOH y vapor de agua y (ii) Durante la preparación de la muestra sólido-líquido, la mezcla se deja en contacto directo con el ambiente durante dos horas, lo cual podría ocasionar que el CO_2 del ambiente se diluya en la mezcla y se generen carbonatos que

interfieren con el proceso de activación y formación de especies activas de potasio. De las dos opciones pareciera que la opción (ii) es la más influyente.

Por otra parte, se tiene que el flujo de vapor y el tiempo de activación ejercen un efecto significativo en el rendimiento a sólido obtenido; donde el aumento de estas dos variables por separado ocasiona una disminución del mismo. Este resultado es previsible ya que mientras mayor sea el tiempo de activación, mayor será el tiempo de reacción y por tanto mayor consumo de la matriz carbonosa. Tomando en cuenta también que un flujo de vapor más alto resulta en una mayor eliminación de carbono, por ende, menor rendimiento a sólido (Rambabu, N., et al. 2013).

Es importante mencionar que las experiencias se realizaron manteniendo un cuidado riguroso del proceso y los resultados obtenidos, además de guardar una relación y soportarse sobre los reportes existentes para los distintos tipos de activación, se lograron empleando condiciones menos severas ($T \leq 800$ °C y relación másica $\text{KOH:CP} \leq 1:1$) y vapor de agua, lo que indica que el proceso de activación mixta genera carbones activados con una calidad cercana, según sea la aplicación o necesidades, a los obtenidos en procesos de activación (química o física) llevados a cabo a condiciones de mayor severidad.

Adicional a los resultados mostrados hasta ahora, se tiene como información complementaria el área superficial obtenida a través de la adsorción de CO_2 a 273 K, la cual revela información importante sobre la presencia de microporos estrechos (< 1 nm); a diferencia de la adsorción de N_2 a 77 K que se utiliza para caracterizar mesoporos y microporos de mayor tamaño.

Los resultados obtenidos en relación a la adsorción de CO_2 se presentan en la Figura 8; se muestran los valores de área superficial obtenidos a través de adsorción de N_2 y CO_2 para cada una de las muestras. Hay que recordar que las muestras se encuentran identificadas siguiendo una nomenclatura ($T/t/\text{KOH:CP}/F.\text{Ar}/F.\text{H}_2\text{O}/\text{TM}$), cuyos términos están asociados a la temperatura de activación, tiempo de activación, relación másica KOH:CP , flujo de argón, flujo de vapor de agua y tipo de mezclado.

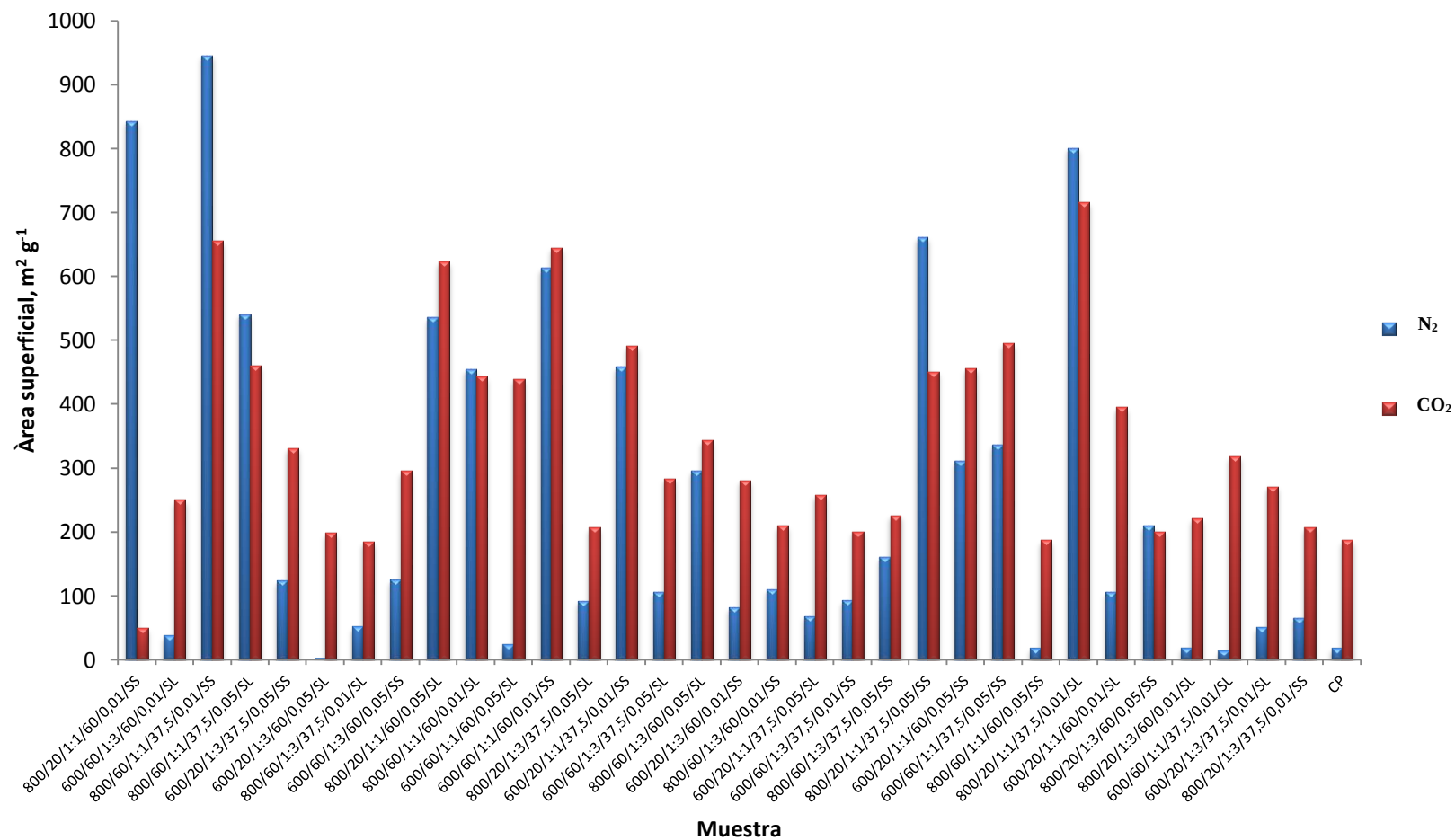


Figura 8. Área superficial estimada por adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K de carbón activado obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua

Si se comparan las áreas obtenidas por adsorción de N_2 con las obtenidas por adsorción de CO_2 se observa que la mayoría de los carbones activados son principalmente de carácter microporoso (tamaño de poro < 2 nm), existiendo solo algunas muestras tratadas a $800\text{ }^{\circ}C$, donde el área por adsorción de N_2 es considerablemente superior a la obtenida por adsorción de CO_2 , esto último pudiese estar indicando una existencia limitada de microporos estrechos (tamaño de poro < 1 nm) y un alto contenido de mesoporos y microporos de mayor tamaño.

Los carbones activados fueron adicionalmente caracterizados a través de: análisis elemental orgánico, MEB-EDX, ICP-MS, FTIR, titulación Boehm, área superficial y rendimiento de sólido, siendo éstas dos últimas las discutidas previamente.

IV.2.1.1 Análisis elemental orgánico

Los resultados obtenidos mediante el análisis orgánico de las muestras seleccionadas, considerando el área superficial estimada por adsorción de N_2 (grupos de muestras con valores elevados, medios y bajos) se muestran en Tabla 9. Se puede observar que el porcentaje de azufre en los carbones activados es variable, existen carbones con un contenido prácticamente nulo de azufre, así como otros con un porcentaje de azufre considerable que claramente dependen del grado de activación o severidad en el tratamiento. Si se observan las condiciones empleadas en el proceso de activación mixta, se tiene que los carbones que presentan un menor porcentaje de azufre son aquellos tratados a $800\text{ }^{\circ}C$ por lo que la temperatura ejerce un efecto determinante en la eliminación de azufre de la matriz carbonosa durante el proceso de activación, lo cual tiene una relación directa con el grado de generación de poros.

Tabla 9. Composición elemental de los carbones activados obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua

Muestra	Azufre, %	Carbono, %	Hidrógeno, %
800/20/1:1/37,5/0,01/SL (801 m ² g ⁻¹)	0,39	85,20	<1
800/60/1:1/37,5/0,05/SL (541 m ² g ⁻¹)	0,13	75,90	<1
600/20/1:3/37,5/0,05/SS (124 m ² g ⁻¹)	4,10	76,70	<1
600/60/1:1/60/0,05/SL (24 m ² g ⁻¹)	3,49	71,70	<1
CP	4,50	83,07	9,68

Solo con fines comparativos se colocan los valores de CP

A manera referencial se indican los valores de área superficial por adsorción de N₂ para cada muestra

En cuanto al contenido de carbono, se pueden observar dos comportamientos: (i) El carbono se concentra, debido a la eliminación de hidrógeno y heteroátomos (por ejemplo azufre) de la matriz carbonosa y (ii) El carbono se diluye, asociado a la permanencia de heteroátomos en la muestra durante la eliminación de carbono, o a la formación de grupos oxigenados en el material, según la severidad.

IV.2.1.2 Contenido metálico

La Tabla 10 indica que parte del vanadio presente en el CP (materia prima inicial) se elimina probablemente a través de las aguas de lavado para las reacciones llevadas a cabo a 800 °C. Este hecho es extrapolable al níquel, ya que también se observa la eliminación de este metal a temperaturas superiores. En el caso de la muestra 600/20/1:3/37,5/0,05/SS, ésta presenta un mayor contenido de níquel que el CP, esto puede deberse a un fenómeno de concentración similar al del carbono descrito en la sección IV.2.1.1.

Tabla 10. Contenido de metales en las muestras seleccionadas de carbones activados obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua

Muestra	Vanadio, ppm	Níquel, ppm	Potasio, ppm
800/20/1:1/37,5/0,01/SL	1157,0	460,0	1129,0
800/60/1:1/37,5/0,05/SL	1117,0	341,0	6485,0
600/20/1:3/37,5/0,05/SS	2363,0	498,0	6175,0
600/60/1:1/60/0,05/SL	2163,0	474,0	4828,0
CP	2.373,0	484,0	<10

Solo con fines comparativos se colocan los valores de CP

Con respecto al potasio presente en la muestra, éste corresponde a menos de un 1 %, lo que indica que la mayor parte del potasio se pierde o elimina durante el proceso de activación, a través de las aguas de lavado o posiblemente por evaporación del mismo (D' Elia, L., et al. En proceso de publicación).

Es importante resaltar que se realizó un estudio exploratorio de análisis de las aguas de lavado, donde se confirma la presencia de potasio, vanadio y pequeñas trazas de níquel en las mismas, lo cual pudiese estar indicando que parte de estos compuestos son eliminados del material final. Hay que tener en cuenta que este estudio solo permitió evidenciar la presencia de estos metales en las aguas de lavado y no se contó con datos suficientes que permitieran la realización del balance de masas correspondiente.

IV.2.1.3 Análisis morfológico y estructural

Para este análisis se seleccionaron algunos carbones activados obtenidos a través del proceso de activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua, la selección fue con base a los resultados de área superficial estimados por adsorción de N_2 .

A continuación se presentan los resultados para los carbones activados con mayor y menor área superficial (adsorción de N_2), en los cuales se podrá apreciar la morfología de cada material y su relación con el área superficial que presentan.

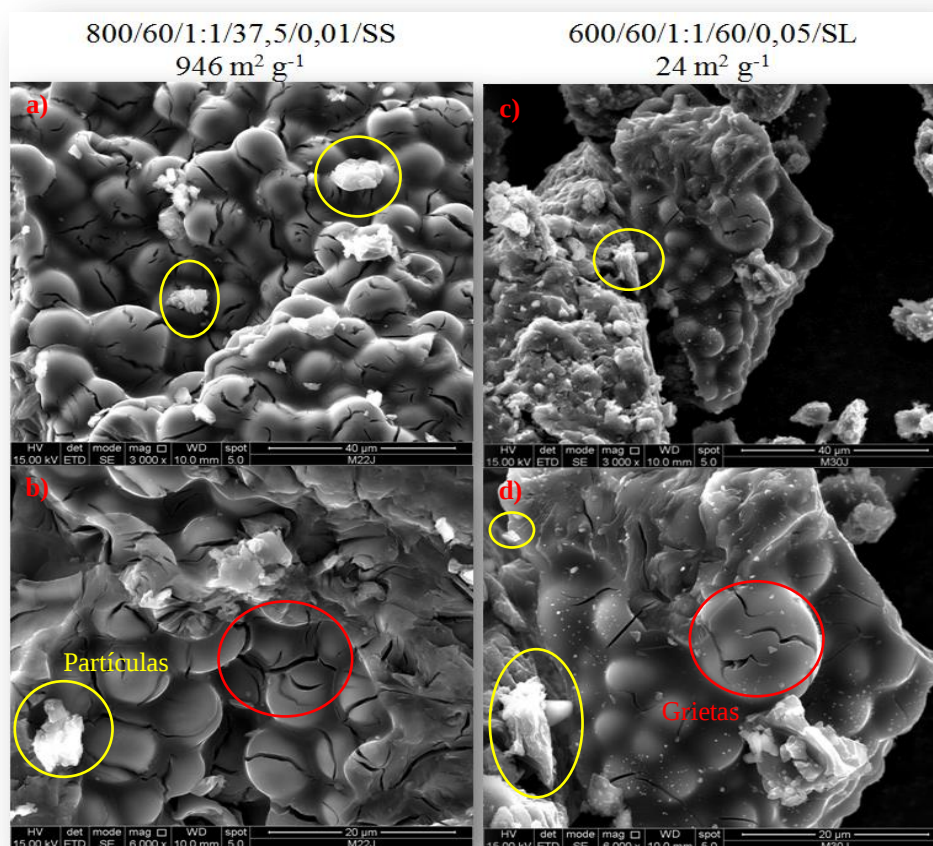


Figura 9. Micrografías de las muestras 800/60/1:1/37,5/0,01/SS (izquierda) y 600/60/1:1/60/0,05/SL (derecha) obtenidos por activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua a diferentes magnificaciones: a) 3000x, b) 6000x, c) 3000x y d) 6000x

La Figura 9 muestra claramente “el agrietamiento” de las partículas de CP, producto del tratamiento con KOH y vapor de agua; pareciera existir una relación entre el área superficial obtenida y la morfología de las mismas. Para un valor de área superficial mayor se observa un agrietamiento mucho más marcado que en muestras con área superficial baja. Adicionalmente, se observa la presencia de algunas partículas, que podrían ser potasio o impurezas no removidas durante el lavado, lo que podría ocasionar una subestimación del área superficial del carbón activado y llamar definitivamente la atención sobre la necesidad de desarrollar un protocolo de lavado mucho más exhaustivo a lo ampliamente reportado para las activaciones

químicas. Tal vez durante el proceso de activación mixta se generen especies de potasio con limitada solubilidad.

IV.2.1.4 Química superficial o funcionalización superficial de los materiales

El análisis FTIR se empleó como método exploratorio para examinar la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado, y de esta forma relacionar los resultados con la acidez total de la muestra a ser obtenida a través de titulaciones Boehm.

El estudio se realizó para todos los carbones activados; sin embargo, a continuación se presentan los resultados de solo nueve muestras seleccionadas (Figura 10). Seis de ellas muestran el comportamiento para los carbones activados y los otros tres corresponden a espectros de referencia (CP, carbón activado obtenido mediante activación química con KOH (KOH:CP 4:1) y coque funcionalizado preparado por oxidación de CP con HNO_3).

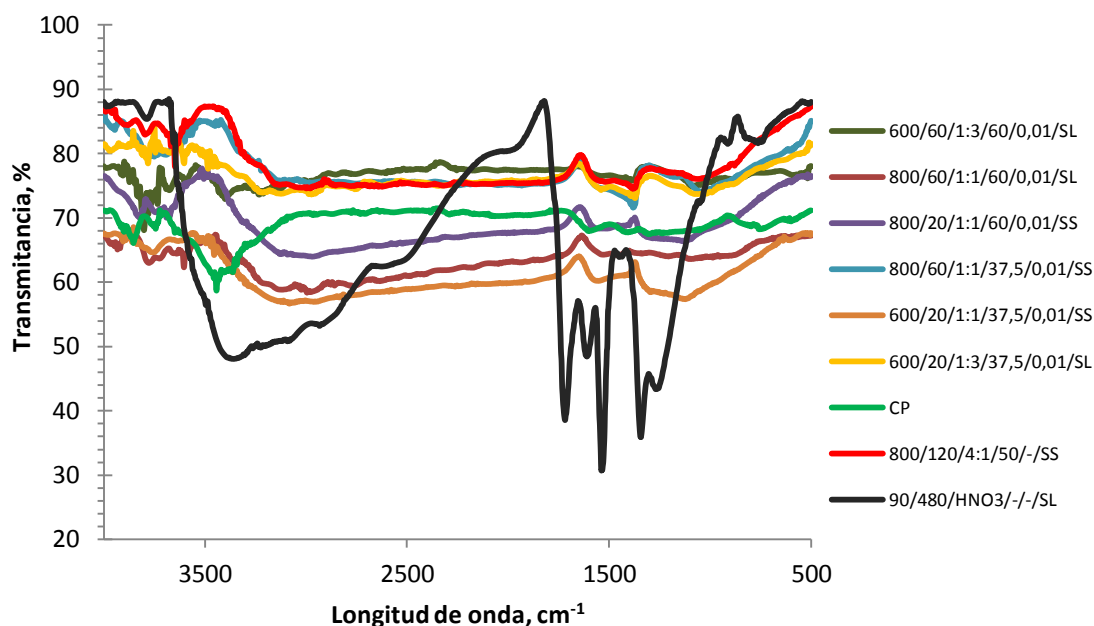


Figura 10. Espectros infrarrojos de carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua

En general se puede establecer que los carbones activados obtenidos a través de la activación mixta de CP con KOH y vapor, incluyendo el producido mediante activación química, no presentan bandas características de grupos funcionales que indiquen la presencia de estos en la superficie del sólido, sobre todo si se comparan con el espectro del coque funcionalizado con HNO₃, tratado a 90 °C, 480 min y preparado mediante un mezclado sólido-líquido (90/480/HNO₃/-/SL); el cual si presenta bandas características bien definidas y fácilmente identificables debidas a grupos funcionales (O-H, C=O y C-H).

Es importante mencionar que estos resultados no son concluyentes, sobre la existencia o no de funcionalización superficial. A pesar de que no se puedan observar bandas características en los espectros obtenidos, esto no indica que no existan grupos funcionales en la estructura carbonosa, pues hay que tomar en cuenta que la técnica no está diseñada para analizar muestras opacas, puesto que la transmitancia es casi nula, limitando la sensibilidad de la técnica. Adicionalmente, se tiene que la muestra fue diluida en KBr para poder ser analizada en el infrarrojo; ésta representó solo un 1% de la cantidad total por lo que esa mínima cantidad de muestra podría no ser suficiente para que los grupos funcionales puedan ser detectados.

Debido a estas limitaciones y para poder estimar la acidez superficial o grupos funcionales se empleó la metodología de titulación Boehm.

Los resultados de las titulaciones Boehm para seis carbones activados (seleccionados en función del área superficial por adsorción de N₂) y tres muestras de referencia se muestran en la Figura 11. Las muestras de referencia (en el inserto de la gráfica) corresponden a CP, carbón activado obtenido vía activación química (relación másica KOH:CP 4:1) y un coque funcionalizado con H₂SO₄.

Se tiene que el coque funcionalizado posee una acidez claramente superior a las demás muestras, valor que adicionalmente es similar al reportado (2390 µmol g⁻¹) (Molina, E. 2012), por lo cual se verifica que el proceso de titulación fue ejecutado correctamente.

En cuanto a las muestras de carbón activado y la muestra KOH:CP (4:1) éstas poseen baja acidez, en comparación con el coque funcionalizado; sin embargo, si se compara con la acidez del CP se evidencia una funcionalización producida por el proceso de activación mixta. Adicionalmente, se verifica con la muestra KOH:CP (4:1) lo reportado en la literatura (Kubota, M., Ito, T., Watanabe, F. y Matsuda, H. 2011), sobre la generación de funcionalización cuando el coque de petróleo es activado químicamente.

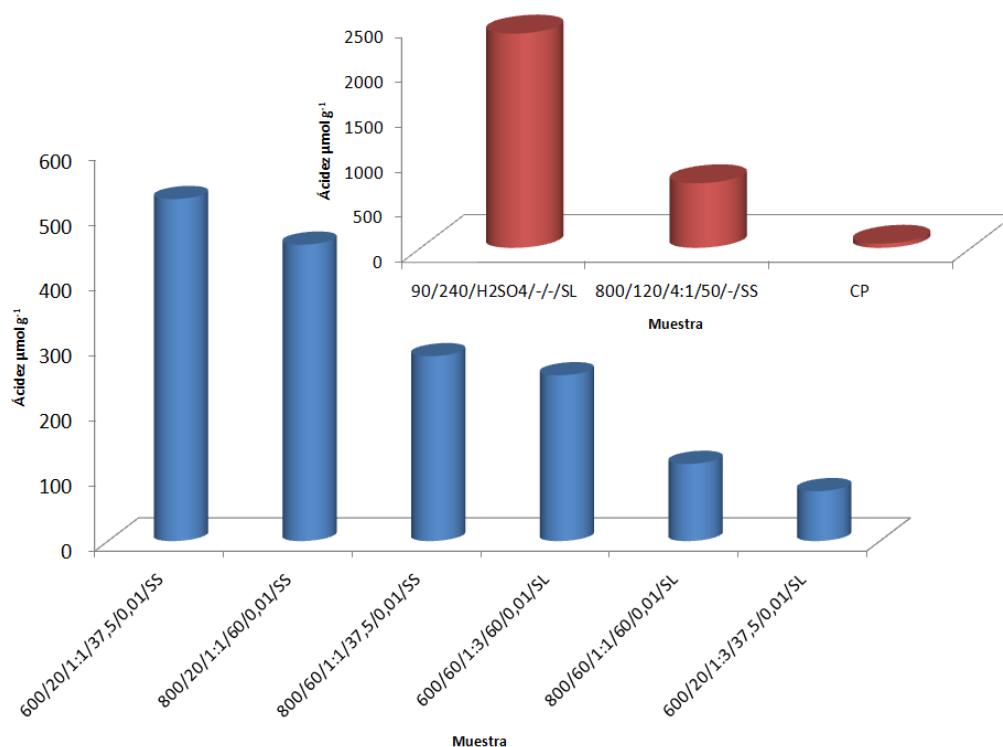


Figura 11. Acidez total de carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua

Se tiene que la acidez de los carbones activados está vinculada con la relación másica KOH:CP empleada en la activación mixta. En la Figura 11 se observa que las muestras con una relación másica 1:1 tienen una mayor acidez que las muestras preparadas con una relación 1:3, llegando incluso a ser similares o cercanas a la del carbón activado de referencia (800/120/4:1/50/-/SS). Este resultado concuerda con lo reportado por Kubota, M., et al. (2011), donde se encontró que la cantidad de

grupos superficiales ácidos aumentó con el incremento de la relación másica KOH:CP, cuando la activación era química.

Adicionalmente, en algunos casos se puede observar que a bajas temperaturas de activación la acidez de las muestras pareciera ser mayor, similar a lo reportado por Kawano, T., et al. (2008) sobre funcionalización superficial, donde se indica que el contenido de grupos superficiales ácidos disminuye con el aumento de la temperatura de activación. Sin embargo, el efecto de la temperatura no es tan evidente de observar debido al efecto que ejercen otras variables (relación másica KOH:CP, tiempo de activación, flujo de vapor, flujo de argón y tipo de mezclado) durante el proceso de activación.

Por otro lado, al correlacionar los resultados de la Figura 11 con el área superficial por adsorción de N₂ y rendimiento a sólido (Tabla 6), se tiene que el área superficial y la acidez presentan cierta tendencia, ocasionada principalmente por la relación másica KOH:CP, ya que para una mayor relación másica KOH:CP existe un incremento en el área superficial y una mayor funcionalización superficial del carbón activado. En el caso del rendimiento a sólido, éste se relaciona con la acidez a través de la temperatura, ya que a mayores temperaturas el rendimiento es más bajo, al igual que la acidez del carbón activado; esto debido a un mayor consumo de la matriz carbonosa y por ende eliminación de grupos superficiales presentes en la muestra.

También se observa que el tipo mezclado pudiese estar ejerciendo un efecto significativo en el desarrollo de funcionalización superficial donde para un mezclado sólido-sólido se tiene una mayor acidez que para las muestras preparadas a través de un mezclado sólido-líquido, esto totalmente relacionado con el grado de activación mixta alcanzada para el CP (considerando área superficial por N₂ específicamente).

El proceso de activación mixta además de promover la generación de área superficial, a condiciones menos severas que las empleadas en el proceso de activación química o física, también permite obtener un carbón activado con funcionalización superficial, similar a la obtenida en un proceso de activación química a condiciones severas (800 °C y relación másica KOH:CP 4:1).

IV.2.2 Caracterización de los gases de reacción

En cuanto a la reactividad de las muestras relacionadas con el seguimiento de los gases de reacción, su comportamiento se puede generalizar en los siguientes gráficos (Figura 12), donde se presenta la evolución de gases como H_2 , CH_4 , CO , CO_2 y H_2O para cuatro muestras seleccionadas con base a las características de sus curvas. Las cuales describen de manera general el comportamiento de las demás muestras.

En general se puede observar que las muestras presentan un comportamiento similar durante el proceso de activación mixta, tomando en cuenta que existen picos más pronunciados según las condiciones de reacción.

Para el caso del H_2 (Figura 12a), se observan dos evoluciones de este gas, donde la primera pudiese estar asociada a la pérdida de H_2 provenientes del CP, una especie de deshidrogenación debida al efecto del KOH, y la segunda a la gasificación del material. Para el caso del CH_4 (Figura 12b), este es producto de las reacciones de metanación ocurridas durante el proceso de gasificación o pirólisis.

En cuanto a los gases CO y CO_2 (Figuras 12c y 12d), estos son generados debido a la gasificación de la muestra, por lo cual se evidencia un consumo marcado de agua (Figura 12e).

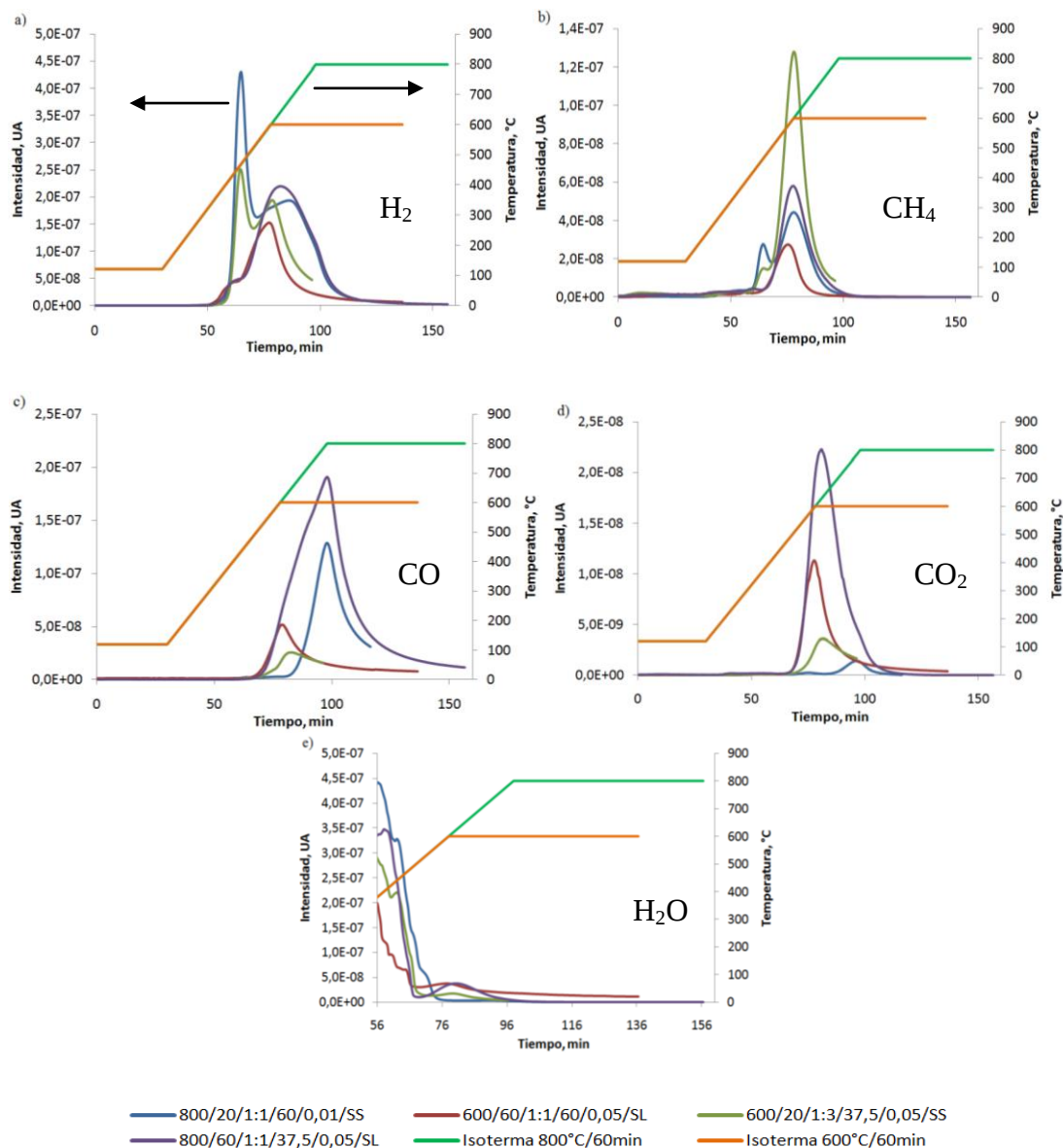


Figura 12. Perfiles de evolución de los gases de reacción durante el proceso de activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua para muestras seleccionadas

Los resultados muestran un efecto promotor del KOH en la reacción de descomposición en presencia de vapor, donde el consumo comienza a partir de los 550 °C, a diferencia del CP tratado con vapor donde las reacciones de gasificación comienzan a partir de 800 °C (D' Elia, L., et al. En proceso de publicación). Es importante mencionar que la evolución de hidrógeno, producto de la gasificación del CP con vapor de agua y KOH, comienza a partir de los 550 °C y la misma es más

pronunciada para muestras con relación másica KOH:CP igual a 1:1. Por otra parte, la evolución de metano se ve mermada durante procesos de activación mixta de CP con KOH y vapor de agua, a diferencia de los procesos donde la activación de CP es solo con vapor (D' Elia, L., et al. En proceso de publicación). En cuanto al perfil de evolución de gases carbonosos derivados de la reacción de gasificación (CO y CO₂) se confirma lo mencionado, en relación al adelanto del inicio de la reacción de gasificación por el efecto del contenido de KOH en la muestra sólida. Las evidencias antes suministras soportan el hecho de que la presencia de KOH y vapor de agua propician el consumo adelantado de CP para generar gases de reacción de gasificación y presuntamente porosidad en el material carbonoso remanente (D' Elia, L., et al. En proceso de publicación).

Adicionalmente, como información complementaria se presenta la evolución de los gases asociados a los iones SO y SO₂ para las muestras estudiadas (Figura 13).

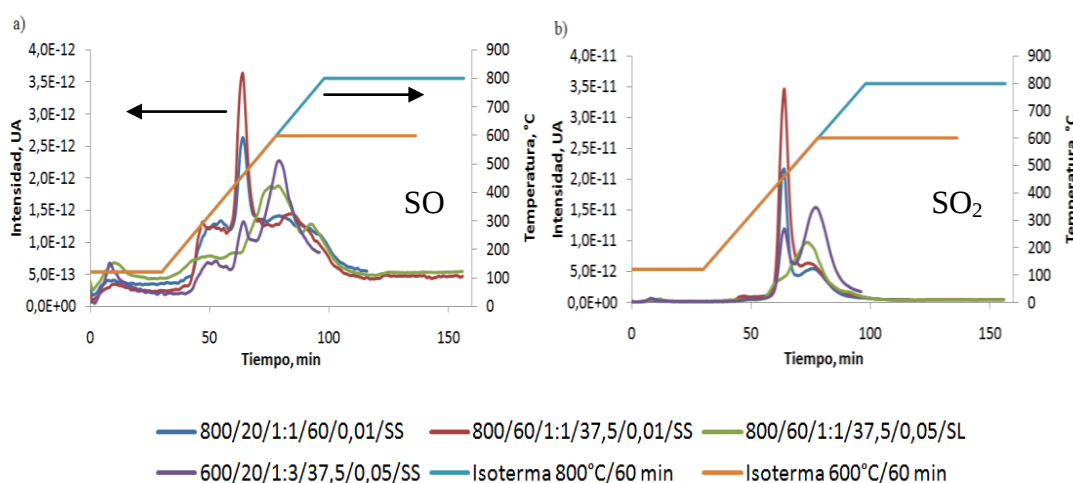


Figura 13. Perfiles de evolución de los gases de iones azufrados de reacción durante el proceso de activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua para las muestras seleccionadas

Se observa la evolución de los gases de reacción asociado a los iones SO y SO₂. A pesar de que la intensidad de la señal es baja, en comparación con otros gases (Figura 12), esto no es indicativo de que se produzca poca cantidad de estos compuestos; para establecer esa relación las señales del cuadrupolo de masas tienen

que estar calibradas, por lo que no se puede cuantificar la cantidad de cada gas producido.

No obstante, sin lugar a dudas algo de lo que se puede estar seguro es que parte del azufre contenido en la materia prima es liberado a través de los gases de reacción durante el proceso de activación mixta, sin descartar la existencia de especies azufradas o iones disueltos en las aguas de lavado, lo cual debe ser validado para una mejor comprensión del mecanismo de activación y tratamiento de efluentes.

IV.3 ACTIVACIÓN MIXTA EMPLEANDO DISTINTOS PRECURSORES DE POTASIO Y VAPOR DE AGUA

En esta sección se muestran los resultados relacionados a las muestras K_2CO_3 :CP (mezclado Sólido-Sólido y relación másica 1:1), coque intercambiado con potasio y coque aditivado con potasio, tratadas en el proceso de activación mixta, bajo las siguientes condiciones: 800 °C, 60 min, 37,5 mL min⁻¹ de argón y 0,01 mL min⁻¹ de vapor de agua. Esto permite llevar a cabo un análisis comparativo del desempeño de los distintos precursores de potasio durante el proceso de producción de materiales de elevada área superficial, bajo condiciones reconocidas como de alta severidad en términos de temperatura.

Con el objeto de simplificar la comprensión, las muestras relacionadas con esta sección serán identificadas de la siguiente forma:

$$Muestra/T/t/Sal\ de\ potasio: CP/F.Ar/F.H_2O/TM$$

Donde:

Muestra = KOH:CP, K_2CO_3 :CP, CIK o CAK

T = Temperatura, 800 °C

t = Tiempo, 60 min

Sal de potasio: CP = Relación másica 1:1. No aplica para CIK y CAK

F. Ar = Flujo de argón, 37,5 mL min⁻¹

F. H₂O = Flujo de agua, 0,01 mL min⁻¹

TM = Tipo de mezclado, sólido-sólido (SS). N/A para CIK y CAK

IV.3.1.1 Análisis elemental orgánico y metales

En la Tabla 11 se presenta la composición másica de los carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP, empleando distintos precursores de potasio y vapor de agua. Se observa que metales como vanadio y níquel, permanecen en la estructura carbonosa (muestras CIK/800/60/-/37,5/0,01 y CAK/800/60/-/37,5/0,01) después del proceso de activación mixta, lo que puede indicar que estos metales forman estructuras estables que no permiten su extracción de forma sencilla o los mismos no llegan a estar lo suficientemente expuestos después de la activación, productos del consumo de carbono en la reacción.

Tabla 11. Composición másica de productos carbonosos o carbones activados generados mediante activación mixta de CP empleando distintos precursores de potasio y vapor de agua a 800 °C

Características	Níquel, ppm	Vanadio, ppm	Potasio, %p/p	Azufre, %p/p	Carbono, %p/p	Hidrógeno, %p/p
K₂CO₃:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS	628	1706	0,7	0,4	87,8	<1
CP	484	2373	<0,001	4,5	83,1	9,7
CIK/800/60/-/37,5/0,01	646	2086	2,7	3,9	79,6	<1
CIK	392	1305	3,0	3,1	67,1	2,5
CAK/800/60/-/37,5/0,01	728	2746	2,6	4,3	79,7	<1
CAK	363	1874	4,8	3,2	74,9	3,7

Solo con fines comparativos se colocan los valores de CP, CIK y CAK

En el caso de la muestra K₂CO₃:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS, la misma presenta un comportamiento similar a las muestras tratadas con KOH y vapor. Se observa que parte del vanadio es retirado de la matriz carbonosa, esto presuntamente relacionado con el grado de activación de la muestra a 800 °C.

En cuanto a la cantidad de azufre y potasio se tiene que la muestra K₂CO₃:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS presentó una disminución notable en la cantidad de azufre y potasio, similar a lo que sucede con las muestras de KOH:CP tratadas con vapor de agua a 800 °C. La eliminación de azufre podría estar relacionada

directamente con la gasificación del material y la de potasio puede deberse a que su eliminación es efectiva después del lavado o vía evaporación a 800 °C.

Para el caso de las muestras CIK/800/60/-/37,5/0,01 y CAK/800/60/-/37,5/0,01 prácticamente todo el azufre queda contenido en la muestra, lo que puede estar indicando que posiblemente no hay reacción o gasificación del material, ya que se ha visto una relación directa entre el contenido de azufre y dicha reacción.

La cantidad de potasio presente en las muestras CIK/800/60/-/37,5/0,01 y CAK/800/60/-/37,5/0,01 es considerable si se compara con las materias primas, esto puede deberse a las condiciones de trabajo que dificultaron el proceso de gasificación o a la presencia de especies estables de potasio que son difíciles de remover a las condiciones de estudio.

Adicionalmente se evidencia que el contenido de carbono en todas las muestras aumentó con respecto a la materia prima; lo cual es atribuible a un fenómeno típico de concentración en términos de carbono ya comentado previamente.

IV.3.1.2 Rendimiento a sólido

El rendimiento a sólido para cada carbón activado se muestra en la Tabla 12, prácticamente todos los carbones activados presentaron valores de rendimiento alrededor de 60 %, exceptuando el carbón activado K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS que tiene un rendimiento mucho menor a los demás (alrededor de 50 %). Este resultado probablemente se debe a que adicional al consumo de la matriz carbonosa, está ocurriendo una descomposición del K_2CO_3 a CO_2 lo cual afecta el rendimiento a sólido.

Tabla 12. Rendimiento a sólido de los carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando diferentes precursores de potasio y vapor de agua

Muestra	Rendimiento, %
K_2CO_3:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS	49
CIK/800/60/-/37,5/0,01	60
CAK/800/60/-/37,5/0,01	63

IV.3.1.3 Área superficial por adsorción de N₂ y adsorción de CO₂

En la Tabla 13 se presentan los resultados del área superficial obtenida por adsorción de N₂ (método BET) y del área microporosa obtenida por adsorción de CO₂ (método DR).

Los resultados muestran que el carbón activado preparado a partir de una mezcla de K₂CO₃:CP y tratado a 800 °C, 60 min, relación másica K₂CO₃:CP 1:1, flujo de argón 37,5 mL min⁻¹, flujo de vapor 0,01 mL min⁻¹ y mezclado sólido-sólido (K₂CO₃:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS), presenta un área superficial considerable si se compara con la del CP o con la muestra de referencia obtenida mediante activación química, en ausencia de vapor, empleando K₂CO₃. Esta última muestra, activación química con K₂CO₃ en ausencia de vapor, no tiene área superficial apreciable (valor no reportado) respecto al CP; es bien sabido que con K₂CO₃ el área que se genera es muy pobre en comparación con la obtenida con KOH (Lu, C., et al. 2010). Este resultado evidencia que el vapor de agua ejerce un efecto tal que mejora la acción del K₂CO₃ en el proceso de activación.

Tabla 13. Área superficial estimada por adsorción de N₂ y CO₂ de los carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando diferentes precursores de potasio (KOH:CP, K₂CO₃:CP, CIK y CAK) y vapor de agua a 800 °C

Muestra	Adsorción de N ₂ (método BET) $A_{sup}, m^2 g^{-1}$	Adsorción de CO ₂ (método DR) $A_{sup}, m^2 g^{-1}$
K ₂ CO ₃ :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS	432	437
CIK/800/60/-/37,5/0,01	1	132
CAK/800/60/-/37,5/0,01	102	131
KOH:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS	946	656
CP	18	187
CIK	2	142
CAK	10	163

Sólo con fines comparativos se colocan los valores de KOH:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS, CP, CIK y CAK

Para el caso de CIK/800/60/-/37,5/0,01 y CAK/800/60/-/37,5/0,01 los productos carbonosos presentan un área superficial baja. Si se comparan con su respectiva materia prima, el área no aumenta significativamente, sobre todo en la

muestra CIK/800/60/-/37,5/0,01; para ésta, se observa que inclusive el área superficial por adsorción de N_2 es similar a la reportada para la materia prima CIK ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Se puede inferir que el proceso de activación mixta no genera cambios considerables en la porosidad de este tipo de muestra, a pesar de existir un consumo de la estructura carbonosa, presumiblemente se promueve la gasificación del material sobre la generación de poros.

IV.3.1.4 Análisis morfológico de los productos

A continuación se muestran los resultados obtenidos relacionados a la morfología para los carbones activados obtenidos a través de la activación mixta de CP empleando precursores de potasio y vapor de agua.

En la Figura 14 se presentan las micrografías de los carbones activados producidos empleando K_2CO_3 , se puede observar que el patrón de consumo de la matriz carbonosa difiere con respecto a los carbones sintetizados empleando KOH.

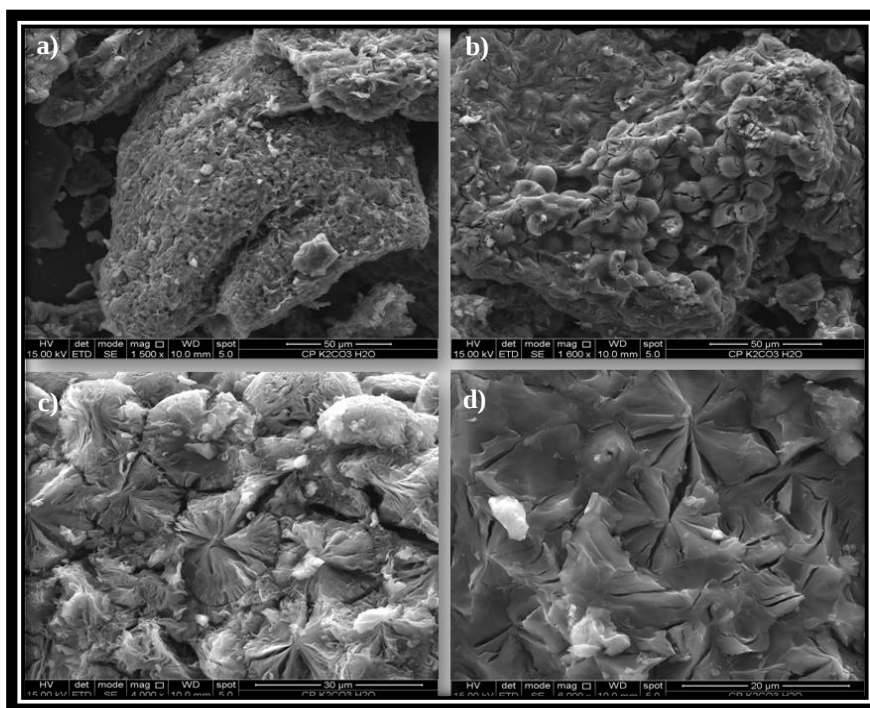


Figura 14. Micrografías de carbones activados obtenidos a partir de la activación mixta de CP empleando K_2CO_3 y vapor de agua a diferentes magnificaciones: a) 1500x, b) 1600x, c) 4000 x y d) 6000x

La estructura que se observa para la muestra K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS tiene cierta similitud a la reportada por Karimi, A., Thinon, O., Fournier, J. y Hill, J. M. (2012), donde prepararon carbón activado a través de un proceso de activación física con CO_2 . Reportaron que el consumo de la matriz carbonosa posiblemente se lleva a cabo a través del modelo del núcleo decreciente con perfiles concéntricos, proponiendo un diagrama esquemático que ilustra las tendencias, “dirigida al centro de las partículas”, en el desarrollo de poros y área superficial.

Las micrografías de la muestra CIK/800/60/-/37,5/0,01 se presentan en la Figura 15, relacionadas al coque intercambiado con potasio antes (CIK) y después del proceso de activación mixta (CIK/800/60/-/37,5/0,01). Se puede observar que el carbón activado o producto final no presenta cambios con respecto a la materia prima inicial. Este resultado se correlaciona plenamente con el área superficial por adsorción de N_2 reportada para ambas muestras, ya que las mismas poseen prácticamente la misma área superficial.

Cuando se lleva a cabo el intercambio del coque funcionalizado con potasio, es posible que se formen especies muy estables con el potasio, por lo que las mismas no producen ningún efecto durante la reacción con vapor. Está reportado en la literatura (Rambabu, N., et al J. 2013) que las temperaturas de activación cuando se emplea solo vapor de agua son superiores a 800 °C, por lo que existe la posibilidad de que no haya generación de porosidad si está actuando solo vapor (potasio inactivo por la formación de especies estables) y el proceso de activación se lleva a cabo a 800 °C. Es importante mencionar que el mecanismo o la forma de generación de poros del CIK puede ser diferente a la del CP, por lo que no es completamente comparable los resultados obtenidos en ambos casos; sin embargo, si se toman en cuenta las condiciones de operación de la activación de CP con vapor de agua, se tiene que pueden establecer ciertas similitudes con lo que ocurre en la muestra CIK.

Es importante acotar, que resulta necesario realizar estudios que verifiquen la información anterior, como estudiar el efecto de las variables de proceso (tiempo de activación y cantidad de potasio en la muestra) en la activación mixta de CIK.

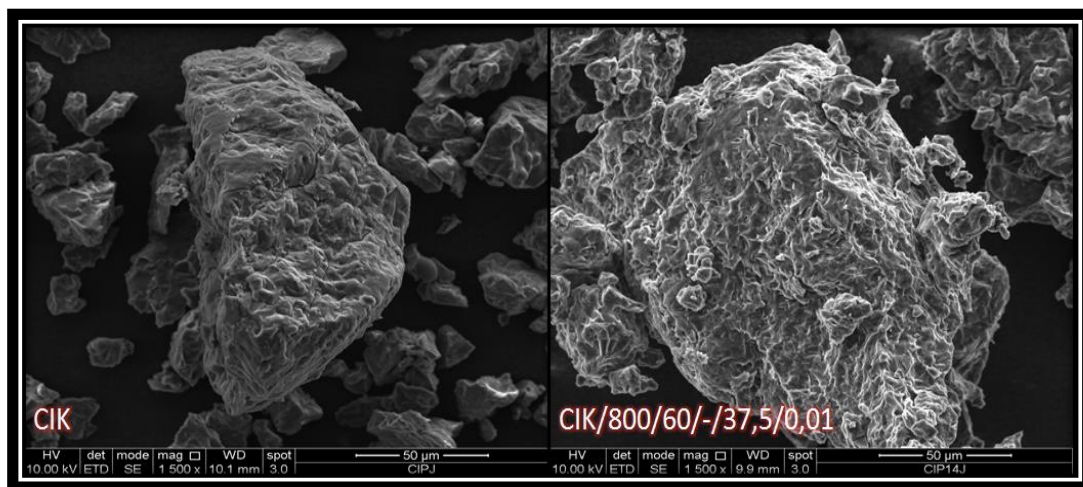


Figura 15. Micrografías (magnificación 1500x) de la muestra en la activación mixta del CIK empleando vapor de agua a 800 °C. Se incluye con fines comparativos la muestra CIK

Es relevante mencionar que a pesar de que se le ha dado la connotación a la muestra CIK/800/60/-/37,5/0,01 de carbón activado, esto no es del todo correcto; ya que la muestra no posee prácticamente nada de área superficial. Sin embargo, para evitar confusiones entre las muestras, se decidió mantener la nomenclatura pero teniendo en cuenta que esta muestra no es un carbón activado.

Finalmente, con base a las micrografías (Figura 16) de la muestra CAK/800/60/-/37,5/0,01, se puede establecer que la muestra sufrió cambios en su morfología; presentando huecos que parecen “picaduras”, las cuales no se observaban antes del proceso de activación (CAK). Esto es un buen indicio, ya que a pesar de que sus valores de área (adsorción de N_2) son bajos con respecto a las muestras KOH:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS y K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS, existe una generación de área; la cual puede estar siendo mermada por el tiempo de reacción o la “baja” cantidad de potasio contenida en la muestra inicialmente (4,79 %). Esto debe ser validado con nuevos estudios, donde se contemple el efecto del tiempo de reacción y de la cantidad de potasio presente en la materia prima (CAK).

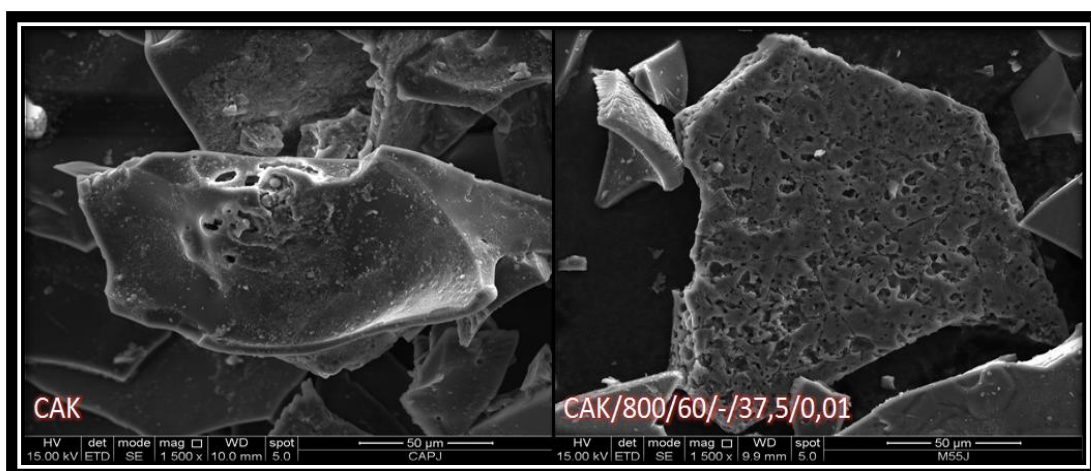


Figura 16. Micrografías (magnificación 1500x) de la muestra obtenida a partir de la activación mixta del CAK empleando vapor de agua a 800 °C. Se incluye con fines comparativos la muestra CAK

IV.3.1.5 Funcionalización superficial por FTIR

Las muestras de carbón activado obtenidas por activación mixta de CP empleando precursores de potasio y vapor de agua fueron analizadas a través de la técnica FTIR, con el fin de obtener información sobre la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado.

En la Figura 17 se muestran los resultados obtenidos, se pueden observar comportamientos muy similares a los reportados en la Sección IV.2.1.4 para carbones activados preparados a partir de activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua.

Los resultados muestran que todos los espectros (materias primas y carbones activados) no presentan bandas características de grupos funcionales, a diferencia de lo que ocurre con la muestra de referencia (90/480/HNO₃/-/SL) que presenta bandas bien definidas.

Adicionalmente como los espectros obtenidos son similares a los mostrados en la Sección IV.2.1.4, se espera que las muestras de carbón activado obtenidas a partir del uso de distintos precursores de potasio, tengan valores de acidez alrededor de las reportadas para los carbones preparados empleando KOH. Sin embargo, es

necesario realizar un estudio más detallado sobre la acidez de las muestras para verificar lo planteado.

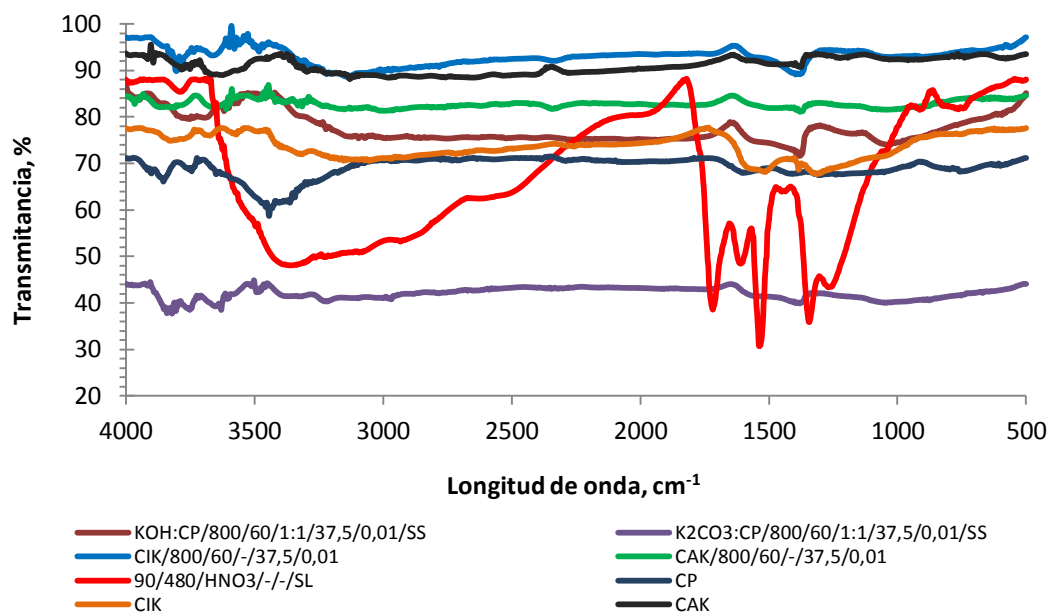


Figura 17. Espectros infrarrojos de carbones activados obtenidos mediante activación mixta de CP empleando precursores de potasio y vapor de agua

Se incluye con fines comparativos las muestras KOH:CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS, CP, CIK, CAK y 90/480/HNO3/-/SL

IV.3.1.6 Gases de reacción

Los productos gaseosos de reacción fueron monitoreados a través del cuadrupolo de masas, donde se detectaron gases como H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , entre otros.

En el caso de la muestra K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS, en las Figuras 18a y 18b se observa que el H_2 y CH_4 se generan a una temperatura de 480 °C, lo que coincide con la pirólisis del CP; este proceso se combina posteriormente con la gasificación del material, donde el H_2 tiene una temperatura máxima de 680 °C. Adicionalmente, se observa que el efecto combinado del vapor con el K_2CO_3 minimiza la cantidad de CH_4 , similar a lo que ocurre en las muestras tratadas con KOH y vapor, donde el CH_4 se ve mermado por el efecto de estos dos agentes activantes (Sección IV.2.2).

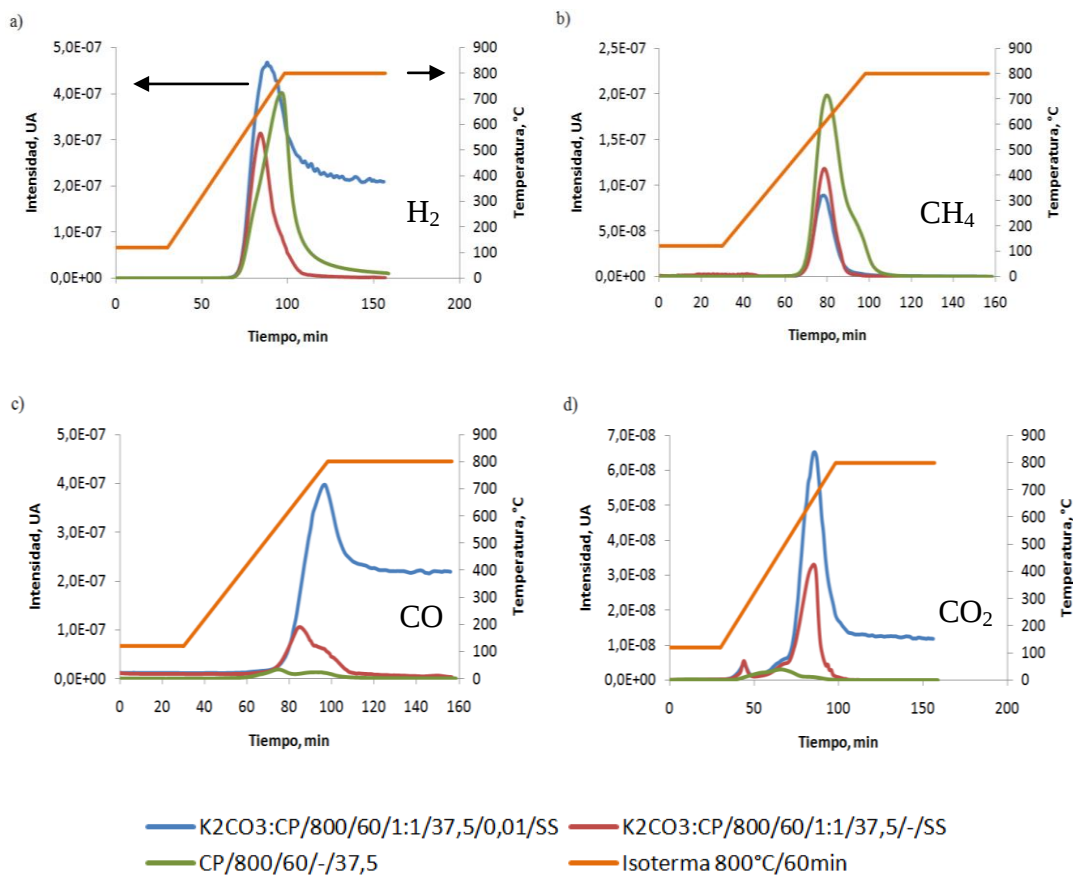


Figura 18. Perfiles de evolución de los gases de reacción en la preparación de las muestras

K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS

Se incluye con fines comparativos perfiles de CP y K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/-/SS

En la Figura 18c se observa la evolución de CO (temperatura máxima 770 °C), la cual se encuentra asociada intrínsecamente al proceso de gasificación del material.

En cuanto a la evolución de CO_2 (Figura 18d), se tiene que la primera ocurre a una temperatura máxima de 240 °C y corresponde a la descomposición térmica del K_2CO_3 . Por su parte, la segunda evolución (temperatura máxima 660 °C) está asociada al proceso de gasificación de la muestra.

Algunas de las posibles reacciones que pueden estar ocurriendo son (Eq. 1), (Eq. 2), (Eq. 3), (Eq. 4), (Eq. 7), (Eq. 13), (Eq. 14), (Eq. 16), (Eq. 17) y (Eq. 18). Hay que tener en cuenta que estas ecuaciones están basadas en métodos físicos y químicos

de activación por lo que algunas de ellas no aplican directamente en el proceso de activación mixta, ya que el ambiente oxidativo donde se desarrolla este tipo de activación no permite la formación de potasio metálico sino de especies oxidadas de potasio.

Adicionalmente, es importante mencionar que el perfil de los gases de reacción perteneciente a la muestra K_2CO_3 :CP/800/60/1:1/37,5/0,01/SS, indica que existe una especie de sinergia entre el K_2CO_3 y el vapor, que mejora la actividad del K_2CO_3 , dando lugar a un carbón activado con áreas superiores a las obtenidas cuando las reacciones son en ausencia de vapor.

Por otra parte, los perfiles de evolución de los gases de reacción para la muestra CIK/800/60/-/37,5/0,01 se presentan en la Figura 19. Se observa que el primer gas en evolucionar es el CO_2 (Figura 19a), lo cual probablemente este asociado a un proceso de descomposición de grupos funcionales, específicamente ácidos carboxílicos los cuales se comienzan a descomponer a una temperatura de 180 °C (Shafeeyan, M.S., Houshmand, A., y Shamiri, A. (2010) y Molina, E. (2012)). Un segundo avance de CO_2 se da a una temperatura máxima de 470 °C; lo cual podría estar relacionado con la gasificación del material. Sin embargo, si se observa en la Figura 19a esta producción de CO_2 ocurre tanto en la muestra tratada con vapor como en la que no se empleó vapor, además de ocurrir de la misma forma en el coque funcionalizado con HNO_3 (CF) tratado a las mismas condiciones, por lo que se puede inferir que la evolución del CO_2 pudiese estar asociada principalmente a la descomposición de grupos funcionales presentes en la muestra, pero no es posible descartar la ocurrencia de la reacción de gasificación. Esta evolución de CO_2 podría corresponder a la descomposición de grupos anhídridos a 400 °C (Shafeeyan, M.S., et al. (2010) y Molina, E. (2012)) donde adicionalmente se produce CO (Figura 19b) y cuya generación correspondería a la segunda evolución de este gas.

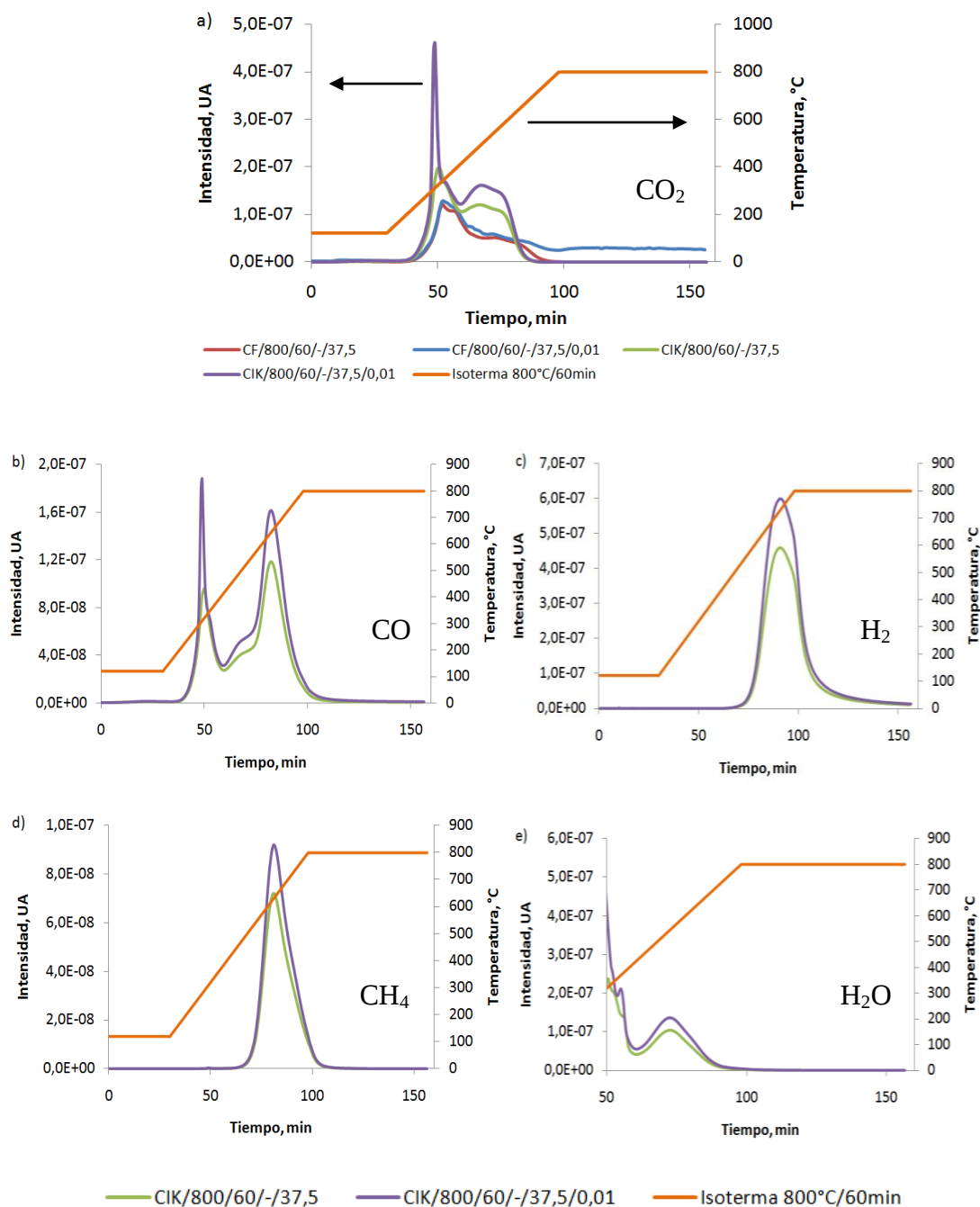


Figura 19. Perfiles de evolución de los gases de reacción en la activación de CIK con vapor (CIK/800/60/-/37,5/0,01)

Se incluyen con fines comparativos las muestras CIK/800/60/-/37,5, CF/800/60/-/37,5 y CF/800/60/-/37,5/0,01

La primera evolución de CO, podría estar asociada a la reacción de Boudouard (Eq. 3), donde también puede estar ocurriendo la reacción “desplazamiento de agua” (Eq. 7) y la reacción de metanación (Eq. 9). Estas reacciones explicarían la evolución inicial del CH₄ y del H₂O (temperatura máxima 305 °C) (Figuras 19d y 19e).

En el caso del H₂ (Figura 19c), no se observa una evolución de éste durante el primer progreso de CO; sin embargo, podría estar ocurriendo, según las reacciones anteriores, una producción y consumo simultáneo del mismo, por lo que no es detectado. La evolución de H₂ que es detectada por el cuadrupolo de masas comienza a 460 °C y se encuentra adelantada por el progreso de CH₄ a 400 °C (Figura 19d). Ambos gases corresponderían a la gasificación adelantada del material o a la pirólisis del CP, ya que ésta se produce entre 400 °C y 500 °C, y tiene como productos principales H₂ y CH₄.

También se observa una evolución de H₂O (temperatura máxima 525 °C), la cual puede estar asociada a la descomposición de grupos funcionales, ya que su generación se observa tanto en la muestra tratada con vapor como en la que no se empleó vapor (Figura 19e) o a la gasificación del material. La existencia de la reacción de gasificación implicaría un consumo del H₂O no obstante visualizar dicho comportamiento en los perfiles va a depender de la prevalencia de H₂O consumida vs H₂O generada, lo cual es a la fecha incierto.

Los resultados asociados a la evolución de gases pueden interpretarse de varias maneras: (i) La cantidad de potasio contenida en el CIK (2,98%) no es suficiente para ocasionar un efecto significativo sobre el material durante la activación mixta del mismo; (ii) Las condiciones de reacción no favorecen el proceso de gasificación de la muestra y (iii) Las especies de potasio formadas durante el intercambio son extremadamente estables o no activas, por lo que se encuentran inactivas durante el proceso activación.

Tomando en cuenta los resultados de ICP-MS (Tabla 11), rendimiento a sólido (Tabla 12) y área superficial (Tabla 13) se puede apreciar que todas las

hipótesis adquieren sentido. Si se observa la cantidad de potasio contenido en el material final, se tiene que es prácticamente el mismo de la materia prima CIK, por lo que se puede inferir que el potasio no reacciona, manteniéndose en la estructura carbonosa presumiblemente de forma inactiva. Los reportes relacionados a la activación de CP con vapor indican que la gasificación del material ocurre a temperaturas superiores a 800 °C; tomando en cuenta esta información es posible que las condiciones de estudio no estén favoreciendo la gasificación de la muestra CIK/800/60/-/37,5/0,01 ya que no se observa claramente, a través de los gases de reacción, gasificación del material y tampoco generación de área superficial por adsorción de N₂, inclusive el área disminuye durante el proceso de activación. En cuanto al contenido de potasio, éste juega un papel importante en el proceso de activación, siendo factible una baja o nula reactividad por la poca cantidad de potasio presente en la muestra.

Con respecto al rendimiento se observa que existe un consumo del material; posiblemente relacionado con la gasificación del material y la descomposición de grupos funcionales.

Es importante mencionar, que si bien se hace referencia a los reportes de activación de CP con vapor, esto no es del todo comparable con este tipo de muestra (CIK), ya que son coques diferentes morfológicamente con “reactividades distintas”.

Finalmente, en el caso de la muestra CAK/800/60/-/37,5/0,01 se tiene que el primer gas en aparecer es el CO₂ (Figura 20a), lo cual puede estar asociado a la descomposición de especies oxigenadas posiblemente formadas durante la producción del coque sintético tratado con K₂CO₃.

En el caso del H₂, CH₄ y CO (Figuras 20b, 20c y 20d), los dos primeros (H₂ y CH₄) evolucionan inicialmente debido a la pirólisis del coque sintético, para luego continuar su evolución en conjunto con la de CO debido a la gasificación del material.

El H₂O (Figura 20e) por su parte muestra evoluciones durante la primera isoterma del proceso (120 °C), producidas por el agua contenida en la muestra. Posteriormente, se tiene para la muestra CAK/800/60/-/37,5/0,01 un consumo de H₂O relacionado con la gasificación del material.

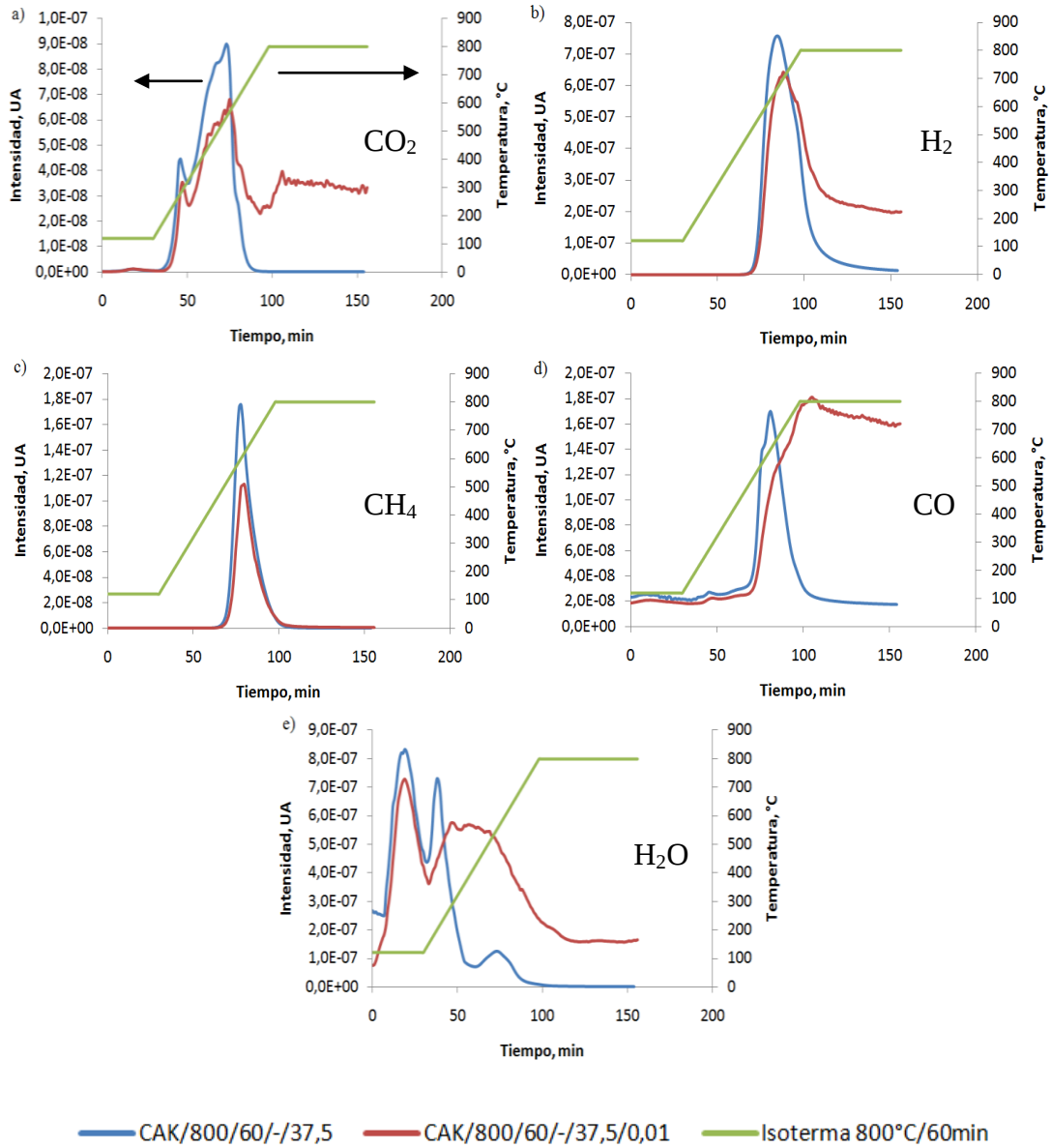


Figura 20. Perfiles de evolución de los gases de reacción para la activación de CAK con vapor de agua (CAK/800/60/-/37,5/0,01)

Se incluyen solo con fines comparativos los perfiles para CAK/800/60/-/37,5

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 CONCLUSIONES

- Se evidenció que el incremento de la temperatura de activación, tiempo de activación y relación másica KOH:CP, además de un mezclado sólido-sólido, generan una disminución en el rendimiento a sólido pero un aumento en el área superficial. Adicionalmente, un incremento en el flujo de vapor de agua ocasiona una disminución del rendimiento a sólido del carbón activado. Estos resultados permitieron evaluar el proceso de activación mixta, donde el empleo de condiciones de trabajo menos severas (≤ 800 °C y relación másica KOH:CP $\leq 1:1$) facilitaron la obtención de materiales de elevada área superficial o carbones activados.
- Los gases de reacción generados durante la activación mixta de CP empleando KOH y vapor de agua demuestran que aún a bajas temperaturas (≤ 800 °C) y bajas relaciones másicas KOH:CP (1:1 y 1:3) en presencia de vapor de agua, el consumo de material carbonoso produce gases de reacción de gasificación (CO, H₂ y CO₂) (dependiente de la cantidad de vapor de agua); lo cual presuntamente se relacione con generación de poros en el material carbonoso remanente de la reacción. En cuanto al azufre contenido en la matriz carbonosa, su eliminación vía gaseosa es dependiente de la temperatura de activación.
- La presencia de funcionalización superficial en el carbón activado obtenido a través de activación mixta permite definir al proceso como pertinente para la producción de carbón activado, ya que además de generar áreas superficiales considerables promueve la generación de funcionalización superficial a condiciones menos severas, si se compara con la activación química.
- Los ensayos exploratorios indican que el K₂CO₃ y el vapor de agua establecen una especie de sinergia que mejora la actividad del K₂CO₃, permitiendo un mayor desarrollo de porosidad.

- El vanadio presente o remanente en la muestra de carbón varía según el grado de activación, hecho que es extrapolable en menor medida para el níquel que también se encuentra de manera considerable en el coque retardado empleado como materia prima.
- Los gases de reacción generados durante la activación mixta del CIK con vapor de agua, demuestran que la evolución de los gases CO y CO₂ están asociados principalmente a la descomposición de grupos funcionales presentes en la muestra. En cuanto al potasio contenido en la muestra antes y después de la activación, se tiene que prácticamente todo el potasio permanece en el producto, lo que puede estar indicando la formación de especies estables de potasio que no reaccionan a las condiciones de trabajo empleadas en este estudio (800 °C).
- Los perfiles de evolución de los gases de reacción generados durante la activación mixta de CAK empleando vapor de agua, demuestran que el consumo del material carbonoso produce gases de reacción de gasificación (CO, H₂ y CO₂), lo cual presuntamente se relacione con generación de poros en el material carbonoso remanente de la reacción.
- Es posible producir materiales con áreas superiores a 100 m² g⁻¹ a condiciones menos severas ($\leq$ 800 °C) empleando precursores de potasio (K₂CO₃ y CAK) distintos al KOH además de vapor de agua, lo cual tendría implicaciones excepcionales en el desarrollo de procesos de activación alternativos a los existentes.

V.2 RECOMENDACIONES

- El estudio del efecto de las variables de proceso en la activación mixta de CP a través de KOH y vapor de agua permitió establecer las variables que ejercen un efecto significativo sobre el proceso; sin embargo, para determinar las condiciones óptimas de activación es necesario realizar un diseño factorial más riguroso, empleando solo las variables que ejercen un efecto significativo, y de esta forma poder fijar las condiciones necesarias para la obtención de carbones activados.
- Los estudios exploratorios sugieren que la activación mixta de CP empleando K_2CO_3 y vapor de agua permiten la obtención de carbones activados, gracias a una especie de sinergia entre ambos agentes activantes. Sin embargo, es necesario desarrollar un estudio más detallado que permita establecer cómo procede el consumo de la matriz carbonosa, para de esta forma determinar las condiciones necesarias que favorecen la producción de materiales de elevada área superficial empleando precursores de potasio menos corrosivos.
- La activación mixta de CIK y CAK empleando vapor de agua debe ser estudiada de forma más detallada a través de la evaluación de condiciones menos severas ($\leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) donde se tome en cuenta el efecto de la cantidad de potasio presente en la materia prima y el tiempo de activación.
- La presencia de potasio o impurezas no removidas en el carbón activado sugieren la necesidad de optimizar el proceso de lavado de las muestras para evitar errores de subestimación del área superficial. Adicionalmente es necesario hacer un análisis exhaustivo de las aguas de lavado para poder conocer el mecanismo de activación y por supuesto definir esquemas de tratamientos de efluentes.

BIBLIOGRAFÍA

Bansal, R. C., Donnet, J. B. y Stoeckli, F. (1988). *Active carbon*. M. Dekker.

Camara G., E. O., Kälin, T. y Inoguchi, Y. (2010). Activated carbon. *The Chemical Economics Handbook-SRI Consulting*.

Castellano, Z. (2013). *Estudio del carácter hidrofílico de flexicoque desmetalizado y coque de petróleo modificados superficialmente*. [Trabajo especial de grado para optar al título de Ingeniero Petroquímico]. Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada Bolivariana. Carabobo, Venezuela.

Chacín, F. (2000). *Diseño y análisis de experimentos* (1^{ra} Edición). Caracas, Venezuela: Ediciones del Vicerrectorado académico de la Universidad Central de Venezuela.

D' Elia, L., Guzmán, H., Ocanto, O., Valera, M. y De Jesús, J. (En proceso de publicación). Evaluación de la activación mixta KOH-vapor de agua, para preparar carbón activado, de coque de petróleo retardado. *PDVSA Intevep*. Comunicación personal.

D' Elia, L., Guzmán, H., Gonzalez, I., Cohen, J., Valera, M. y De Jesús, J. (2014). Producción de carbón activado a partir de coque de petróleo. Agregación de valor en la refinación y mejoramiento de crudos extrapesados de la faja petrolífera del Orinoco. *PDVSA Intevep*. Comunicación personal.

D' Elia, L., Kubota, M., Gonzalez, I. D. y Matsuda, H. (2012). *Coque de petróleo producido por la coquización retardada de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco. Una materia prima potencial para la producción de carbón activado*. II Congreso Nacional de Química del Petróleo-1er Coloquio Iberoamericano de Hidrocarburos y sus Derivados. Barquisimeto, Venezuela.

Golam M., Md. (2012). *Preparation of Activated Carbon from Oil Sands Coke by chemical and physical activation techniques*. Master of Science in Environmental Engineering. University of Alberta. Alberta, Canadá.

Goertzen, S., Thériault, K., Oickle, A. y Tarasuk, H. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48, (1252 - 1261).

González, A., Moreno, N., Navia, R. y Querol, X. (2010). Study of a Chilean petroleum coke fluidized bed combustion fly ash and its potential application in copper, lead and hexavalent chromium removal. *Fuel*, 89 (10), 3012-3021.

He, X., Geng, Y., Qiu, J., Zheng, M., Zhang, X. y Shui, H. (2010). Influence of KOH/Coke mass ratio on properties of activated carbons made by microwave-assisted activation for electric double-layer capacitors. *Energy Fuels*, 24 (6), 3603–3609.

Jankowska, H., Świątkowski, A. y Choma, J. (1991). Active carbon. *E. Horwood*.

Karimi, A., Thinon, O., Fournier, J. y Hill, J. M. (2012). Activated carbon prepared from Canadian oil sands coke by CO₂. Activation: I. Trends in pore development and the effect of pre-oxidation. *The Canadian Journal of chemical engineering*, 9999, 1-9.

Kawano, T., Kubota, M., Onyango, M., Watanabe, F. y Matsuda, H. (2008). Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Appl Therm Eng*, 28 (8-9), 865-871.

Kopyscinski, J., Rahman, M., Gupta, R., Mims, C. y Hill, J. (2013). K₂CO₃ catalyzed CO₂ gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N₂ and CO₂ atmosphere. *Fuel*, 1-9.

Kubota, M., Ito, T., Watanabe, F. y Matsuda, H. (2011). Pore structure and water adsorptivity of petroleum coke-derived activated carbon for adsorption heat pump-Influence of hydrogen content of coke. *Applied Thermal Engineering*, 31 (8), 1495 - 1498.

Lu, C., Xu, S. y Liu, C. (2010). The role of K₂CO₃ during the chemical activation of petroleum coke with KOH. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 87, 282 - 287.

Marsh, H. y Rodriguez, F. (2006). Activated Carbon: *Elsevier Science & Technology Books*. 536p.

Miller, J. N. y Miller J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* (4^{ta} Edición). Madrid: Editorial Prentice Hall.

Molina, E. (2012). *Funcionalización superficial, empleando oxidantes en fase líquida, de esferas de carbono, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo*. [Trabajo especial de grado para optar al título de Licenciado en Química]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

Montgomery, D. (2008). *Diseño y análisis de experimentos* (2^{da} Edición). México: Limusa Wiley.

Rambabu, N., Azargoha, R., Dalai, A. y Adjaye, J. (2013). Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications. *Fuel Processing Technology*, 106, 501-510.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., Llewellyn, P. y Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids* (2da edición). El SEVIER

Sawarkar, A., Pandit, A., Samant, S. y Joshi, J. (2007). Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review. *The canadian journal of chemical engineering*, 85, 1-24.

Shafeeyan, M.S., Houshmand, A. y Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 143-151.

Silva, A. (2013). *Estudio de la reactividad de coques de petróleo venezolanos en atmósfera saturada con vapor de agua* [Trabajo Especial de Grado]. Universidad de Carabobo. PDVSA-Intevep, Los Teques.

Small, C., Hashisho, Z. y Ulrich, A. (2012). Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke. *Fuel*, 92 (1), 69-76.

Stavropoulos, G. y Zabaniothou, A. (2009). Minimizing activated carbons production cost. *Fuel Process Technol*, 90 (7 – 8), 952 - 957.

Tagirov, M., Zhirnov, B., Gost'kov, E., Fatkullin, M. y Mukhametzyanova, E. (2011). Activation of Petroleum Coke to Obtain Catalyst Substrates. *Coke and Chemistry*, 54 (10), 379–382.

Valera, M., D'Elia, L. y De Jesús, J. (En proceso de publicación). Una visión emergente y estratégica de utilización de coque de petróleo retardado venezolano. *Visión tecnológica*.

Wu, F., Wu, P., Tseng, R., y Juang, R. (2014). Description of gas adsorption isotherms on activated carbons with heterogeneous micropores using the Dubinin–Astakhov equation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 1757–1763.

Wu, M., Zha, Q., Qiu, J., Han, X., Guo, Y., Li, Z., y otros. (2005). Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. *Fuel*, 84 (14 - 15), 1992 - 1997.

Yuan, M., Kim, Y., y Jia, C. (2012). Feasibility of recycling KOH in chemical activation of oil-sands petroleum coke. *The canadian journal of chemical engineering*, 90 (6), 1472-1478.