

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**“Estudio del ordenamiento grafítico del coque de petróleo venezolano mediante
activación catalítica empleando Ni”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por el Br. Salvador Eduardo García
Longa, para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, Octubre 2016

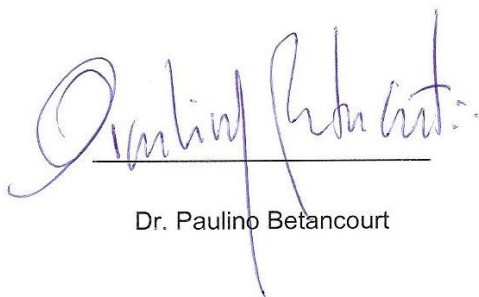
Yo Dr. Paulino Betancourt, Profesor - investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y el Lic. Juan Carlos De Jesús, investigador de los Laboratorios de Caracterización de Catalizadores de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-INTEVEP.

Certificamos que el presente trabajo especial de grado, titulado:

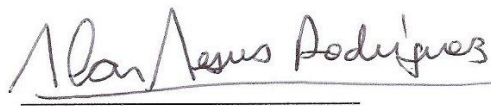
“Estudio del ordenamiento gráfico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni”

Que presenta el Br. Salvador Eduardo García Longa, para aspirar al título de Licenciado en Química, se realizó en el Laboratorio Análisis de Superficies de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-INTEVEP, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2016

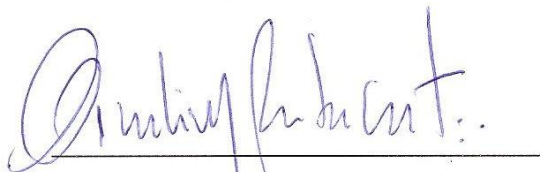


Dr. Paulino Betancourt



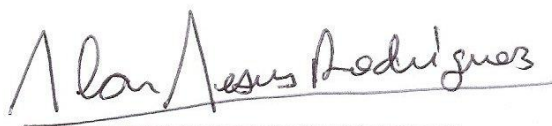
Lic. Juan Carlos De Jesús

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Estudio del ordenamiento grafítico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni”**, presentado por el Br. Salvador Eduardo García Longa, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dr. Paulino Betancourt (Química – UCV)

(Tutor)



Lic. Juan De Jesús (PDVSA-INTEVEP)

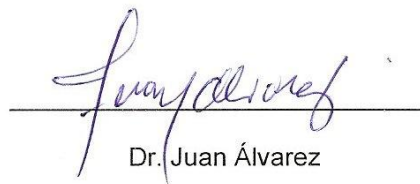
(Tutor)



Dra. Mireya de Goldwasser

(Química – UCV)

(Jurado)



Dr. Juan Álvarez

(Química-UCV)

(Jurado)



Resumen

En el presente trabajo especial de grado se estudió el proceso de grafitización catalítica de un coque de petróleo venezolano promovido por la presencia de Ni. Para ello, se sintetizaron partículas metálicas de Ni en base a un procedimiento reportado en la literatura, que consiste en la descomposición térmica de acetato de níquel tetrahidratado en atmósfera inerte, y las partículas resultantes fueron caracterizadas mediante OTP, DRX y METAR. Se confirmó que las partículas metálicas estaban recubiertas por una capa protectora de carbón, y se encontró una relación inversa entre la cantidad inicial de sal precursora y los tamaños resultantes en las partículas, presuntamente por la ocurrencia de limitaciones difusionales. Con mayor cantidad de sal precursora se obtuvieron los tamaños nominales de partículas más pequeños, de alrededor de 40 nm, que arrojaron la mayor actividad catalítica en el proceso de grafitización del coque de petróleo. Se probaron tres métodos de adición de níquel al coque de petróleo: impregnación de humedad incipiente con solución acuosa de acetato de níquel, mezcla de coque de petróleo con acetato de níquel sólido (mezcla mecánica I), y mezcla de un residuo de vacío con acetato de níquel sólido (mezcla mecánica II). El tratamiento térmico de las mezclas fue realizado en una termobalanza con un flujo de Ar de 100 mL/min, a una programación de temperatura de 27 °C a 1480 °C, y la temperatura final se mantuvo por un espacio de dos horas. La preparación de las muestras de coques de petróleo aditivadas con Ni se realizó en un equipo analítico dedicado a la determinación de microcarbón. El ordenamiento estructural resultante en los sistemas se midió en muestras seleccionadas mediante OTP, DRX y METAR. Los resultados arrojaron que el método de adición más efectivo fue el de la mezcla mecánica I (coque de petróleo con el acetato de níquel sólido), donde la formulación



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



con un 5% con partículas Ni(40nm) evidenció el mayor ordenamiento estructural confirmado mediante las tres técnicas de caracterización. En general, concentraciones en peso mayores a 5% de Ni no resultan beneficiosas al proceso, probablemente por una fuerte sinterización de las partículas metálicas. Se evidenció que el Ni añadido puede reaccionar cuantitativamente con el azufre presente en las muestras, muy especialmente cuando la sal precursora es añadida directamente al residuo de vacío, lo cual parece entorpecer la actividad de las partículas metálicas en su función de grafitizar catalíticamente el coque de petróleo. Se evidenció a lo largo del trabajo que la técnica de OTP permite complementar los resultados de DRX, cuando estas herramientas son empleadas para evaluar el avance en el ordenamiento cristalino de las muestras. Se concluye que mediante OTP es posible determinar la ocurrencia de ordenamientos heterogéneos en la matriz carbonosa, que se manifiestan por la formación de dominios cristalinos de corto alcance que no pueden ser detectados por DRX.

Palabras claves: Coque de petróleo, Grafito, Níquel, Catálisis, Análisis Termogravimétrico, Residuo de vacío.



Índice de Contenido

Índice de figuras	VIII
Índice de Tablas	XII
Lista de símbolos y abreviaturas	XIV
1. Introducción	1
2. Revisión Bibliográfica.....	4
2.1 Petróleo:	4
2.2 Refinación de Petróleo:.....	4
2.2.1 Desalinización	4
2.2.2 Destilación atmosférica.....	5
2.2.3 Destilación al vacío.....	5
2.3 Coquización	6
2.3.1 Coquización Retardada	7
2.3.2 Coquización Continua.....	8
2.4 Coque de Petróleo	9
2.5 Tipos de Coque de Petróleo Retardado	9
2.5.1 Coque Esponjoso	9
2.5.2 Coque Aguja.....	10
2.5.3 Coque Perdigón.....	11
2.6 Carbono	12
2.7 Materiales de Carbono.....	13
2.8 Grafito	13
2.9 Materiales Grafitizables y no Grafitizables	15
2.10 Catálisis Heterogénea.....	18



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



3. Antecedentes	20
3.1 Franklin Rosalind, 1952	20
3.2 Austin y Hedden, 1954:.....	21
3.3 Otani y Oya, 1978:	22
3.4 Anton R, 2008:	23
3.5 Juan De Jesús y colaboradores, 2004:	23
3.6 Luis D'Elia y colaboradores, 2015	24
4. Objetivos.....	25
4.1 Objetivo General	25
4.2 Objetivos Específicos.....	25
5. Metodología Experimental.....	26
5.1 Reactivos	26
5.2 Equipos:.....	26
5.3 Técnicas instrumentales	27
5.3.1 Termogravimetría:	27
5.3.2 Técnicas de Reacción a temperaturas programadas	28
5.3.3 Difracción de Rayos X:	30
5.3.4 Microscopía Electrónica de Transmision de Alta Resolución:	31
5.4 Síntesis de las partículas de níquel.....	31
5.5 Caracterización de las partículas de níquel	33
5.5.1 Determinación de la cantidad de carbono en las partículas de níquel metálicas	33
5.5.2 Determinación de la actividad catalítica de las partículas de níquel	34
5.6 Caracterización por OTP de coques de petróleo grafitizados a temperaturas (2200-2900)°C.	35
5.7 Tratamiento térmico del coque de petróleo a temperaturas (1300-1480)°C en ausencia de Ni y caracterización mediante OTP	36



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



5.8	Evaluación de la pérdida de azufre en el coque de petróleo venezolano	38
5.9	Métodos de mezclas coque-Ni	38
5.9.1	Mezcla mecánica I: coque-Ni(Ac) ₂	39
5.9.1.1	Mezcla mecánica coque-Ni(Ac) ₂ (5% Ni)	39
5.9.1.2	Mezcla mecánica coque-Ni(Ac) ₂ (10%Ni)	40
5.9.1.3	Mezcla mecánica Coque-Ni(Ac) ₂ (20%Ni).....	41
5.9.2	Mezcla por impregnación húmeda con solución acuosa de Ni(Ac) ₂	42
5.9.3	Mezcla mecánica II: Residuo de vacío-Ni(Ac) ₂	42
5.9.3.1	Mezcla mecánica Residuo de vacío-Ni(Ac) ₂ (5%Ni).....	43
5.9.3.2	Mezclas mecánicas Residuo de Vacío-Ni(Ac) ₂ (10%Ni).....	44
5.9.3.3	Mezclas mecánicas Residuo de Vacío-Ni(Ac) ₂ (20%Ni).....	44
6.	Resultados y discusión	46
6.1	Caracterización de las partículas de Ni	46
6.1.1	Análisis termogravimétrico (ATG)	46
6.1.2	Cuantificación del contenido de carbón en las partículas de Ni	47
6.1.3	Difracción de Rayos X	48
6.1.4	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR).....	49
6.1.5	Craqueo catalítico de metano	53
6.2	Caracterización mediante oxidación a temperatura programada de los coques de petróleo grafitizados a temperaturas (2200-2900)°C	55
6.3	Ordenamiento grafitico del coque de petróleo en ausencia de Ni a temperaturas (1300-1480)°C	59
6.4	Oxidación a temperatura programada de las mezclas de coque de petróleo aditivadas con las partículas de Ni.....	64
6.4.1	Mezcla mecánica I: Coque-Ni(Ac) ₂	64
6.4.2	Mezcla por impregnación húmeda con solución acuosa de Ni(Ac) ₂	69
6.4.3	Mezclas mecánicas II: RV-Ni(Ac) ₂	70



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



6.5 Difracción de Rayos X	75
6.5.1 Mezcla mecánica I: Coque-Ni(Ac) ₂	75
6.5.2 Mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac) ₂	85
6.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)	92
6.6.1 METAR de la muestra CP-1480C	92
6.6.2 METAR de la muestra CP-5%Ni(40nm)	93
6.6.3 METAR de la mezcla CS-10%Ni(140nm)	96
6.6.4 METAR de la mezcla CS+10%Ni(40nm)	97
7. Conclusiones	101
8. Recomendaciones	103
9. Referencias Bibliográfica	104
10. Glosario	108
10.1 Carbón Amorfo	108
10.2 Carbones Negros	108
10.3 Material de Carbono	108
10.4 Carbonización	108
10.5 Coque	108
10.6 Carbón Coloidal	109
10.7 Grafeno	109
10.8 Carbón Turbostrático	109
11. Apéndice	110
12. Anexos	113



Índice de figuras

Figura 1: Esquema general de una refinería	6
Figura 2: Unidad de coquización retardada	7
Figura 3: Proceso de coquización	8
Figura 4: Imagen con microscopio electrónico de coque esponja.....	10
Figura 5: Imagen con microscopio electrónico de coque aguja	11
Figura 6: Imagen con microscopio electrónico de coque perdigón	12
Figura 7: Disposición espacial del grafito hexagonal	14
Figura 8: Disposición espacial del grafito romboédrico.....	15
Figura 9: Esquemas originales de Rosalind Franklin para las estructuras de los materiales grafitizables (izquierda) y no grafitizables (derecha)	16
Figura 10: Ordenamiento con la temperatura de un carbono grafitizable	17
Figura 11: Síntesis de las partículas de Ni	32
Figura 12: Determinación del %C en las partículas de Ni.....	33
Figura 13: Determinación de la actividad catalítica de las partículas de Ni.....	35
Figura 14: Tratamiento térmico del coque de petróleo	37
Figura 15: OTP de los coques de petróleo pre-grafitizados.....	37
Figura 16: Termograma típico para el proceso de descomposición térmica de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ en atmósfera inerte	46
Figura 17: Patrón de DRX típico de todos los residuos obtenidos luego de la descomposición de la sal precursora de Ni independientemente de la cantidad inicial.	48
Figura 18: Micrografía de: A) Ni(140nm), B) Ni(70nm), C) Ni(40nm)	50
Figura 19: Distribución de tamaño de partículas por METAR: A) Ni(140nm), B) Ni(70nm), C) Ni(40nm).	51



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Figura 20: Micrografía del espesor del recubrimiento carbonoso de las partículas de Ni. A) Ni(140nm), B) Ni(70nm), C) Ni(40nm)	53
Figura 21: Termograma de la descomposición catalítica de CH ₄ por las partículas de Ni	54
Figura 22: Planos cristalinos en un cristal grafitico	56
Figura 23: Perfil de CO ₂ determinado por el QMS en la oxidación de los grafitos preparados térmicamente	57
Figura 24: ATG de los coques de petróleo en ausencia de Ni	61
Figura 25: Perfil de CO ₂ determinado en los OTP de los coques de petróleo antes y después de ser sometidos a los tratamientos térmicos según se indica	62
Figura 26: Perfil de SO ₂ determinado por QMS en la oxidación a temperatura programada del coque de petróleo antes y después de ser sometido al tratamiento térmico	64
Figura 27: Perfil de CO ₂ de los Coques aditivados con 5% de las partículas Ni en el método de mezcla mecánica I coque-Ni(Ac) ₂	65
Figura 28: Ajuste del perfil de CO ₂ de la mezcla de coque aditivada con 5% de las partículas Ni(40nm) sometida al proceso de grafitización a temperatura media	67
Figura 29: Perfil de CO ₂ de las muestras CP 5%Ni por el método de impregnación húmeda	70
Figura 30: Perfil de CO ₂ de la mezcla CS-5%Ni(200nm) en el método de mezcla mecánica II RV-Ni(Ac) ₂	71
Figura 31: prueba de magnetismo presente en las mezclas A) CS-10%Ni(140nm) y B) CS+10%Ni(40nm)	72
Figura 32: Perfil de CO ₂ de las mezclas RV con Ni(Ac) ₂ para tener mezclas de Cs 10%Ni	73



Figura 33: Patrón de DRX de mezcla CP-5%Ni(40nm) antes del proceso de grafitización	77
Figura 34: Patrón de DRX de las muestras de coque de petróleo en el método de mezcla mecánica I, después del proceso de grafitización	80
Figura 35: Ajustes del pico C(002) de la muestra CP-5%Ni(40nm), posterior al proceso de grafitización	83
Figura 36: fórmula del grado de ordenamiento de las muestras de coque de petróleo posterior al proceso de grafitización a 1480 °C respecto a los coques grafitizados a altas temperaturas	84
Figura 37: Patrón de DRX de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac) ₂ antes del proceso grafitización a 1480 °C	86
Figura 38: Patrón de DRX de las muestras formadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac) ₂ , después del proceso de grafitización a 1480 °C	88
Figura 39: Micrografía del coque de petróleo en ausencia de las partículas de Ni, sometido a 1480 °C	93
Figura 40: Micrografía de transmisión de una zona amorfa de la muestra CP-5%Ni(40nm)	94
Figura 41: Micrografía de transmisión de una zona turbostrática, donde se observa el recorrido de la partícula de Ni en la muestra CP-5%Ni(40nm)	95
Figura 42: Micrografía de transmisión de una zona grafitica de la muestra CP-5%Ni(40nm)	95
Figura 43: Micrografía de transmisión de la zona más ordenada encontrada en la muestra CS-10%Ni(140nm)	97
Figura 44: Micrografía de transmisión de la fase de Ni rodeada por especies de carbonos amorfos en la muestra CS+10%Ni(40nm)	98



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Figura 45: Micrografía de transmisión de una especie de carbono mas ordenado en la muestra CS-10%Ni(40nm)	99
Figura 46: Curva de calibración del CO ₂ mediante combustión de grafito aldrich.....	110
Figura 47: fórmula para calcular el %C en las partículas de Ni	111
Figura 48: Ejemplo de cálculo para el espaciado interlaminar del coque base mediante la ley de Bragg	111
Figura 49: Ejemplo de cálculo para la determinación del largo del cristal mediante la ecuación de Scherrer del coque base	111
Figura 50: Cálculo estequiométrico de la reacción del Ni con S presente en el coque de petróleo	112
Figura 51: Ajuste del perfil de CO ₂ de la muestra CP-2200C	113
Figura 52: Ajuste del perfil de CO ₂ de la muestra CP-5%Ni(140nm)	114
Figura 53: Ajuste del perfil de CO ₂ de la muestra CP-5%Ni(70nm)	115
Figura 54: Perfil de CO ₂ de las muestras de coque con 10% de las partículas de Ni en el método de mezcla mecánica I.....	115
Figura 55: Perfil de CO ₂ de la muestra CP-20%Ni(70nm)	116
Figura 56: Ajuste del perfil de CO ₂ de la muestra CS-20%NiC(70nm)	116
Figura 57: Ajuste del perfil de CO ₂ de la muestra CS-20%Ni(40nm)	117



Índice de Tablas

Tabla 1: Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono sólido ..	13
Tabla 2: Cuantificación del contenido de carbono en las partículas de Ni	47
Tabla 3: Evaluación capa carbono encapsulante en partículas de Ni metálico mediante METAR	52
Tabla 4: Parámetros cristalinos y temperaturas de combustión de los coques grafitizados	58
Tabla 5: Determinación del %S en el coque de petróleo	62
Tabla 6: Temperaturas de combustión de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica I: coque-Ni(Ac) ₂ luego del proceso de grafitización	67
Tabla 7: Temperaturas de combustión de las mezclas realizadas por el método por impregnación húmeda con solución acuosa de Ni(Ac) ₂ luego del proceso de grafitización	69
Tabla 8: Temperaturas de combustión de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac) ₂ luego del proceso de grafitización	74
Tabla 9: Fichas de las diferentes fases de Ni presente en la mezcla CP-5%NiC(40nm)	76
Tabla 10: Parámetros cristalinos de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánicas I: Coque-Ni(Ac) ₂ luego del proceso de grafitización	81
Tabla 11 Parámetros cristalinos de los componentes ajustados del pico de C(002) de la mezclas mecánica I Coque de petróleo-Ni(Ac) ₂	83
Tabla 12 Grado de ordenamiento obtenido respecto a cada coque de petróleo grafitizado a altas temperaturas	85
Tabla 13: Parámetros cristalinos de las muestras formadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac) ₂ luego del proceso de grafitización	90



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Tabla 14: parámetros cristalinicos de los componentes ajustados del pico C(002) de las muestras formadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac) ₂ después del proceso de grafitización	91
Tabla 15: grado de ordenamiento de los coques de petróleo aditivados con las partículas de Ni por el método de mezcla mecánica II	92



Lista de símbolos y abreviaturas

ATG: Análisis Termogravimétrico

API: American Petroleum Institute

BSU's: Siglas en inglés de Unidad Básicas Estructurales

CP: Coque de planta

CS: Coque sintético

DRX: Difracción de Rayos X

FCC: Siglas en inglés de la fase cubica centrada en las caras

ICCCT: Comité Internacional para la Caracterización y Términos del Carbono

METAR: Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

Ni(Ac)₂: Formula abreviada para referirse al acetato de níquel tetrahidratado
(Ni(OOCCH₃)₂·4H₂O)

LMO: siglas en inglés de Orientación Molecular Local

OTP: Oxidación a Temperatura Programada

QMS: Siglas en inglés de espectrómetro de masas cuadrupolar

RMC: Residuo Micro Carbón

RV: Residuo de Vacío

TG-MS: Termogravimetría-Espectrometría de Masas



1. Introducción

El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se presenta el carbono elemental, observándose en el mismo una estructura cristalina que consiste en un apilamiento de láminas de átomos de carbono con hibridación sp^2 , donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres. El grafito posee propiedades únicas: es un buen conductor de la electricidad y calor, por lo que en consecuencia se usa para la fabricación de electrodos y en reactores nucleares como moderador y reflector. Es utilizado así mismo para la fabricación de la mina de los lápices; y al deslizarse las capas de grafito fácilmente por las débiles interacciones moleculares resulta ser un buen lubricante sólido. Posee asimismo una gran utilidad a futuro como materia prima para la producción de grafeno, el cual es un novedoso material que consiste en una lámina de grafito de una sola molécula de espesor, capaz de conducir la electricidad a la velocidad de la luz y con una conductividad 1000 veces mayor que el cobre. La IBM ya ha utilizado el grafeno para producir el “chip” más rápido de la historia, por lo que se visualiza que en el futuro los chips a base de grafenos podrían llegar a desplazar a los de silicio en las computadoras de última generación [1].

El grafito puede ser producido en teoría empleando como materia prima cualquier material carbonoso que posea un alto contenido de carbono. La mayor parte de los materiales carbonosos presentan mezclas de átomos de carbono con los tres tipos de hibridación, aunque con una proporción mayoritaria de átomos con hibridación sp^2 . Estos materiales constituidos por átomos de carbono en sistemas multicomponentes se denominan formas de carbono o aleaciones de carbonos. A su vez, estos materiales de carbono se clasifican en carbonos grafitizables y no grafitizables. Según el Comité Internacional para la Caracterización y términos del



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Carbono (ICCCT), un carbono grafitizable es aquel que se transforma a carbono grafitico bajo un simple tratamiento térmico de hasta 3000 °C a presión atmosférica o inferior, y un carbono no grafitizable por el contrario es aquel que no puede ser transformado en carbono grafitico bajo las mismas condiciones experimentales.

Según el ICCCT, un carbono grafitizable pasa necesariamente por un estado líquido cristalino durante el proceso de carbonización, lo cual dispone los llamados dominios turbostráticos, es decir, planos grafiticos vecinos de manera más o menos paralela con respecto a otros dándole al proceso un llamado orden pregrafítico.

Igualmente, según el ICCCT, un carbono no grafitizable es aquel que no ha pasado por un estado líquido cristalino en el proceso de carbonización, por lo que presenta solamente pequeños dominios turbostráticos orientados aleatoriamente [2,3].

Dicha clasificación aún es muy empírica dado que se han encontrado algunas excepciones a la regla, como por ejemplo, durante la obtención de carbono grafitico mediante descomposición térmica de los polímeros denominados poliimidas, donde la descomposición térmica transcurre excepcionalmente a través de la formación de un sistema de poros planos y no a través de un estado intermedio líquido cristalino [2].

La grafitización se da usualmente en el intervalo de temperaturas de 2200 °C – 3000 °C, además, de a través de una potencial vía menos demandante energéticamente que es la grafitización catalítica, que permite obtener nanoestructuras laminares a partir de carbón no grafitico como el coque de petróleo, por tratamiento térmico en presencia de ciertos minerales, metales, sus aleaciones o compuestos. Esta vía permite obtener un determinado grado de grafitización a temperaturas más bajas y/o tiempos más cortos que en ausencia de los aditivos con efectos catalíticos [3].



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



La grafitización catalítica de carbono por los metales esta sensiblemente influenciada por las condiciones experimentales, tales como el tipo de carbón; tamaño de las partículas del catalizador; tipo de compuesto utilizado como precursor de la fase del metal activo; así como la temperatura de tratamiento térmico.

Se ha utilizado frecuentemente níquel para potenciar la actividad catalítica debido a su relativamente bajo costo y buen efecto catalítico, y se conoce que con el carbono tiene buena interacción química porque se puede formar un compuesto metaestable de carburo de níquel (Ni_3C). Se presume que el proceso de grafitización ocurre por un mecanismo de disolución-precipitación [4].

La producción de coque de petróleo en Venezuela se sitúa en alrededor de 21200 toneladas métricas al día y se vislumbra un aumento importante hasta alcanzar aproximadamente unas 72310 toneladas diarias al ponerse en operación todos los nuevos mejoradores cercanos a la Faja Petrolífera del Orinoco, que se espera inicien operación para el año 2019.

Con esta visión, en el presente trabajo especial de grado se propuso obtener un material grafitico a partir de coque de petróleo venezolano de manera catalítica, empleando níquel a fin de reducir la energía y el tiempo en el proceso y contribuir con esquemas alternativos de valorización del coque de petróleo venezolano.



2. Revisión Bibliográfica

2.1 Petróleo:

El petróleo es un combustible fósil, el cual puede tener un color amarillo pálido, tonos de rojo y marrón hasta llegar a negro.

El olor de los crudos es aromático como el de la gasolina, el querosén u otros derivados. Si el crudo contiene azufre tiene un olor fuerte y hasta repugnante. Si contiene sulfuro de hidrogeno, los vapores son irritantes, tóxicos y hasta mortíferos.

Para expresar la buena o *rancia* calidad de los crudos es común en la industria designarlos como dulces o agrios.

Los crudos pueden pesar menos que el agua (livianos y medianos) o tanto más que el agua (pesados y extrapesados). De allí a que la densidad pueda tener un valor de 0,75 a 1,1 g/mL. Estos dos rangos equivalen a 57,2 y 3º API (API es la abreviatura de American Petroleum Institute), los grados API denotan la relación correspondiente de peso específico y de fluidez de los crudos con respecto al agua [5].

2.2 Refinación de Petróleo:

La refinación de petróleo consiste en el empleo de sustancias químicas, catalizadores, calor y presión para separar y combinar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural en el petróleo crudo, transformándolos en grupos de moléculas similares, sus etapas son:

2.2.1 Desalinización: Es el primer paso en el proceso de refinación, consiste en eliminar del crudo agua, sales inorgánicas, sólidos en suspensión y trazas



metálicas solubles en agua a fin de reducir la corrosión, el taponamiento y la formación de incrustaciones en los equipos y evitar envenenamiento de los catalizadores en las unidades de procesos.

2.2.2 Destilación atmosférica: En las torres de destilación atmosférica, el crudo desalinizado se precalienta utilizando calor recuperado del proceso. Después pasa a un calentador de carga de crudo de caldeo directo y desde allí a la columna de destilación vertical, justo por encima del fondo, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 343 °C y 371 °C, para evitar el craqueo térmico que se produciría a temperaturas superiores. Las fracciones ligeras e intermedias son extraídas y enviadas a otras unidades para su ulterior proceso, tratamiento, mezcla y distribución.

2.2.3 Destilación al vacío: Las torres de destilación al vacío proporcionan la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico al destilar el residuo, o crudo reducido que llega de la torre atmosférica a mayores temperaturas. Por lo común, las torres de vacío se utilizan para separar productos de craqueo catalítico del residuo sobrante. Asimismo, los residuos de las torres de vacío pueden enviarse a un coquificador, utilizarse como material para lubricantes o asfalto, o desulfurarse y mezclarse para obtener fuel bajo en azufre [6].

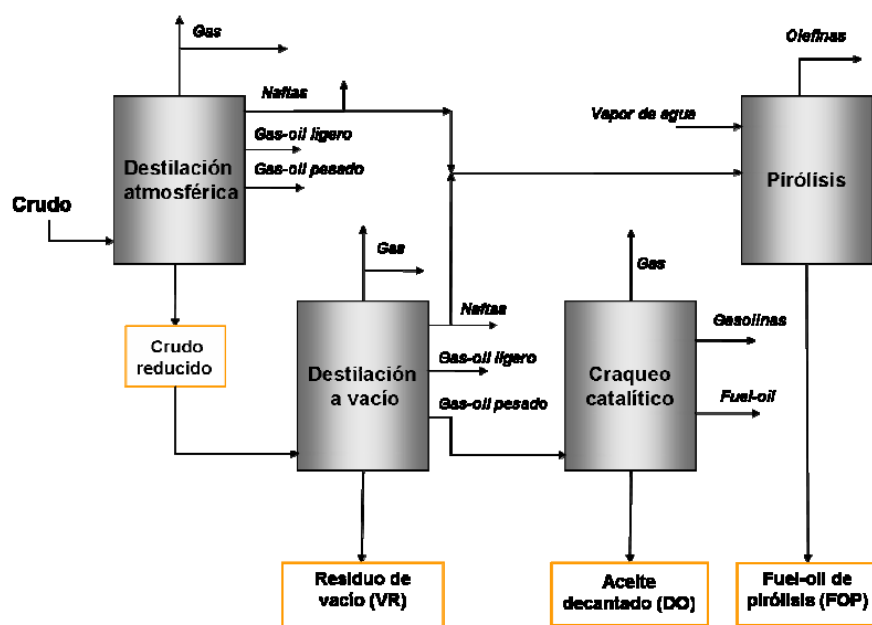


Figura 1: Esquema general de una refinería [10]

2.3 Coquización:

La coquización es una forma enérgica de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materiales para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado coque de petróleo. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua que, dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen distintos tipos de coques.



2.3.1 Coquización Retardada: En la coquización retardada, primero se carga el material en un fraccionador para separar los hidrocarburos más ligeros y después se combinan con el petróleo pesado reciclado. El material pesado pasa al horno de coquización y se calienta hasta altas temperaturas a bajas presiones para evitar la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo así una vaporización parcial y un craqueo suave.

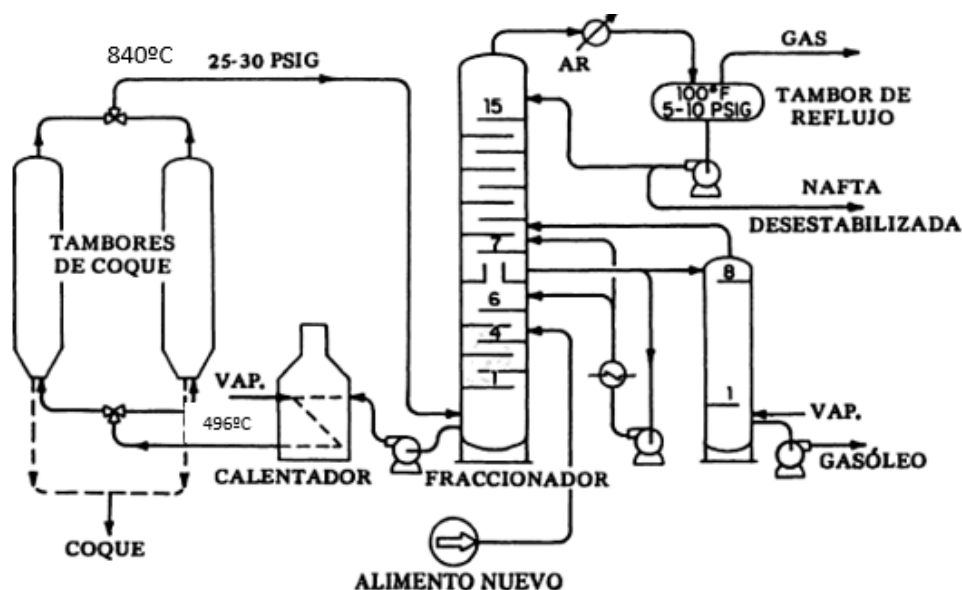


Figura 2: Unidad de coquización retardada [7]

La alimentación nueva, se carga a la columna de fraccionamiento dos a cuatro platos por encima, como se muestra en la figura 2. De esta forma se consigue que:

1. Los vapores calientes del tambor de coque se enfrían por la alimentación previniendo así la formación de cualquier cantidad significativa de coque en la columna de fraccionamiento.



2. Cualquier sustancia remanente más ligera que la conveniente para el tambor de coque, se vaporice de la alimentación nueva [7].

2.3.2 Coquización Continua: la coquización continua es un proceso de lecho móvil que opera a presiones menores y temperaturas más altas que la coquización retardada. En la coquización continua se efectúa un craqueo utilizando calor transferido de las partículas de coque calientes recicladas a la carga situada en un mezclador radial. El proceso es automático, dado que hay un flujo continuo de coque y carga y la coquización tiene lugar tanto en el reactor como en el tambor de compensación [6].

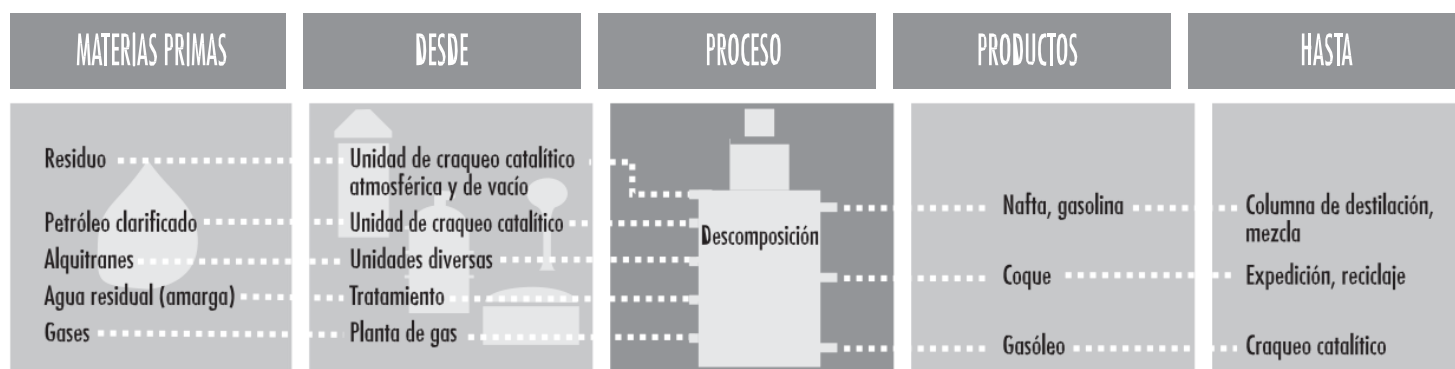


Figura 3: Proceso de coquización [6]



2.4 Coque de Petróleo:

Es un material carbonoso no cristalino, generado como subproducto de la obtención de destilados, fracciones de petróleo de alto valor y productos ligeros. La composición del coque de petróleo depende de la naturaleza de la alimentación y del proceso de coquización utilizado. Asimismo, esos factores afectan también la calidad final del coque de petróleo, el cual es determinado por su composición química, compuestos volátiles, fuerza comprensiva y resistencia al calor.

El coque de petróleo retardado es el producto generado luego de pasar el residuo de vacío por un proceso de coquización retardada, caracterizándose por poseer bajo contenido de metales, con un contenido de volátiles de 9-14%, y como posee gran diámetro al momento de su formación esto permite mejorar notablemente el calcinado posterior requerido para algunas aplicaciones [8,9].

2.5 Tipos de Coque de Petróleo Retardado:

2.5.1 Coque Esponjoso: Es producido a partir de residuo de vacío con bajos o moderados niveles de asfáltenos, azufre y metales. Consiste en cadenas carbonadas ramificadas sólidas, con una estructura amorfa, porosa e irregulares, cuyo tamaño abarca desde las 20 pulgadas hasta polvo fino, como se muestra en la figura 4. Sus usos principales son:

1. Fabricación de electrodos para uso en hornos eléctricos para la producción de fósforo elemental, dióxido de titanio, acero, carburo cálcico y carburo de silicio.
2. Fabricación de ánodos para la reducción electrolítica de la alúmina.
3. Fabricación de grafito.

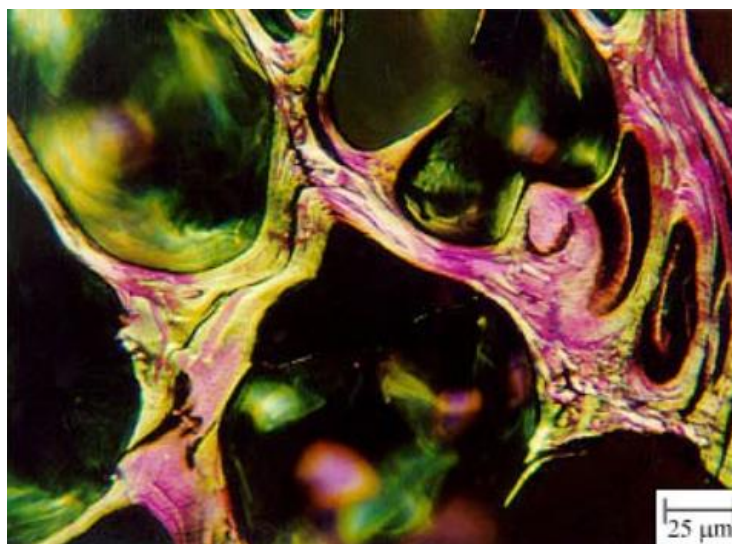


Figura 4: Imagen con microscopio electrónico de coque esponja [9]

2.5.2 Coque Aguja: Se produce a partir de materias primas altamente aromáticas, cuando la unidad de coquización opera a presiones elevadas, alrededor de 100psig y relaciones de reciclados altas (1:1). Es, generalmente, el aceite decantado hidrodesulfurado de la unidad de craqueo catalítico fluido la carga mas empleada, que luego de la carbonización genera un material sólido que tiene formas elongadas y finas, de donde se deriva su nombre. En la figura 5 se muestra una micrografía de su estructura.

El coque de aguja es preferible al coque esponjoso en su utilización para la fabricación de electrodos, debido a su menor resistividad eléctrica y a su menor coeficiente de dilatación.

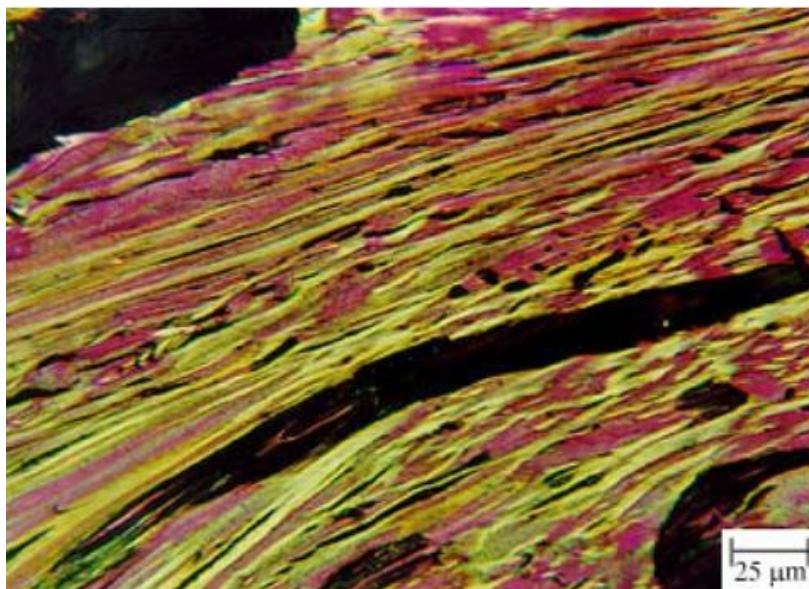


Figura 5: Imagen con microscopio electrónico de coque aguja [9]

2.5.3 Coque Perdigón: Se obtiene a partir de crudos pesados con un alto nivel de asfáltenos y, eventualmente, por inesperados desajustes operacionales probablemente como resultado de temperaturas bajas en el tambor de coque o de bajas presiones. Como se muestra en la figura 6, se denomina coque perdigón debido a la agrupación de pequeñas esferas empacadas de un diámetro promedio de 2-5 mm.

Este tipo de coques ocasiona ciertas desventajas al proceso de coquización, como retardar la velocidad de enfriamiento en los tambores, tiende a aglomerarse en el fondo lo cual aumenta el periodo del ciclo. Una de sus principales ventajas es que para algunas aplicaciones no necesita tratamiento de calcinación para ser usado a nivel comercial, siendo este utilizado como catalizador en la producción de dióxido de titanio, así como relleno en los hornos de los lechos de las industrias de aluminio. También puede emplearse solo o mezclado con carbón mineral como combustible sólido,



particularmente en plantas de cemento. Este tipo de coque es el más barato de todos y es el de mayor producción a nivel mundial, incluyendo Venezuela [7,8].

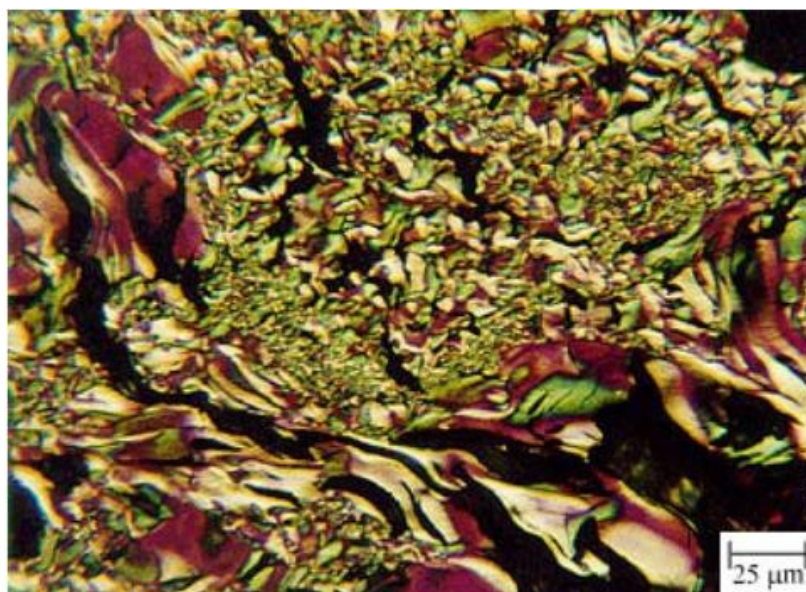


Figura 6: Imagen con microscopio electrónico de coque perdigón [9]

2.6 Carbono:

El elemento carbono, con un número atómico de $Z=6$, posee una configuración electrónica $[\text{He}]2s^22p^2$. Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 , sp^2 y sp , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos respectivamente [2].



Tabla 1: Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono sólido

Tipo de Hibridación	Estereoquímicas	Estructuras
sp^3	tetraédrica	Diamante, lonsdaleita
sp^2	Trigonal plana	Grafito hexagonal, grafito romboédrico
sp	lineal	Carbinos

2.7 Materiales de Carbono:

Un material de carbono es un sólido con un alto contenido de carbono. La mayor parte de los materiales de carbono presentan mezclas de los tres tipos de hibridación, aunque con una proporción mayoritaria de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Estos materiales constituidos por sistemas multicomponentes se denominan formas del carbono o aleaciones de carbono [3].

En virtud de que estas formas del carbono, presentan una proporción mayoritaria de átomos de carbonos con hibridación sp^2 , es un hecho que la estructura del grafito domine ampliamente las discusiones sobre la ciencia y tecnología de los materiales de carbono, como relacionadas con la estructura del grafito, que se toma como referencia del máximo grado de perfección estructural [2].

2.8 Grafito:

La estructura cristalina del grafito consiste en un apilamiento de láminas (grafenos) de átomos de carbono con hibridación sp^2 , donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres. Los orbitales atómicos p_z se solapan dando lugar a un sistema de orbitales moleculares deslocalizados que permiten el transporte de los



electrones. Los orbitales π enlazantes forman la banda de valencia y los antienlazantes, la de conducción.

Los grafenos se encuentran unidos unos a otros mediante fuerzas débiles de Van Der Waals. Su secuencia de apilamiento puede ser “ABABAB...” en el caso del grafito hexagonal (como se muestra en la figura 7), el cual es el más estable termodinámicamente, o “ABCABC...” en el caso del grafito romboédrico (mostrado en la figura 8) el cual es metaestable y se descompone al grafito hexagonal mediante calentamiento a temperaturas superiores a 2600 °C [10].

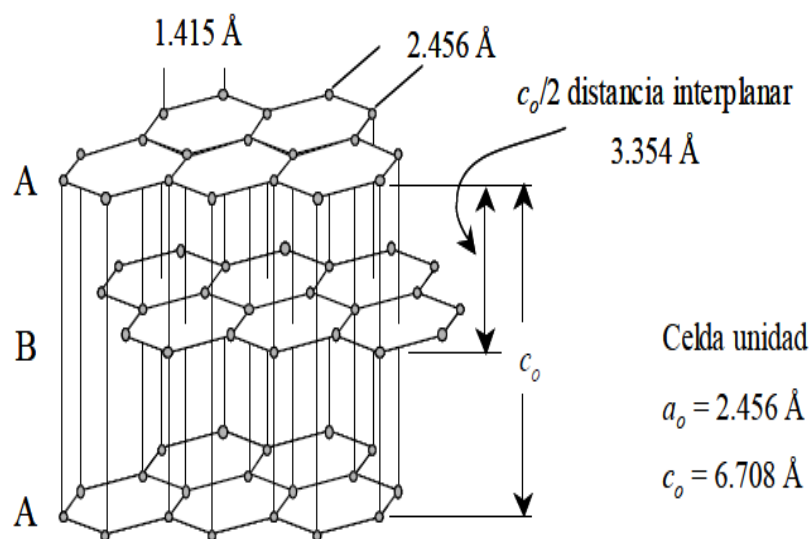


Figura 7: Disposición espacial del grafito hexagonal [10]

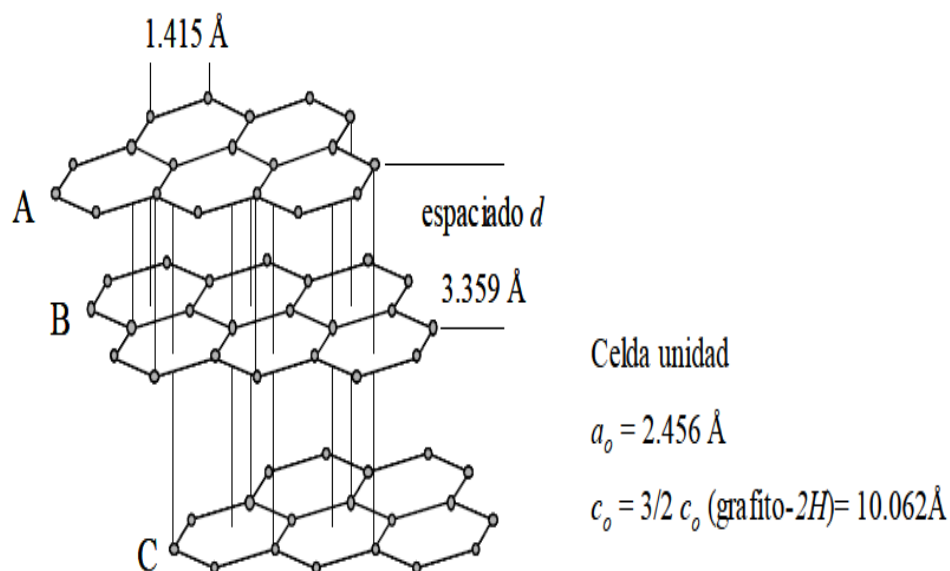


Figura 8: Disposición espacial del grafito romboédrico [10]

2.9 Materiales Grafitizables y no Grafitizables:

Los materiales carbonosos desordenados, poseen una baja cristalinidad, ya que contienen regiones con la red cristalina altamente distorsionada, debido a la existencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 , láminas de grafenos corrugadas y/o apilamientos turbostráticos desplazados.

Estos materiales de carbono se pueden separar en dos grandes grupos: los grafitizables y los no grafitizables [10].

Rosalind Franklin estableció una clasificación de estos dos grupos, de acuerdo con sus ideas, los sólidos grafitizables contienen un conjunto de unidades turbostráticas orientadas en orden aproximadamente paralelo entre sí, mientras que en los no



grafitizables esas unidades están dispuestas de modo aleatorio, encontrándose punteadas unas con otras por especies de carbonos desordenados, tal como se muestra en los esquemas representativos en la figura 9 [11].

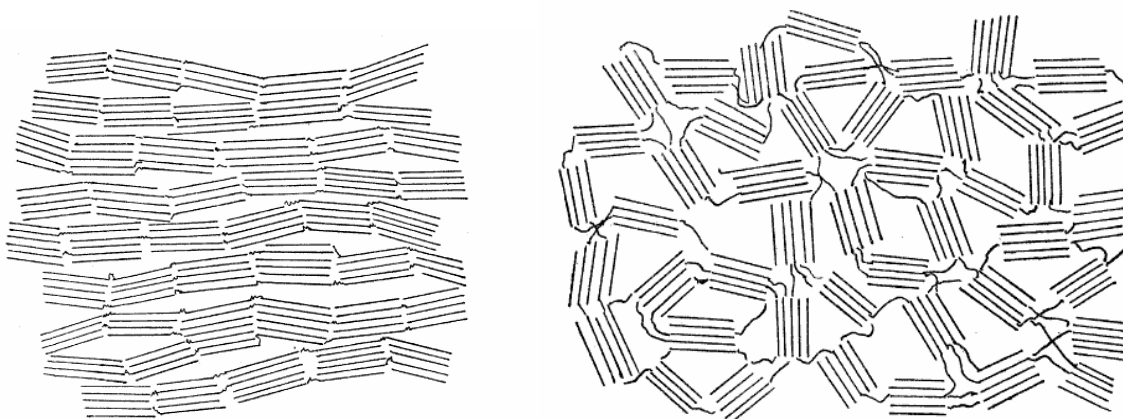


Figura 9: Esquemas originales de Rosalind Franklin para las estructuras de los materiales grafitizables (izquierda) y no grafitizables (derecha) [11]

Posteriormente el ICCCT estableció una definición de materiales grafitizables como aquellos sólidos carbonosos que se transforma en carbono grafitico bajo un simple tratamiento térmico de hasta 3000 °C a presión atmosférica o inferior, entre estos sólidos se encuentran: la brea; mesofase carbonosa, carbón pirolítico y el coque. Y un material no grafitizable como aquellos sólidos que no puede ser transformado en carbono grafitico bajo las mismas condiciones experimentales, entre ellos se encuentran: el negro de carbono, el hollín, el carbón activado y el carbón tipo vidrio.

Según el ICCCT, un material de carbono grafitizable pasa necesariamente por un estado líquido cristalino durante el proceso de carbonización, lo cual incrementa la movilidad del esqueleto carbonoso, facilitando las reacciones de condensación



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



intermoleculares y la formación de grandes moléculas poliaromáticas. Este mecanismo de carbonización facilita la obtención de una nanoestructura laminar dentro de la cual puede tener lugar la grafitización, como se representa en la figura 10. A su vez un material de carbono no grafitizable no pasa por un estado fluido durante la carbonización, lo cual dificulta su ordenamiento al no tener sus moléculas suficiente movilidad, tal vez debido a una gran cantidad de heteroátomos lo cual causa entrecruzamiento entre las unidades turbostráticas.

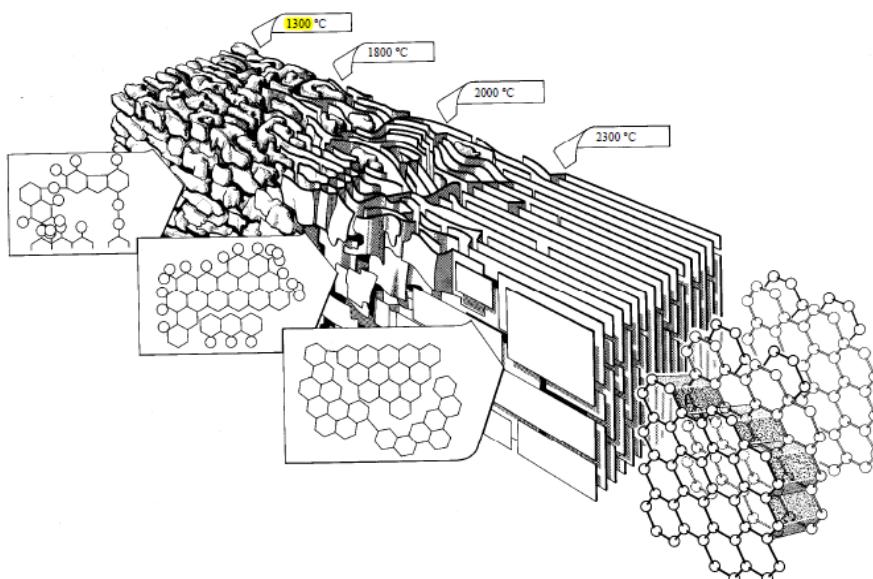


Figura 10: Ordenamiento con la temperatura de un carbono grafitizable [10]

Sin embargo, estas definiciones de materiales grafitizables y no grafitizables son muy empíricas, ya que se ha encontrado excepciones a la regla, como por ejemplo la



obtención de carbono grafitico mediante descomposición térmica de los polímeros denominados poliimidaz [2].

Para poder caracterizar estructuralmente un material carbonoso se necesita definir ciertos conceptos. Uno de ellos es el de unidades básicas estructurales (BSUs, del inglés *Basic structural units*), que son estructuras aromáticas planas formadas por grupos de entre 10 y 20 anillos, que habitualmente forman apilamientos de dos a cuatro unidades más o menos paralelas. Otro concepto importante relacionado con el anterior, es el de orientación molecular local (LMO, del inglés *local molecular orientation*) que se define como una agrupación de BSUs con una orientación aproximadamente común.

Por eso, las poliimidaz mencionadas anteriormente, que a priori son no grafitizables, pueden desarrollar una orientación preferencial plana de BSUs cuando se preparan en película. El estiramiento generado durante la producción de la película es lo que permite que la grafitización tenga lugar por un mecanismo similar al observado en las antracitas, vía colapso del sistema de poros planos.

En este contexto la grafitización sólo es posible cuando el volumen de una LMO, en la que se ha producido un incremento en el número de capas que han alcanzado la secuencia del grafito, es grande. Si este volumen es pequeño la grafitización se ve restringida o incluso suprimida [12].

2.10 Catálisis Heterogénea:

La catálisis heterogénea es el área del conocimiento que trata del estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un catalizador actúa sobre otras sustancias (reactivos) que se le aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando en ellas su velocidad y dirección de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



En la catálisis heterogénea el catalizador que actúa se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos y productos.

Un catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

Actividad Catalítica: La actividad catalítica se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc.

Selectividad de un catalizador: La selectividad es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos. La selectividad se define como el porcentaje de reactivo consumido que forma los productos deseados.

Estabilidad: La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento [13].



3. Antecedentes

3.1 Franklin Rosalind, 1952:

Realizó estudios sobre el proceso de grafitización de carbones de diferente origen, tratados térmicamente a temperaturas entre 1000-3000 °C. Determinó que las estructuras de carbones de diferente origen se pueden separar en dos grupos bien definidos: los carbones grafitizables y no grafitizables.

Los carbones no grafitizables se formarían en general a partir de sustancias con poco hidrógeno y mucho oxígeno, que al ser calentadas se desarrolla un fuerte sistema de reticulación que inmoviliza la estructura, dando materiales duros con alta porosidad, las cuales no muestran ningún desarrollo grafitico incluso a temperaturas mayores a los 3000 °C. Los carbones grafitizables se formarían a partir de sustancias con alto contenido en hidrógeno, donde los átomos de carbonos serían relativamente móviles en las primeras etapas de la carbonización y la reticulación de la masa es débil, los carbones resultantes serían más suaves y menos porosos que los no grafitizables, con cristales altamente desarrollados en la dirección perpendicular a las capas.

El proceso de grafitización en estos carbones grafitizables se daría por movimiento de capas e incluso grupos de capas y no por átomos aislados o pequeños grupos de átomos [11].



3.2 Austin y Hedden, 1954:

Realizaron estudios de grafitización con distintos coques provenientes de distintos materiales carbonosos: de azúcar de caña, resinas de fenol-formaldehído y asfalto de petróleo, este último, una porción fue coquificada en ausencia de oxígeno y otra con un flujo de oxígeno de $0,7 \text{ pie}^3/\text{min}$, También se realizó la grafitización con carbones negros a partir de la descomposición térmica de productos comerciales de combustibles líquidos o gaseosos.

Todas las muestras fueron tratadas térmicamente a unas temperaturas entre $2000\text{-}2500^\circ\text{C}$, durante cuatro a seis horas.

El proceso de grafitización fue estudiado por Difracción de Rayos X midiendo el crecimiento en la dimensión en la dirección del eje C_0 , y la dimensión en la dirección del eje a_0 , mostrados en la figura 7.

Se concluyó que el proceso de grafitización en coques se da por crecimiento de cristales, donde solo fueron grafitizables los coques con una constante de red C_0 menor o igual a $6,75\text{\AA}$.

De los carbones negros solo uno desarrolló una estructura grafitica. Esto debido a que los carbones negros poseen un grado de desorden mayor a los coques por átomos de carbonos intersticiales lo que dificulta la alineación de las capas en la estructura de grafito. También se llegó a la conclusión que en el proceso de grafitización el crecimiento de las capas grafiticas ocurre por la unión de los lados en la dirección del eje a_0 , en vez de por alineación de capas apiladas en el eje C_0 [14].



3.3 Otani y Oya, 1978:

Realizaron estudios de grafitización catalítica de carbonos con 22 metales elementales con el mismo tamaño de partícula. Las fuentes de carbonos fueron resinas de 3,5-dimetilfenolformaldehído la cual da un carbón grafitizable y fenolformaldehído la cual da un típico carbón no grafitizable.

Los tratamientos térmicos se realizaron a 2600 °C durante 1 hora y 3000 °C durante 10 minutos bajo atmósfera de argón.

Entre los metales utilizados, se encontraban: aluminio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, calcio, titanio, vanadio, molibdeno, tungsteno entre otros.

Los primeros seis metales mencionados en los que se encuentra el níquel, se encontró que siguen el mecanismo de disolución-precipitación los cuales dieron grandes cristales grafiticos al principio y luego finos cristales cuando el metal se difundía en el material carbonoso, los otros pertenecen al mecanismo de formación y descomposición de carburos los cuales dieron solo finos cristales.

En su actividad catalítica con el carbón grafitizable proveniente de la carbonización de la resina de 3,5-dimetilfenolformaldehído hubo grafitización completa mientras que en el carbón no grafitizable proveniente de la carbonización del fenolformaldehído algunos de los metales probados entre los que se encuentra el níquel, fue capaz de formar carbón grafitico y turbostrático simultáneamente [4].



3.4 Anton R, 2008:

Estudió la cinética de la grafitización de películas delgadas de carbón amorfo por partículas de Ni soportado, mediante microscopia electrónica de transmisión *in situ*. La actividad se encontró fuertemente dependiente de la temperatura. La reacción generalmente se iniciaría con la encapsulación de las partículas de Ni con una cáscara de grafito, de los cuales el metal luego es expulsado y se extiende sobre el sustrato, dejando un rastro grafitico. La propagación se detiene cuando la partícula de Ni se aproxima a la frontera de un área ya grafitizada. También se encontró que la velocidad de reacción es reversible, es decir, la reducción de la temperatura durante un experimento ralentiza la actividad, mientras acelera al aumentar la temperatura.

En su estudio, se concluyó que el motor de la grafitización de carbón amorfo por Ni es generado por el aumento de la energía asociada a la transición de los átomos de carbono del desorden al orden con más fuerza vinculante en el estado cristalino [15].

3.5 Juan De Jesús y colaboradores, 2004:

Se caracterizó el curso de la descomposición térmica de acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), mediante un análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas. Los resultados sugieren una reducción cuantitativa del Ni^{2+} del acetato de níquel tetrahidratado a níquel metálico a 450°C , producto de la atmósfera autoreductora presente durante el proceso. Se determinó que las partículas de Ni metálico contienen un estimado de 4-5% p/p. de carbono, formando un recubrimiento protector contra la oxidación atmosférica [16].



3.6 Luis D'Elia y colaboradores, 2015:

Se realizó la grafitización de coque de petróleo retardado venezolano. Después de un pretratamiento térmico realizado a 1000 °C por una hora bajo atmósfera de N₂, los materiales fueron tratados a las temperaturas de: 2200 °C, 2500 °C y 2900 °C durante una hora en atmósfera de Ar. El proceso fue estudiado mediante difracción de rayos X para medir los parámetros cristalinos, microscopía electrónica de barrido usando el método de contraste Z para determinar la composición cualitativa de las muestras, y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para evaluar la morfología. Se comprobó que a pesar de la presencia de heteroátomos, metales y materia volátil, el proceso de grafitización ocurre, encontrándose que todos los tratamientos térmicos realizados causaron ordenamientos considerables en la estructura del material, donde a medida que se aumentaba la temperatura el ordenamiento era mayor y a su vez la cantidad de metales disminuía [17].



4. Objetivos

4.1 Objetivo General

- Evaluar la grafitización catalítica de coque retardado venezolano, empleando níquel adicionado por diferentes métodos, a fin de contribuir con la definición de esquemas alternativos de valorización del coque de petróleo venezolano

4.2 Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones de temperatura y atmósfera de reacción necesarias para alcanzar un grado de ordenamiento grafitico, en ausencia de níquel, medible mediante las técnicas de DRX y METAR, en una muestra representativa de coque retardado venezolano.
- Evaluar diferentes formas de adición de níquel en coque retardado venezolano, mediante mezclas mecánicas y vías de impregnación; verificando la posible disminución de las temperaturas de grafitización y caracterizando la fase activa de níquel.
- Establecer las condiciones de reacción a fin de plantear una ruta catalítica para la grafitización parcial o total del coque retardado venezolano.



5. Metodología Experimental

Los experimentos y análisis de la presente investigación se llevaron a cabo en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP, en su mayoría en el laboratorio seis de análisis de superficies de la Gerencia en Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización planta baja, edificio Sur 2.

5.1 Reactivos

- Acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), marca: Aldrich
- Grafito marca Aldrich 99,999%
- Argón ultra alta pureza 99,999%
- Aire sintético, marca: Oxicar 20% en oxígeno.
- Coque de petróleo retardado, proveniente del Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui.
- Residuo de vacío.
- Grafito sintético preparado térmicamente a partir de coque de petróleo venezolano.

5.2 Equipos:

- Termobalanza marca Netzsch modelo STA 409 Luxx, el cual cuenta con un controlador de flujo de gases modelo Pulse TA de la misma marca.
- Espectrómetro de masas cuadrupolar Omnistar QMS 422 de la casa PFEIFFER, el cual se encuentra acoplado directamente a la termobalanza.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



- Equipo de microcarbón marca Tanaka modelo ACR-M3.
- Analizador elemental Leco modelo CS600.
- Difractómetro de Rayos X marca PANanalytical, modelo X'Pert pro
- Microscopio marca JEOL, modelo JEM-2100
- Rotavaporador marca Buchi, modelo R-215

5.3 Técnicas instrumentales

5.3.1 Termogravimetría:

En un análisis termogravimétrico (ATG) se mide los cambios de peso de un material en función de la temperatura (o tiempo) bajo una atmósfera controlada. El peso de la muestra se monitorea continuamente a medida que se aumenta la temperatura ya sea a una velocidad constante o a través de una serie de pasos. Se puede proporcionar información valiosa sobre la humedad y el contenido de volátiles.

Los métodos térmicos a menudo requieren análisis complementarios mediante otras técnicas para una completa comprensión de los procesos que están ocurriendo, incluso en los más sencillos. Es conveniente comenzar combinando diferentes métodos térmicos entre sí ya que tienen similares programas de temperatura y control de atmósfera y muestran los procesos térmicos de forma complementaria. Los productos desprendidos en un análisis termogravimétrico pueden analizarse mediante cualquier método analítico estándar: los gases pueden separarse mediante una columna de cromatografía de gases, pueden analizarse mediante espectroscopia infrarroja o por espectrometría de masas.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Termogravimetría-Espectrometría de masas. TG-MS: La espectrometría de masas es una magnífica técnica para la identificación de gases y vapores. Si una muestra en estado gaseoso se introduce en un espectrómetro de masas en condiciones de alto vacío (del orden de 10^{-6} mbar) las moléculas pueden ser ionizadas de diferentes formas, por ejemplo, mediante impactos con electrones de alta energía acelerados mediante una diferencia de potencial.

Respecto al equipo, la configuración más habitual consiste en conectar una termobalanza convencional con un espectrómetro de masas (normalmente de cuadrupolo). La mayor dificultad de este acoplamiento es la gran diferencia de presión entre ambos instrumentos, es necesario reducir la presión del gas desde un valor del orden de la presión atmosférica hasta 10^{-6} mbar. Existen diversos dispositivos para llevar a cabo esta reducción: válvulas, orificios, separadores, capilares con bypass, en cualquier caso, sólo una pequeña porción del gas de purga llega al espectrómetro [18].

Esta técnica fue utilizada para determinar el rendimiento en la descomposición del acetato de níquel y para realizar los tratamientos térmicos de los coques de petróleo.

5.3.2 Técnicas de Reacción a temperaturas programadas

Es una técnica termo-analítica, frecuentemente usada para caracterizar las propiedades químicas superficiales de catalizadores.

Un proceso determinado (reducción del catalizador, la oxidación del coque, la desorción de las especies pre-adsorbidos o sus reacciones químicas) es seguido mientras que la temperatura se incrementa linealmente.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Según el gas reactivo se clasifican en: reducción a temperatura programada (RTP), desorción a temperatura programada (DTP) y oxidación a temperatura programada (OTP) [19].

Para este trabajo especial de grado se utilizó solo la técnica de OTP.

- **5.3.2.1 Oxidación a Temperatura programada (OTP):** Se analiza la naturaleza de los sólidos depositados en catalizadores desactivados, da información valiosa acerca de las condiciones de regeneración. El consumo de oxígeno se mide como una función del tiempo. El método se utiliza a menudo para investigar coque depositado sobre catalizadores soportados de metal y zeolitas. Para el metal níquel y vanadio que contiene catalizadores zeolíticos utilizados en craqueo catalítico fluidos, los perfiles de OTP generalmente, contienen varios picos que reflejan la forma de estructura de carbono en los catalizadores agotados. Cuando estos picos no son bien resueltos, se necesita ajuste para hacer las asignaciones correspondientes. Un pico de temperatura más alta está asociado con un carbono más ordenado, que puede ser grafitico o altamente aromático con alta relación H/C [19].

Mediante esta técnica se determinó la cantidad de carbón en las partículas de Ni y se caracterizó el ordenamiento estructural de los coques de petróleo.



5.3.3 Difracción de Rayos X:

La Difracción de Rayos X (DRX), es una técnica versátil, no destructiva que revela información detallada acerca de la composición química y estructura cristalográfica de materiales naturales y manufacturados. Los patrones de difracción se obtienen de los rayos X difractados de una cierta longitud de onda λ , mediante la rotación de la cámara de ionización 2θ en el modo de exploración dentro de una gama de valores de 2θ , mientras que el cristal está girando grados θ . Los planos cristalinos son entonces reflejados. Están separados por espaciados “d” cuando la ley de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ se ha cumplido, con el fin de reflexión siendo “n” un número entero. Los patrones de difracción se comparan con bases de datos disponibles para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra.

Debido a la imperfección del cristal, el ruido y la interferencia de los antecedentes, los difractogramas obtenidos, por lo general no son perfectos. La anchura del pico proporciona información sobre el tamaño de los cristallitos, que es inversamente proporcional a la anchura total a la mitad del máximo del pico de difracción de acuerdo con una ecuación de Scherrer empírica ampliamente utilizada. La Difracción de Rayos X se puede utilizar para el estudio si la sinterización de metal está sucediendo durante la catálisis. Se debe mencionar que no todas las reflexiones se ven en un patrón de DRX. Por lo tanto, para las estructuras de caras centradas sólo aquellas reflexiones están presentes, donde los valores de índices son sin mezclar (todos los pares o todos los impares) [19].

Mediante esta técnica se determinó la fase de Ni presente después de la descomposición del acetato de níquel, también se usó para medir los parámetros cristalinos de los coques de petróleo tratados térmicamente en ausencia de Ni y los aditivados con Ni, así como las fases de Ni presente durante y después del tratamiento térmico con el coque de petróleo.



5.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución:

La Microscopia Electronica de Transmision de Alta Resolucion (METAR), investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona informacion sobre detalles miocroestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano.

A diferencia de la microscopia electrónica de barrido, este no explora superficies, por el contrario, el haz de electrones incidente atraviesa la muestra o espécimen observado y la sombra de detalles finos o ultra-estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen.

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución tiene un poder resolutivo de unos $2\text{\AA}$, es decir, del mismo orden que el espaciado basal de las arcillas, por lo que se puede obtener imágenes de la estructura y determinar directamente las dimensiones de la red [20].

Mediante esta técnica se obtuvo imágenes de la estructura y se midió directamente las dimensiones de la red de los coques de petróleos tratados térmicamente, así como la distribución del tamaño de las partículas de Ni sintetizadas.

5.4 Síntesis de las partículas de níquel

Se descompuso diferentes cantidades de acetato de níquel tetrahidratado, el cual en lo sucesivo se abreviará a lo largo del texto como $\text{Ni}(\text{Ac})_2$; las cantidades usadas fueron: 100, 200 y 400 mg, las cuales correspondían a los límites mínimo-máximo razonables que se podían manejar dentro del equipo empleado. Todos los materiales oscuros recolectados al final de las experiencias mostraban un claro ferromagnetismo, distintivo



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



de la generación de Ni metálico. Se empleó una programación de temperatura lineal de 25 °C a 500 °C con un flujo de Ar de 65 mL/min (figura 11).

Una vez terminada la programación de temperatura, cada lote de las partículas de níquel fue almacenado en un vial para su posterior caracterización.

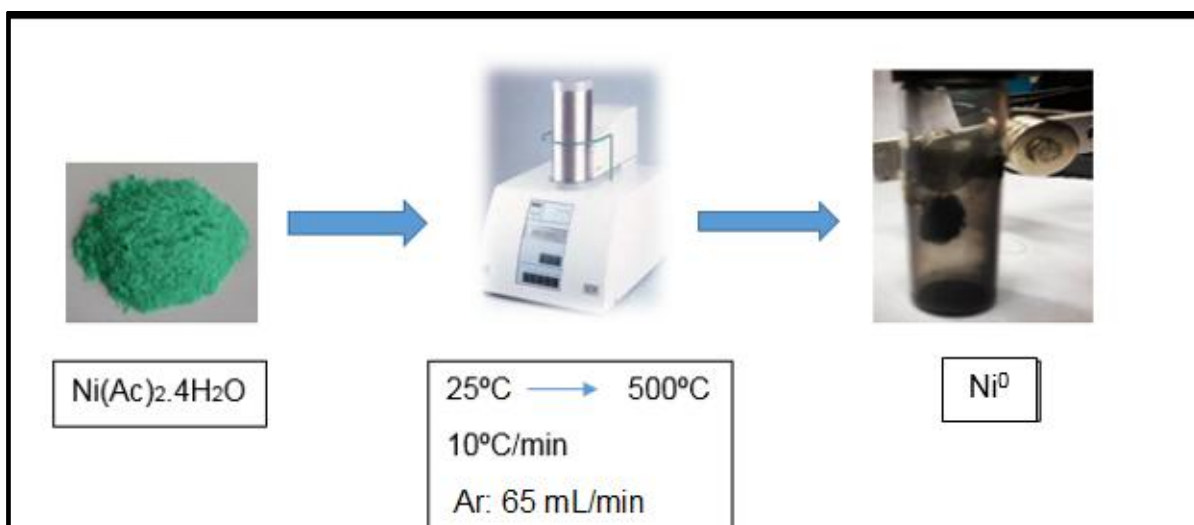


Figura 11: Síntesis de las partículas de Ni



5.5 Caracterización de las partículas de níquel

5.5.1 Determinación de la cantidad de carbono en las partículas de níquel metálicas

Se realizó una calibración en el espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS) acoplado a la termobalanza. La calibración se realizó mediante una oxidación a temperatura programada (OTP) de unas muestras de grafito comercial marca Aldrich, pasando un flujo de aire (20% O₂) de 50 mL/min y un flujo de Ar como gas protector de (10 mL/min). Se colocó cantidades reproducibles del grafito comercial y se realizó la programación de temperatura de 25 °C a 1000 °C a 10 °C/min, el producto de combustión fue seguido mediante el cuadrupolo de masas donde se determinó las áreas de la señal de CO₂ para realizar la curva de calibración de dicho gas.

Posteriormente se realizó la OTP de las partículas de níquel sintetizadas previamente, a una programación de temperatura de 25°C a 600°C a 10°C/min, bajo el mismo flujo de aire, la combustión del recubrimiento de carbón de las partículas de níquel fue seguida igualmente por el cuadrupolo de masas, donde se determinaron las áreas de CO₂ y se cuantificó el contenido de carbón en las partículas metálicas (figura 12).

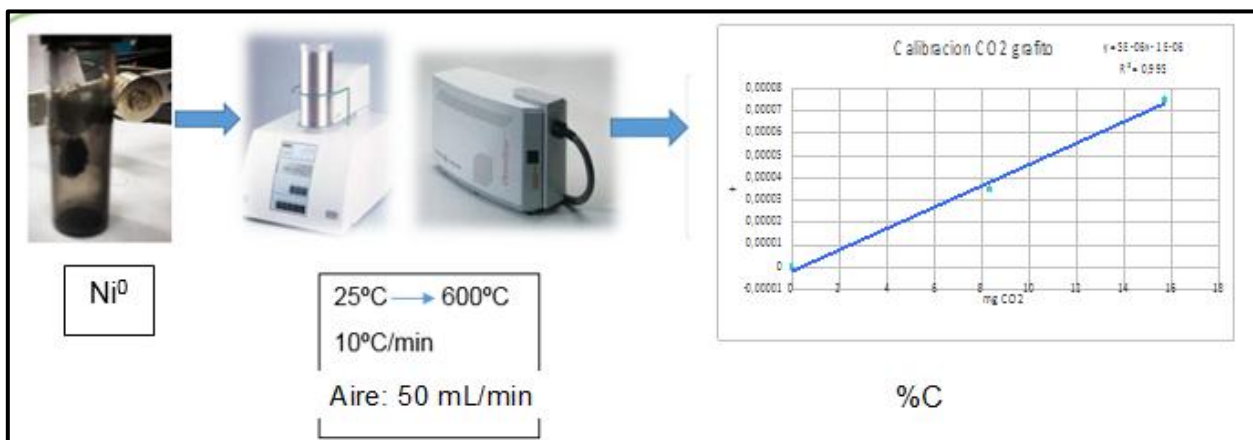


Figura 12: Determinación del %C en las partículas de Ni

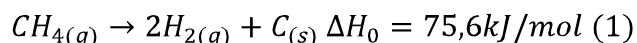


Además, se realizaron los estudios de DRX y METAR a las partículas de Ni metálicas.

5.5.2 Determinación de la actividad catalítica de las partículas de níquel

Se usó el craqueo catalítico de metano para determinar la actividad de las distintas partículas sintetizadas.

Este es un método práctico para evaluar la actividad catalítica de las partículas, debido a que es un sistema de reacción limpio. La descomposición de metano es una reacción endotérmica (reacción 1) que ocurre catalíticamente a temperaturas relativamente bajas (550 °C) y en la cual típicamente se alcanzan conversiones bajas (aproximadamente 15%); sin embargo, la presencia de metales catalíticos puede llevar a un considerable aumento en la conversión [21].



Se colocó las distintas partículas sintetizadas en la termobalanza, bajo una atmósfera de CH₄ mediante un flujo de 50 mL/min y un flujo de Ar como gas protector de 10 mL/min, se realizó una programación de temperatura de 25 °C a 900 °C a 10 °C/min, la reacción fue seguida mediante el cuadrupolo de masas siguiendo la señal del producto gaseoso (H₂) y mediante el aumento de la masa en el ATG debido a la formación de carbón en forma de nanotubos (figura13).



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

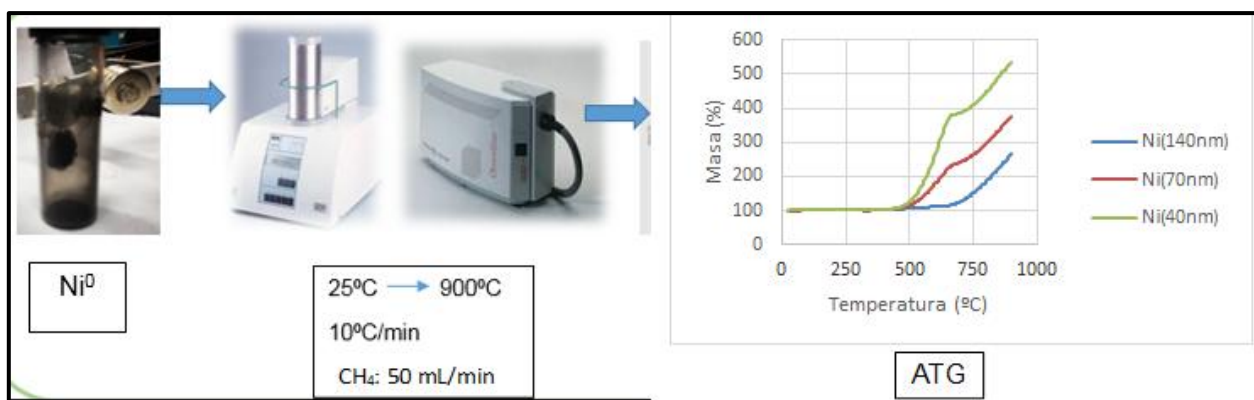


Figura 13: Determinación de la actividad catalítica de las partículas de Ni

5.6 Caracterización por OTP de coques de petróleo grafitizados a temperaturas (2200-2900) $^\circ\text{C}$.

Se caracterizó el ordenamiento estructural de un lote de muestras correspondientes a un coque de petróleo venezolano tratado térmicamente a altas temperaturas, denominados: CP-2200C, CP-2500C y CP-2900C, según la temperatura a la que fueron tratados. Dichas muestras fueron obtenidas en un estudio previo llevado a cabo en una empresa dedicada a la elaboración de grafitos empleando diferentes fuentes como materia prima. Cabe destacar que se requieren hornos especiales para alcanzar temperaturas en el orden de los 2500-3000 $^\circ\text{C}$, y estos equipos no se encuentran disponibles actualmente en INTEVEP.

Se colocó en la termobalanza 15 mg aproximadamente de cada muestra de coque, y se empleó un flujo de aire sintético (20% peso en O_2) de $50 \text{ mL}/\text{min}$ y un flujo adicional de Ar, como gas protector de los componentes electrónicos del equipo de $10 \text{ mL}/\text{min}$. La programación de temperatura fue de 27°C a 950°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



El ordenamiento relativo entre las muestras fue determinado por la temperatura máxima de salida del principal producto de combustión (CO_2), monitoreado continuamente mediante el espectrómetro de masas cuadrupolar.

Posteriormente se realizó la caracterización mediante DRX para correlacionar el resultado de las dos técnicas en dichas muestras.

5.7 Tratamiento térmico del coque de petróleo a temperaturas (1300-1480)°C en ausencia de Ni y caracterización mediante OTP

En el presente estudio se emplearon temperaturas relativamente más bajas que las usadas convencionalmente para grafitizar los materiales carbonosos, que son las posibles de alcanzar en el montaje experimental descrito, alejadas de los valores empleados en el proceso de grafitización comercial pero convenientes para verificar posibles efectos catalíticos en el intervalo de temperaturas reportado en la literatura. Se tomaron separadamente dos porciones de coque de petróleo cada una de 10 mg aproximadamente, y se colocaron en la termobalanza bajo dos programaciones experimentales distintas: la primera, con una programación de temperatura de 27 °C a 1300 °C la cual se mantuvo por una hora a 10 °C/min y un flujo de Ar de 65 mL/min; la segunda programación de 27°C a 1480 °C la cual se mantuvo por dos horas, pero con un flujo aumentado de Ar hasta 100 mL/min (figura 14).

Luego de finalizado el tratamiento térmico en atmósfera inerte en cada caso, se realizó un cambio de la atmósfera en la termobalanza, cambiando la corriente de Ar por la de aire (20% O_2) a 50 mL/min y dejando un flujo de Ar de 10 mL/min como gas protector. La programación fue de 27 °C a 900 °C a 10 °C/min, siguiendo mediante el QMS la señal del producto de combustión (figura 15).



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Adicionalmente, para comparar el ordenamiento logrado térmicamente se realizó un OTP de una muestra de coque de petróleo sin calcinar.



Figura 14: Tratamiento térmico del coque de petróleo

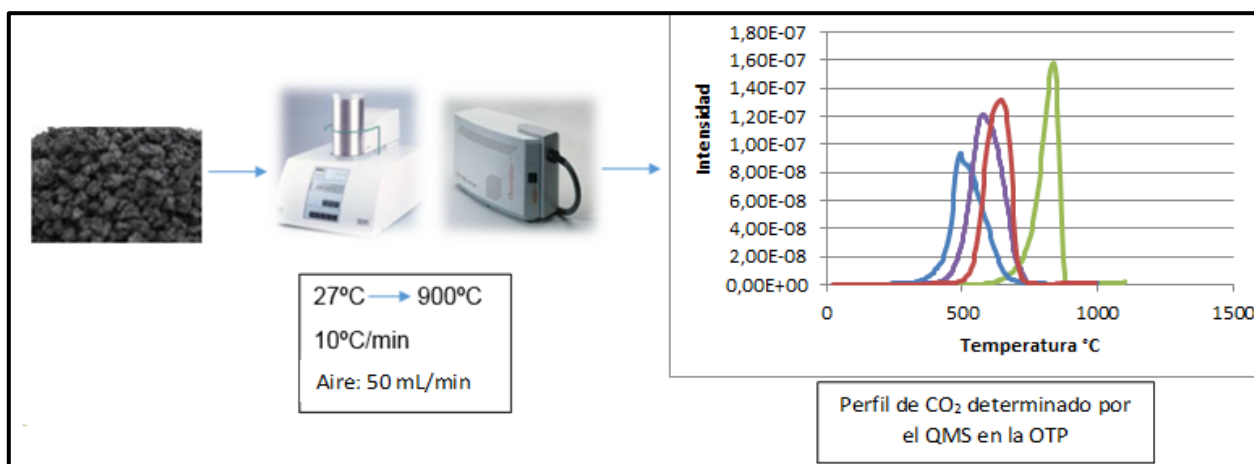


Figura 15: OTP de los coques de petróleo pre-grafitizados



5.8 Evaluación de la pérdida de azufre en el coque de petróleo venezolano

Para las muestras de coque de petróleo sin calcinar y las calcinadas a las temperaturas alcanzadas en el presente estudio, se analizó el porcentaje de azufre mediante análisis elemental empleando el equipo descrito anteriormente, colocando 20 mg aproximadamente de las muestras junto con dos fundentes apropiados para garantizar la combustión completa del material. Solamente los porcentajes de azufre y carbón en las muestras fueron determinados en el equipo, el cual posee un detector IR donde se determina el contenido porcentual de carbono y azufre luego de que estos elementos son transformados cuantitativamente en CO_2 y SO_2 , respectivamente.

5.9 Métodos de mezclas coque-Ni

Para estas experiencias se usó el equipo comercial de residuo microcarbon (RMC), para realizar convenientemente la descomposición de la sal de Ni junto con el coque o el residuo de vacío. Debido a que en el mismo se pueden manejar mayores cantidades de muestra (1-5 gramos) que los permitidos en el equipo termogravimétrico (100-400 mg), el montaje resulta sumamente apropiado para la obtención reproducible de suficientes cantidades de muestra para los análisis másicos posteriores.

Este es un equipo que se utiliza para realizar la simulación del proceso de coquización retardada hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, tratando el residuo de la destilación al vacío para así obtener un coque sintético con características muy similares al coque proveniente de la planta. Este equipo posee una programación de temperatura normalizada según la norma ASTM D4530, dicha programación es muy similar a la usada en la termobalanza por lo que se usó para la descomposición del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ junto con el coque de petróleo o el residuo de vacío, según sea el caso.



Las cantidades de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ añadidas en todos los métodos de mezclas por mencionar, en su mayoría son las cantidades teóricas necesarias para tener las partículas de níquel en los tamaños caracterizados anteriormente en el *punto* 5.5. Cabe destacar que para ello se supone que la descomposición del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ en presencia del coque de petróleo o el residuo de vacío va a ocurrir en las mezclas de la misma manera que cuando la sal se descompone en estado puro en el analizador termogravimétrico. En cualquier caso, se asume la relación inversa entre cantidad de sal precursora y tamaño final de partículas de Ni metálico, aunque obviamente los valores de tamaño de partícula indicados para las mezclas son solamente nominales.

El proceso de pre-grafitización catalítica en todos los casos fue realizado en la termobalanza marca Netzsch, tratando aproximadamente 20mg de las muestras generadas en los ensayos en el equipo RMC a una programación de temperatura de 27 °C a 1480 °C por 2 horas a 10 °C/min, con un flujo de Ar de 100 mL/min, monitoreando por el QMS los gases producidos.

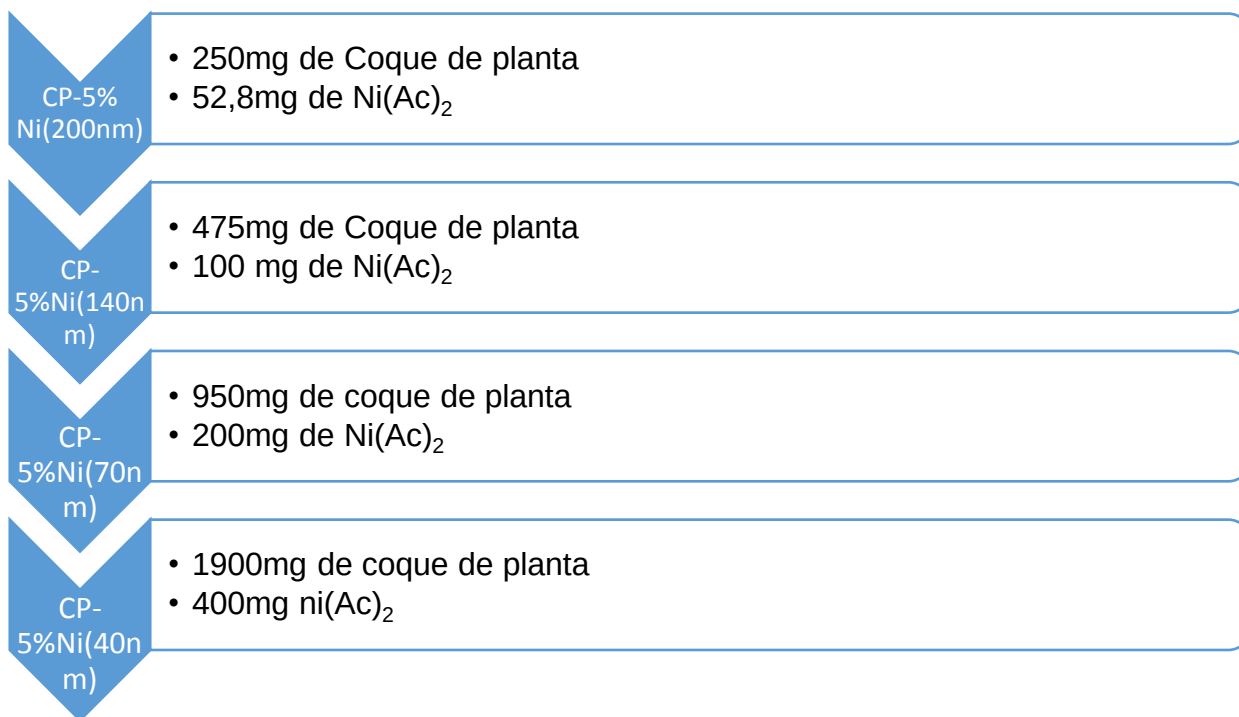
5.9.1 Mezcla mecánica I: coque- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$

5.9.1.1 Mezcla mecánica coque- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ (5% Ni)

Se mezcló en un mortero ágata las siguientes cantidades de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ y coque de planta (CP), las cuales fueron posteriormente pasadas por RMC para tener mezclas de CP-5%Ni en todos los casos.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

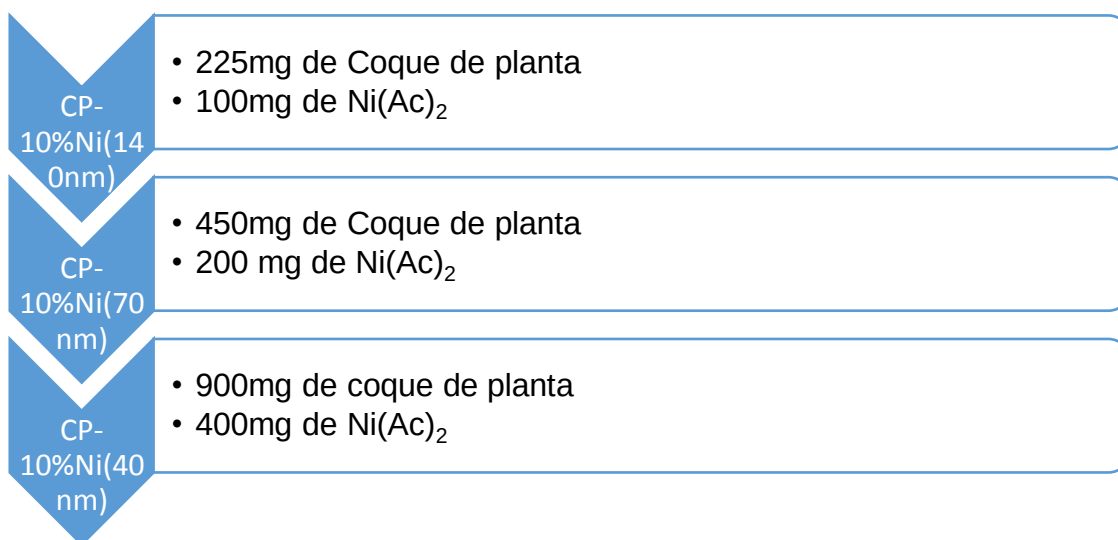


5.9.1.2 Mezcla mecánica coque- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ (10%Ni)

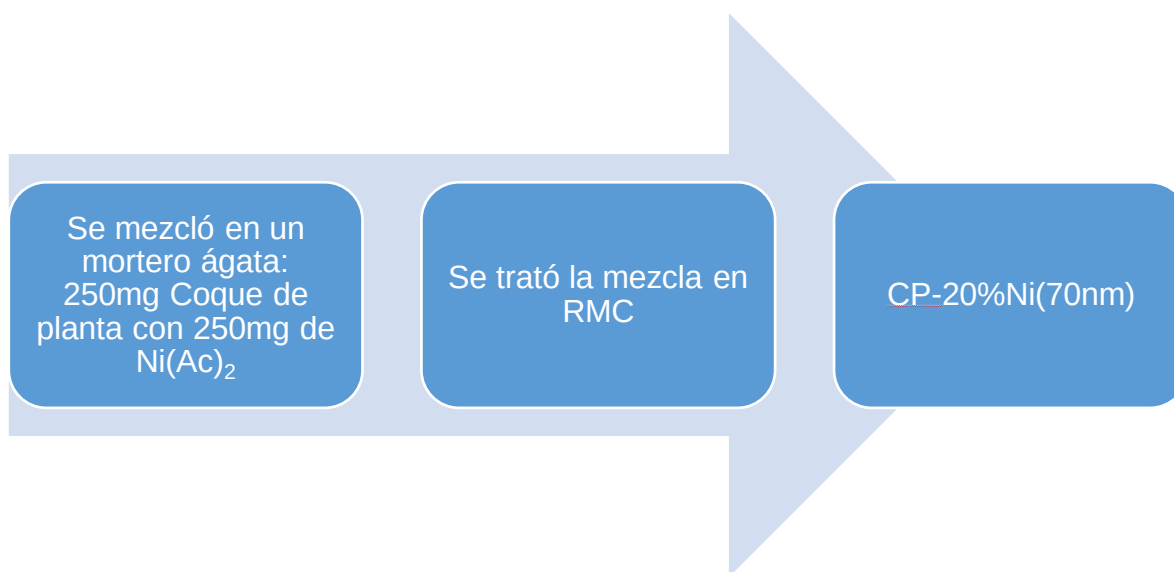
Se mezcló en un mortero ágata las siguientes cantidades de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ y coque de planta (CP), las cuales fueron posteriormente pasadas por RMC para tener mezclas con un mayor tenor de Ni, denominadas CP-10%Ni.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



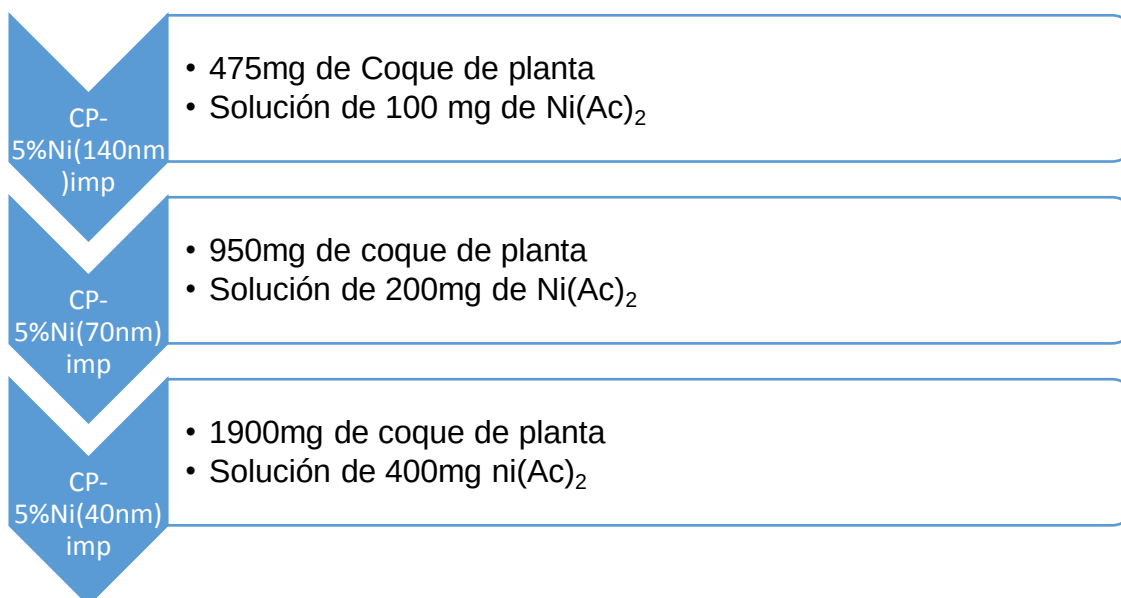
5.9.1.3 Mezcla mecánica Coque- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ (20%Ni)





5.9.2 Mezcla por impregnación húmeda con solución acuosa de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$

Se agregó en un balón de rotavaporación las siguientes cantidades de coque de planta con unas soluciones con distintas proporciones de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$, las cuales se rotavaporaron para eliminar el agua de la solución y mantener a su vez el mayor contacto del coque con el $\text{Ni}(\text{Ac})_2$, el residuo de la rotavaporación fue llevado al RMC para tener mezclas de Cp-5%Ni(imp) en todos los casos.



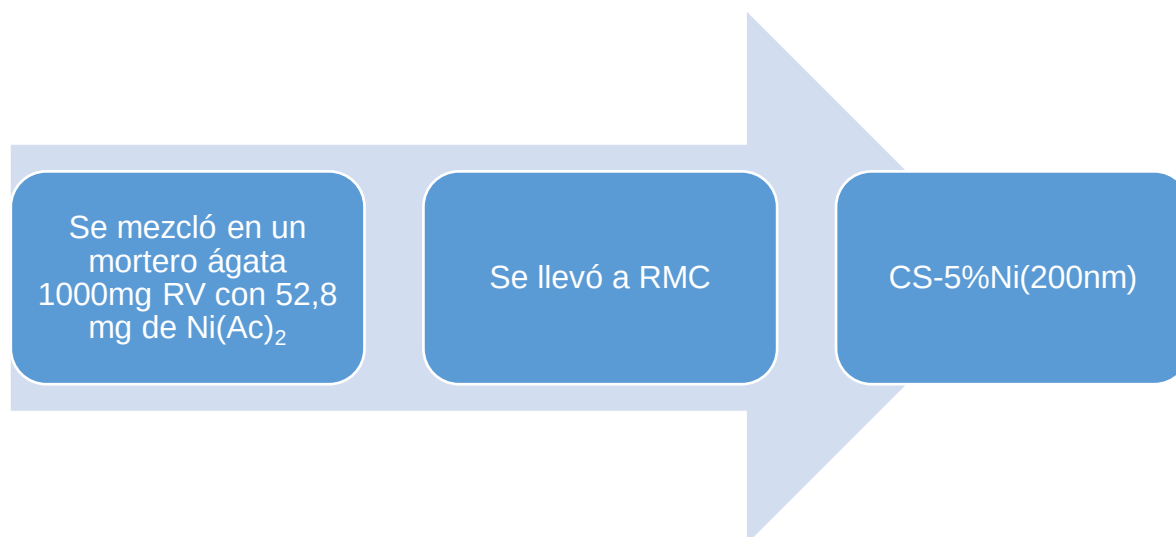
5.9.3 Mezcla mecánica II: Residuo de vacío- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$

En los dos métodos anteriores, el $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ es colocado directamente en contacto con el coque de petróleo, y a través de una mezcla mecánica se procura maximizar el contacto entre la sal precursora y el sustrato carbonoso. Adicionalmente, se estudió el efecto que podría tener la adición prematura de la sal precursora directamente al residual de vacío, con lo cual se obtendría un coque de petróleo sintético (CS) dónde



presumiblemente las partículas metálicas de Ni se generarían luego de la descomposición de la sal de manera homogénea a todo lo largo del material, con la mejor superficie de contacto disponible. Antes de realizar las mezclas del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ con el residuo de vacío (RV), se procedió a descomponer diversas muestras de RV puro en el RMC, para así determinar con precisión el rendimiento de la descomposición de dicho residuo petrolero al llamado coque sintético (CS). El rendimiento obtenido fue de un 25% aproximadamente, el cual es muy similar al observado en el equipo termogravimétrico para la descomposición de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ a Ni metálico. En consecuencia, estos valores se tomaron en cuenta para la formulación de las mezclas residuo de vacío y $\text{Ni}(\text{Ac})_2$. Cabe destacar que a temperatura ambiente el residual de vacío es un sólido, fácilmente manejable en el proceso de molienda mecánica.

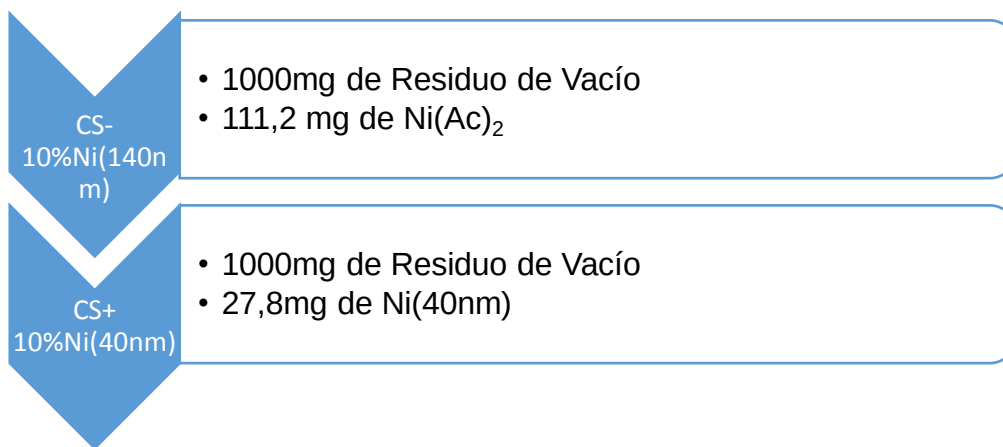
5.9.3.1 Mezcla mecánica Residuo de vacío- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ (5%Ni)





5.9.3.2 Mezclas mecánicas Residuo de Vacío-Ni(Ac)₂ (10%Ni)

Se mezclaron dos porciones de RV, una con acetato de níquel y la otra directamente con las partículas de níquel de 40 nm ya formadas con antelación. En esta preparación se estimó tener mezclas al 10%Ni, y esta variación en el método de preparación se decidió al no observarse el magnetismo esperado en las mezclas de RV con el Ni(Ac)₂ para el caso al 5% de Ni, inmediatamente después de la pirolisis en el RMC. Como la prueba con el imán fue un ensayo preliminar utilizado para constatar la presencia de ferromagnetismo debido a las partículas metálicas de Ni en las mezclas, la ausencia de respuesta podría indicar la formación de otras especies no-magnéticas de Ni cuando la descomposición de la sal ocurre en contacto íntimo con la carga pesada.

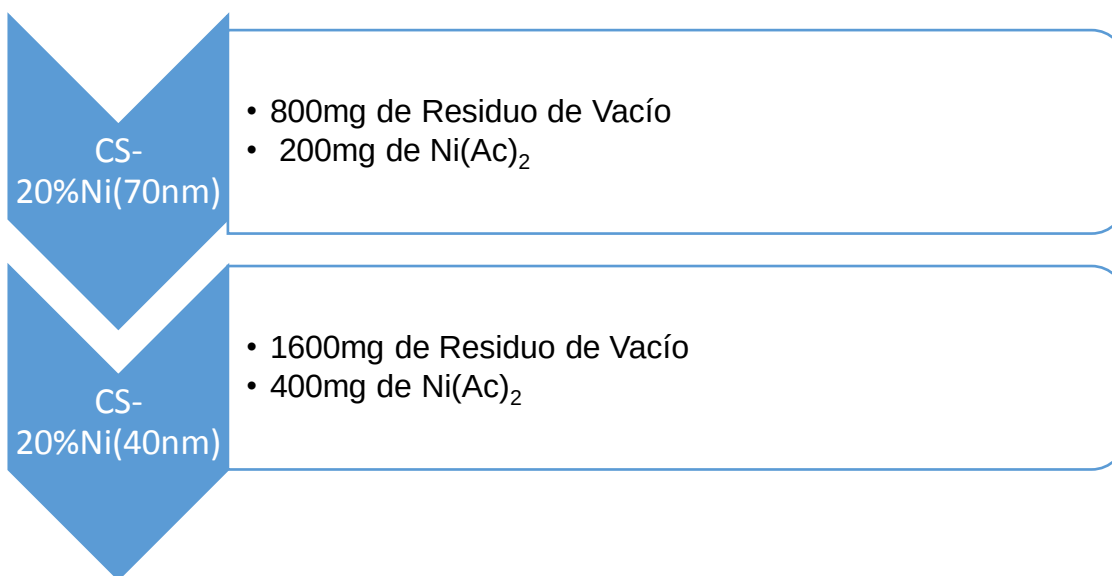


5.9.3.3 Mezclas mecánicas Residuo de Vacío-Ni(Ac)₂ (20%Ni)

Se mezcló las siguientes cantidades de RV con Ni(Ac)₂, las cuales se llevaron al RMC para tener mezclas de CS-20%Ni en todos los casos.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni





6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización de las partículas de Ni

6.1.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

En la figura 16, se muestra el ATG de la descomposición del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$. Como se indicó, en el trabajo de *De Jesús y colaboradores*, la descomposición del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ en atmósfera inerte conlleva a una reducción cuantitativa de todo el Ni^{2+} presente en la sal a Ni^0 debido a la atmósfera autoreductora generada durante el proceso. A su vez, se demostró mediante XPS que dichas partículas poseen un recubrimiento de carbono capaz de protegerlas frente a la oxidación atmosférica [16].

Para las tres cantidades de sal tratadas en la termobalanza se obtuvo un rendimiento aproximado de un 25%, el cual se tomó en cuenta para la formulación de todas las mezclas con el coque de petróleo y el residual de vacío.

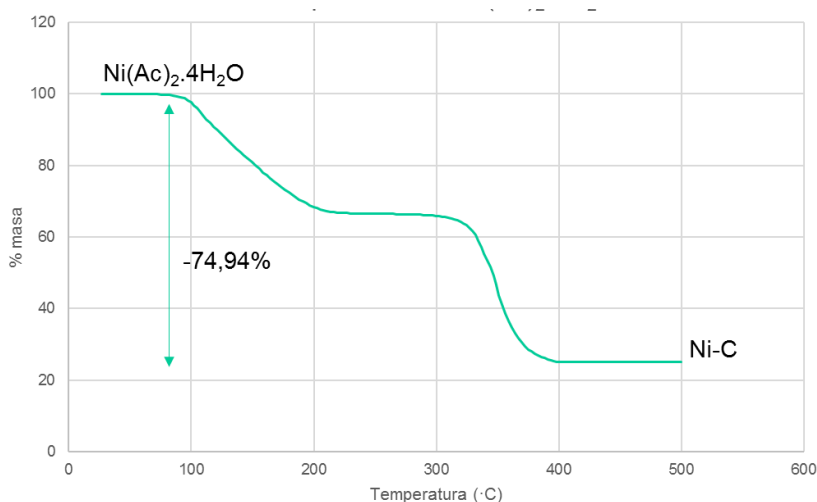


Figura 16: Termograma típico para el proceso de descomposición térmica de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ en atmósfera inerte



6.1.2 Cuantificación del contenido de carbón en las partículas de Ni

En la tabla 2, se muestra el contenido del recubrimiento de carbón de las partículas Ni, determinado mediante la combustión de grafito (la calibración y el cálculo del contenido de carbono en las partículas de Ni se muestra en la tabla 16 y en las figuras 46 y 47 en el apéndice).

Como se puede observar en la tabla, la cantidad de carbón que encapsula al núcleo de Ni metálico depende de la masa inicial de acetato de Ni empleada como punto de partida, donde claramente existe una proporción directa entre la cantidad de acetato de Ni empleada y la cantidad de carbón encapsulante resultante al final del proceso. En este sentido, se observa que: las partículas de Ni, provenientes de la descomposición de 100 mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ poseen un recubrimiento carbonoso de un 5%, para las partículas de Ni provenientes de la descomposición de 200 mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ aumenta aproximadamente al doble el contenido de carbono hasta alcanzar un 9% y, finalmente, para las partículas de Ni formadas a partir de 400 mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ el contenido de carbono aumenta a un 12%.

Tabla 2: Cuantificación del contenido de carbono en las partículas de Ni

Masa de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ (mg)	Partículas de Ni	%C
101,78	Ni(140nm)	5
201,662	Ni(70nm)	9
401,442	Ni(40nm)	12



6.1.3 Difracción de Rayos X

En la figura 17 se muestra un patrón de DRX de una de las preparaciones de Ni sintetizadas en el presente trabajo. Para todos los tres casos de partículas de Ni sintetizadas se confirma que la fase cristalina de Ni presente como resultado de la descomposición de la sal precursora es exclusivamente Ni^0 , lo que corrobora la reducción completa del Ni^{2+} en la sal. Además, no fue observada la presencia de fases cristalinas de óxidos de níquel, lo que indica la estabilidad de las partículas con el tiempo frente a la oxidación. El arreglo presente en los tres casos fue la de fase cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en ingles), el cual es el arreglo cristalino más estable del Ni metálico.

Las fases en DRX fueron determinadas, mediante el software HighScore plus de la marca PANanalytical, utilizando la base de datos del International Centre for Diffraction Data pdf+4 2015 (ficha #01-087-0712).

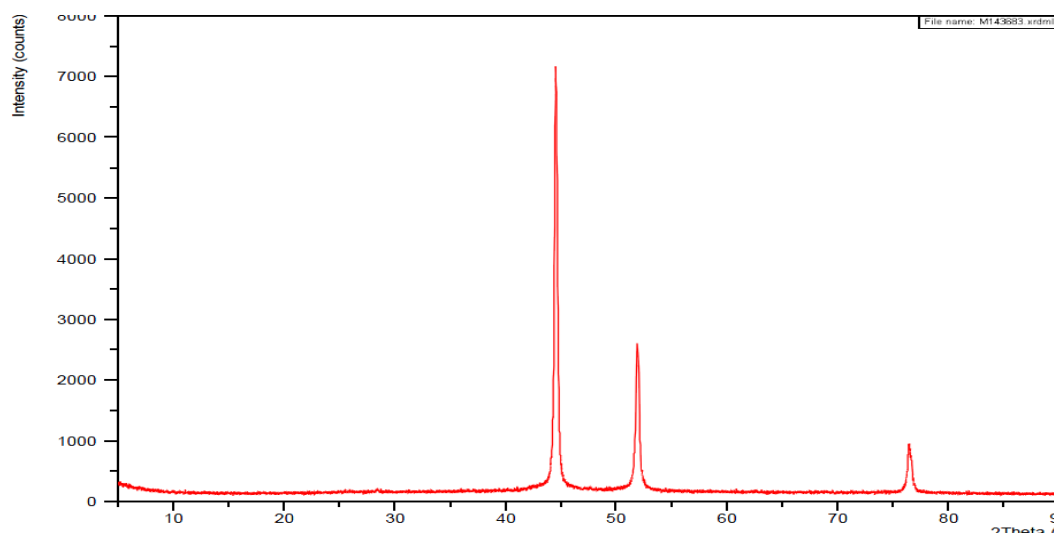


Figura 17: Patrón de DRX típico de todos los residuos obtenidos luego de la descomposición de la sal precursora de Ni independientemente de la cantidad inicial.



6.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)

En la figura 18 se muestran las imágenes obtenidas por METAR de las partículas de Ni sintetizadas. En las partículas Ni obtenidas a partir de los 100 mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ se observa una mayor aglomeración en comparación con las obtenidas a partir de los 200 mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$, donde se puede observar tamaños de partículas más diversos. Para las partículas obtenidas por la descomposición de 400 mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$, se observa que los tamaños de partículas son menores en comparación a las antes mencionadas, mostrado claramente por la barra de escala presente en las figuras respectivas.

En la figura 19 se muestra la distribución del tamaño de partículas para los sólidos sintetizados, luego de un conteo de un número estadísticamente significativo de partículas en cada caso.

Para las partículas obtenidas a partir de la descomposición de 100mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ la distribución de tamaños va desde 60nm hasta 240nm, donde el tamaño de partícula más frecuente es de 140nm con una frecuencia de un 22%; para las partículas obtenidas a partir de 200mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ la distribución de tamaño va desde 30nm hasta 270nm, con un tamaño de partícula más frecuente de 70nm con un 20% de frecuencia y para las partículas obtenidas a partir de 400mg de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ la distribución de tamaños de partículas va desde los 20nm hasta los 100nm, donde el tamaño más frecuente de partículas es de 40nm con un 36% de frecuencia.

En consecuencia, se procedió en lo sucesivo a identificar las diferentes preparaciones de partículas metálicas de Ni sintetizadas en el presente trabajo como: Ni(140nm), Ni(70nm) y Ni(40nm), debido a los valores nominales de tamaños promedios registrados con más frecuencia para cada caso. Tal como se mencionó anteriormente, estos valores nominales se mantendrán para las preparaciones de las mezclas respectivas del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ con coque de petróleo y residual de vacío.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

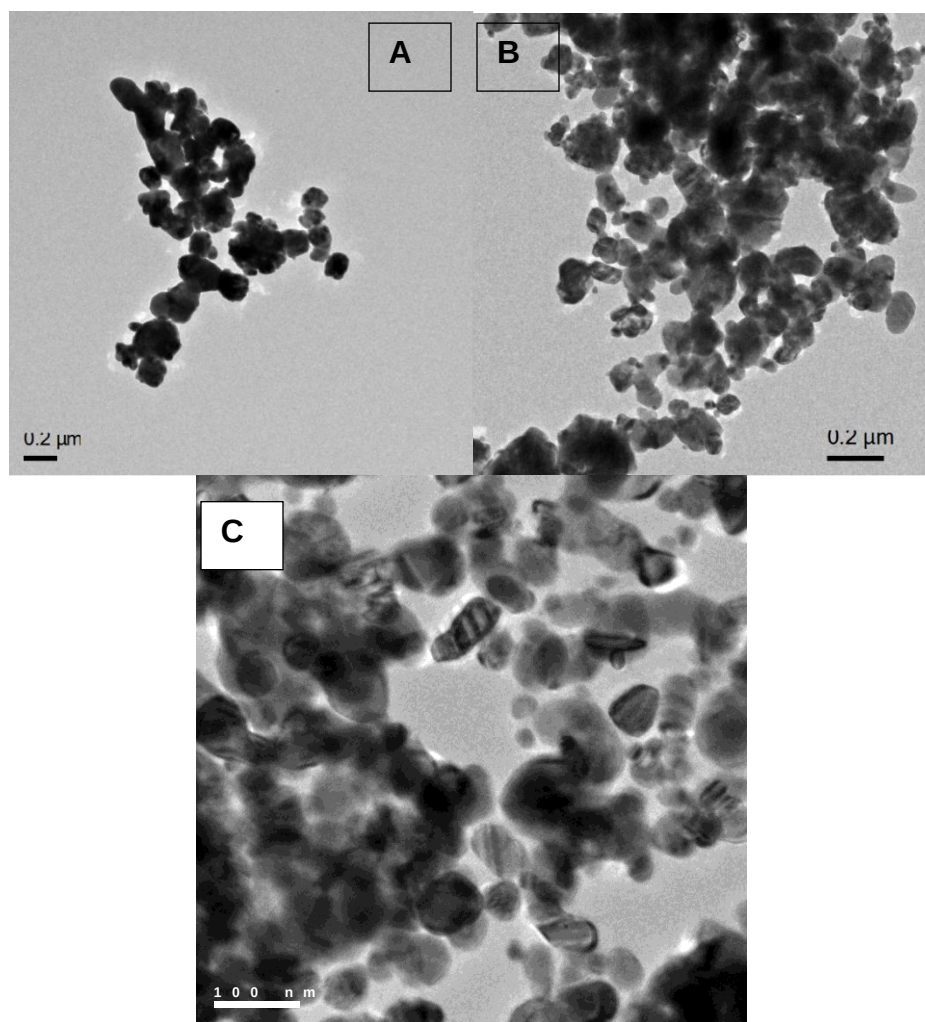


Figura 18: Micrografía de: A) Ni(140nm), B) Ni(70nm), C) Ni(40nm)



Estudio del ordenamiento gráfico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

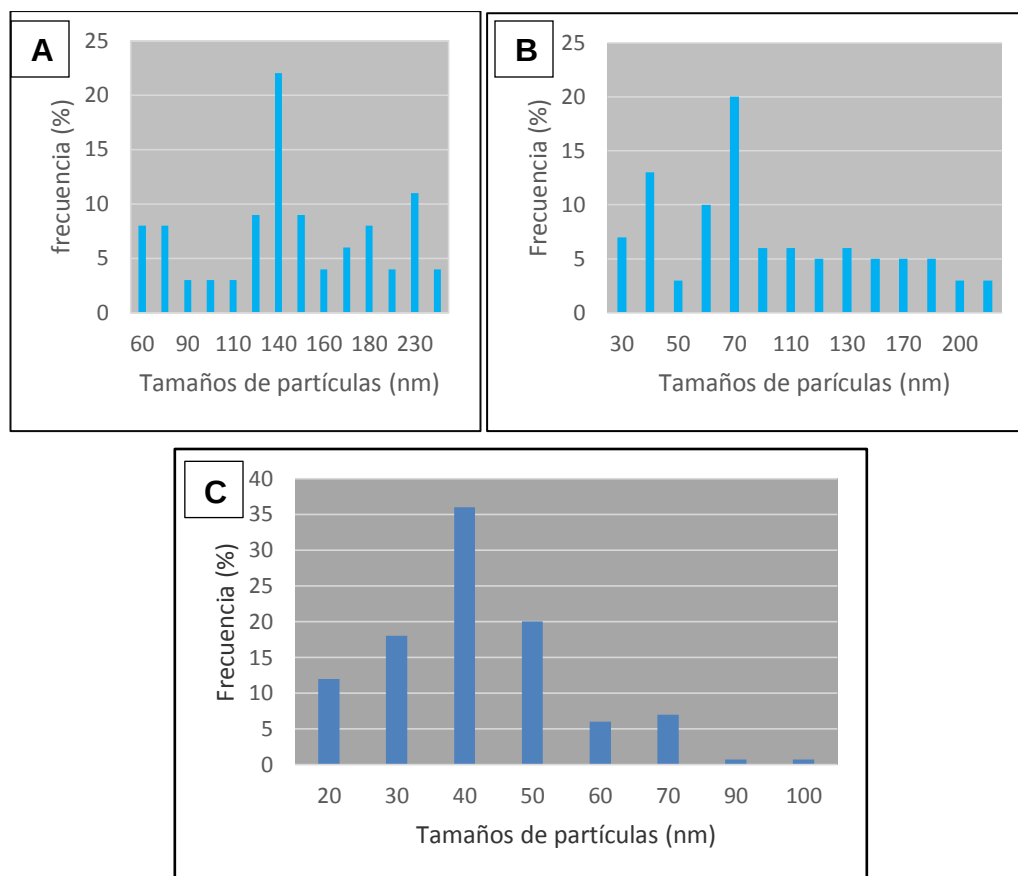


Figura 19: Distribución de tamaño de partículas por METAR: A) Ni(140nm), B) Ni(70nm), C) Ni(40nm).

En la figura 20 se observan las micrografías por METAR de las capas de carbono encapsulante para las partículas Ni(140nm), Ni(70nm) y Ni(40nm), donde las regiones con contraste más oscuro, representan al Ni metálico y las regiones más claras se debe a la presencia de carbón. Se pudo determinar mediante el software *DigitalMicrograph* que independientemente del porcentaje de carbón que recubre a las partículas Ni(140nm) y Ni(70nm), el espesor en promedio se mantiene, donde se pudo calcular



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



una distancia interlaminar de $3,7\text{\AA}$ para las partículas Ni(140nm) y $3,6\text{\AA}$ para las Ni(70nm), y un número de láminas de 17 para ambas.

Para las partículas Ni(40nm) se observa en la figura 20 que se mantiene la distancia interlaminar promedio, pero el espesor de carbón que las recubre es mayor dando un numero de láminas promedio de 30.

Tabla 3: Evaluación capa carbono encapsulante en partículas de Ni metálico mediante METAR

Sistema	Distancia interlaminar ($\text{\AA}$)	Número capas C	%C
Ni(40 nm)	3,6	30	12
Ni(70 nm)	3,6	17	9
Ni(140nm)	3,7	17	5

Los resultados de la evaluación mediante METAR se resumen en la tabla 3. Se tiene que, para todos los sistemas estudiados, la distancia interlaminar del carbono que recubre las partículas de Ni metálico esta alrededor de $(3,6-3,7)\text{\AA}$, un valor sensiblemente mayor que el esperado para grafito en $3,35\text{\AA}$, lo cual indica que la capa protectora tiene una naturaleza que se puede definir como pseudo-grafítica. Por otra parte, las partículas más pequeñas de 40 nm preparadas en el presente estudio muestran un espesor de la capa de carbono encapsulante de casi el doble que lo encontrado para los casos de mayores tamaños, en línea con el mayor contenido de carbono (12%) determinado por el método de OTP. Las limitaciones difusionales presentes durante la descomposición de mayores cantidades de la sal precursora aparentemente benefician la obtención de tamaños de partículas más pequeños. En particular, se sugiere que la presencia de mayores cantidades de gases reductores



presentes al alcanzar la descomposición del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ facilitaría la formación de partículas más pequeñas recubiertas por mayores cantidades de carbono encapsulante.

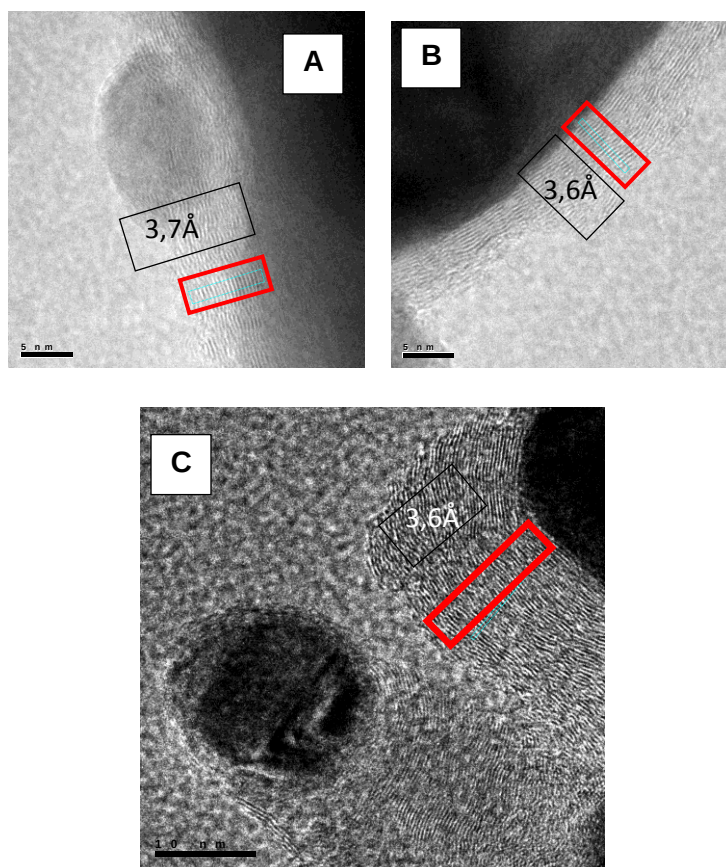


Figura 20: Micrografía del espesor del recubrimiento carbonoso de las partículas de Ni. A) Ni(140nm), B) Ni(70nm), C) Ni(40nm)

6.1.5 Craqueo catalítico de metano

En la figura 21 se observa el termograma que describe la descomposición de CH_4 en cada una de los sistemas sintetizados. En la gráfica se expresa el porcentaje de



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



masa ganada por la deposición estequiométrica de carbono en función a la temperatura de tratamiento.

Como se observa en la gráfica, las partículas más pequeñas (40nm) que provienen de la descomposición de la mayor cantidad de sal muestran claramente ser las más activas en el craqueo de metano, evidenciado por el mayor porcentaje de carbón depositado en la experiencia, ya que se aumenta el área de contacto mejorando la difusión del gas en la superficie metálica de Ni activa catalíticamente.

Adicionalmente mediante, el análisis de la evolución de los gases mediante el espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS) acoplado directamente a la termobalanza, se corroboró que, en los procesos realizados de craqueo catalítico de metano, se obtiene en todo momento como principal producto gaseoso el hidrógeno.

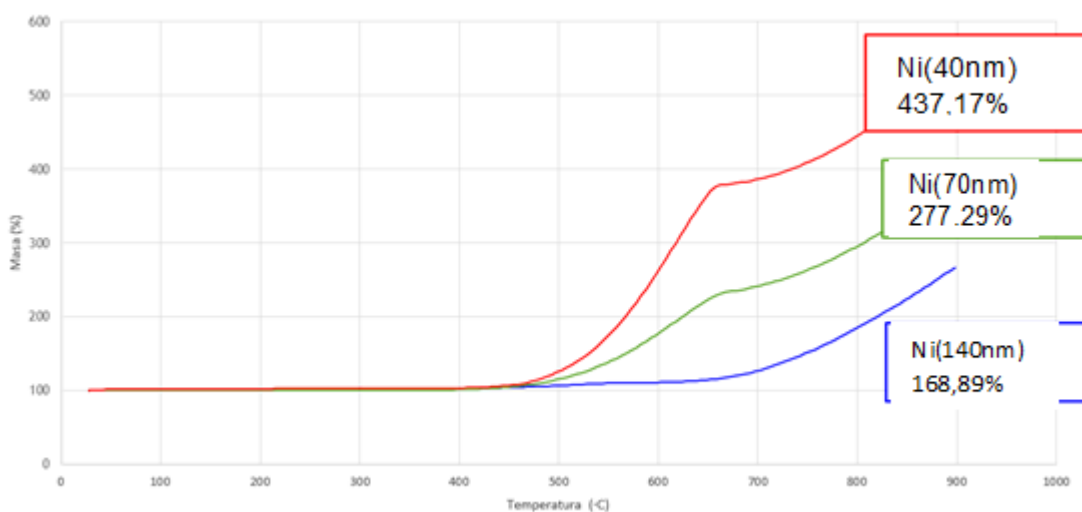


Figura 21: Termograma de la descomposición catalítica de CH_4 por las partículas de Ni



6.2 Caracterización mediante oxidación a temperatura programada de los coques de petróleo grafitizados a temperaturas (2200-2900)°C

En la figura 23 se muestra el perfil de CO_2 determinado por el QMS al realizar la oxidación a temperatura programada de las muestras de coque de petróleo grafitizadas a altas temperaturas. El área bajo las curvas de la figura 23 está normalizada por la cantidad de carbono presente en cada caso. Adicionalmente, en la tabla 4 se observan los parámetros cristalinos reportados para estos coques de petróleo mediante DRX, así como las diferentes componentes encontradas para los respectivos ajustes de los OTP, que serán explicadas más adelante cuando se discuta la caracterización por OTP de los coques de petróleo aditivados con las partículas de Ni.

Se determinó la distancia interlaminar de las láminas grafénicas en el eje “c” con el plano 002 ($d(002)$), usando la ley de Bragg (ejemplo de cálculo en la figura 48 en el apéndice), usando la ecuación de Scherrer (ejemplo de cálculo en la figura 49 en el apéndice), se determinó el largo del cristal midiendo la longitud en el eje “c” en el plano 002 ($L_c(002)$) y el ancho del cristal midiendo la longitud en el eje “a” el cual es perpendicular al eje “c” en el plano 110 ($L_a(110)$), como se muestra en la figura 22.

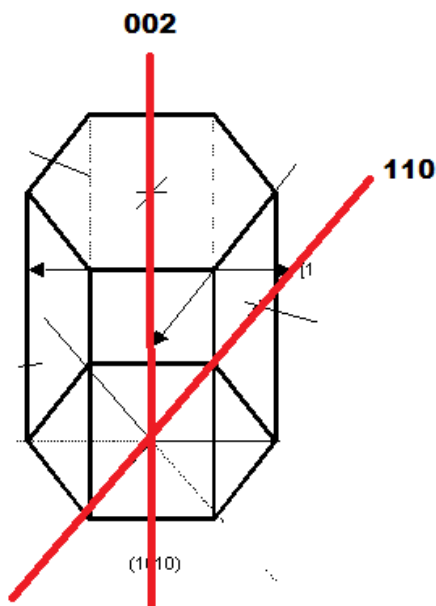


Figura 22: Planos cristalinos en un cristal grafitico

Como se puede observar en la figura 23, el CP-2200C (754°C) se oxida a una temperatura mayor que el CP-2500C (725°C), a juzgar por los máximos reportados. Adicionalmente, en la curva del perfil de CO_2 del CP-2200C se puede observar una clara asimetría en la envolvente, por lo que se procedió a realizar un ajuste a la curva mediante el software *Microcal Origin*, donde se pudo determinar hasta 3 especies de carbono distintas (figura 51 en los anexos), donde el 60% del ajuste representa una curva a los 680°C y un 40% repartido entre dos componentes a las temperaturas de 747 y 780 °C.

Claramente, la tendencia esperada era que, entre las muestras tratadas a 2200°C y 2500°C, la muestra sometida a mayor temperatura tuviera inequívocamente la mayor temperatura de oxidación, reflejando un orden cristalino relativamente mayor. A



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



pesar de que los resultados de DRX confirman un mayor orden estructural para el caso de 2500°C (tabla 4), la heterogeneidad reflejada en la existencia de tres componentes en el OTP para el caso de 2200°C, permite justificar este comportamiento.

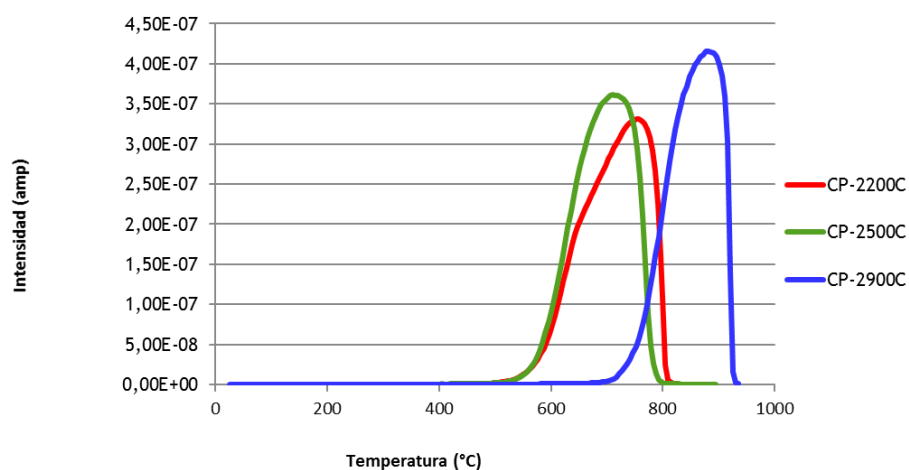


Figura 23: Perfil de CO_2 determinado por el QMS en la oxidación de los grafitos preparados térmicamente



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Muestra	Lc(002) Å	d(002) Å	La(110) Å	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T6 (°C)
CP-2200C	169	3,42	195	680 (60%)		747 (29%)	780 (11%)	
CP-2500C	254	3,39	356		725 (100%)			
CP-2900C	310	3,38	444					884 (100%)

Tabla 4: Parámetros cristalinicos y temperaturas de combustión de los coques grafitizados

Los parámetros de temperaturas definidos en la tabla 4, serán explicados más adelante cuando se agrupe todos los intervalos en la sección referente a las muestras de coque de petróleo aditivadas con las partículas de níquel.

Así, en el trabajo reportado por *González y Colaboradores* se indica que la actividad de un cristal grafitico en contacto con oxígeno es proporcional a la cantidad de átomos de carbono presente en el borde de los llamados planos basales, los cuales son los sitios más reactivos, en comparación a la estabilidad estructural que tienen los otros átomos de carbono situados en el centro de las láminas grafénicas gracias a la alta resonancia de sus enlaces covalentes. En consecuencia, para correlacionar la reactividad en oxígeno con la estructura de materiales de carbono heterogéneos, es



necesario tener en cuenta tanto la contribución como las características estructurales de cada especie de carbono presente potencialmente en el material carbonoso [22].

Como se mencionó anteriormente, en el trabajo reportado por *Rouzaud y Oberlin* se indicó que para caracterizar estructuralmente un material carbonoso se deben definir dos conceptos primordiales, los cuales eran: el número de unidades básicas estructurales (BSUs por sus siglas en ingles) y el número de orientación molecular local (LMO por sus siglas en ingles), donde las BSUs indican arreglos aromáticos planos con apilamientos cortos de 2 a 4 unidades más o menos paralelas, mientras que la LMO se define como una agrupación de BSUs con una orientación común [12].

Correlacionando los 2 trabajos, se puede inferir que la OTP de materiales carbonosos puede responder de manera sensible a arreglos cristalinos tanto de corto como de largo alcance, por lo que puede medir el aumento de las unidades básicas estructurales, los cuales son dominios cristalinos cortos y debido a que la reactividad en oxígeno viene dado por lo ancho de las láminas grafénicas y no por lo apiladas que estén, en el caso de los coques CP-2200C y CP-2500C, la discrepancia encontrada en los ordenamientos determinados por las técnicas de DRX y OTP, viene dada a que en la muestra CP-2200C, el tratamiento térmico alcanzado aún es muy bajo para que todo el esqueleto carbonoso se arregle homogéneamente, alcanzando una alta orientación molecular local, dando como resultado un ordenamiento heterogéneo debido a un aumento de BSUs aislados de manera aleatoria en la matriz carbonosa.

6.3 Ordenamiento grafitico del coque de petróleo en ausencia de Ni a temperaturas (1300-1480)°C

En la figura 24 se muestra la pirolisis del coque de petróleo a dos programaciones de temperatura y flujos de gases distintos, lo cual se realizó para tratar



Estudio del ordenamiento gráfico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



de minimizar el efecto de la presencia inevitable de cantidades residuales de O_2 en el sistema termogravimétrico, cuando se operan las experiencias de grafitización en atmósfera de argón. Se puede observar que al aumentar el flujo del gas inerte de 65 mL/min a 100 mL/min, se pudo trabajar a una mayor temperatura y mayor tiempo y a su vez disminuir en un 10% aproximadamente las pérdidas debidas a la combustión residual del coque de petróleo. Se presume que a mayores flujos de gas se desplaza con mayor velocidad el O_2 residual que queda en la termobalanza, reduciendo así las pérdidas por combustión, las cuales eran visibles por el QMS como una señal de emisión de CO_2 a altas temperaturas; del 25% de pérdida que se tiene en general al pirolizar el coque de petróleo, 12-15% aproximadamente proviene de las pérdidas en la llamada materia volátil, la cual se da en forma de H_2 y CH_4 primordialmente [23].

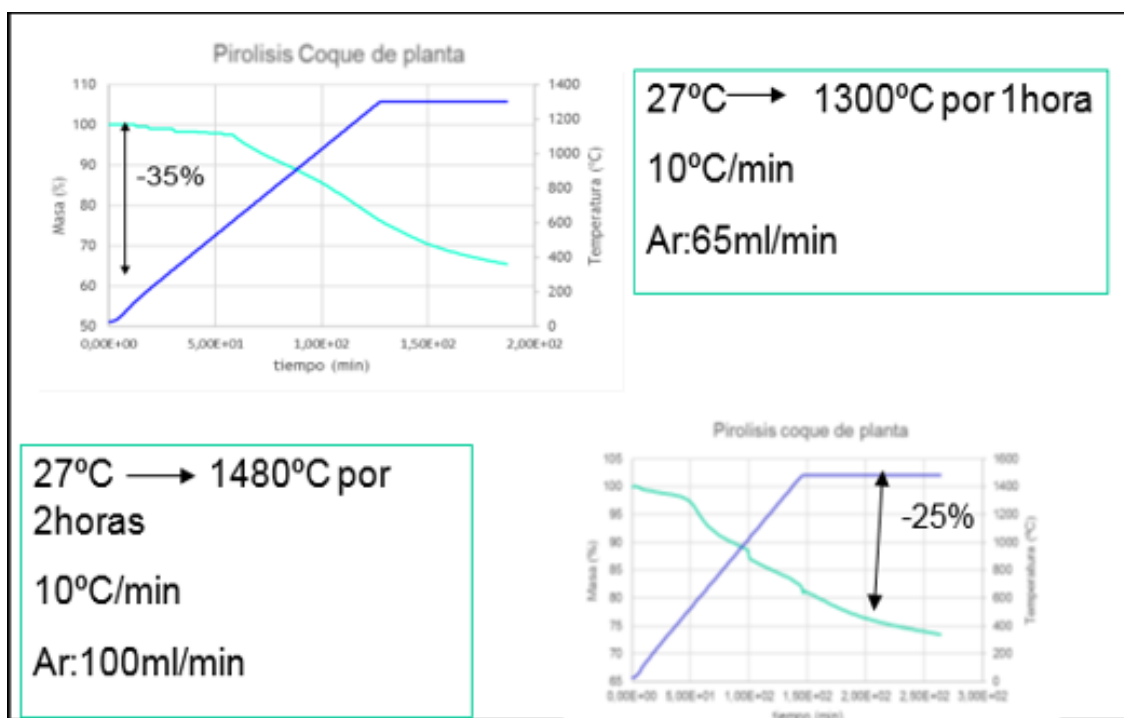




Figura 24: ATG de los coques de petróleo en ausencia de Ni.

En la figura 25 se muestra los perfiles de CO_2 resultantes de las experiencias de OTP del coque de petróleo antes de pirolizar y luego de los tratamientos indicados a 1300°C y 1480°C . Se puede observar como la señal de CO_2 se va estilizando y a su vez aumenta la temperatura de combustión a medida que aumenta la severidad del tratamiento térmico aplicado, debido al ordenamiento paulatino de los átomos de carbono presentes en la estructura del coque de petróleo antes incluso de adicionar el Ni. En la señal correspondiente al coque sin tratamiento térmico se observa una gran heterogeneidad en la señal correspondiente, esto debido a la variedad especies de carbono presentes en el material sin tratar, presumiblemente láminas de grafenos corrugadas y/o apilamientos turbostráticos desplazados, lo que causa una baja cristalinidad en este material.

En la tabla 5 se muestran las pérdidas de S en el coque de petróleo obtenidas como consecuencia de la aplicación del llamado tratamiento térmico a temperatura media. Se observa que la cantidad de azufre inicial en el coque de petróleo verde sin tratar es de 5,4% aproximadamente, y se nota como luego del tratamiento realizado a 1300°C no se producen pérdidas significativas, las cuales en cambio sí fueron evidentes al aumentar la temperatura a 1450°C . Esto concuerda con lo reportado por Xiao y colaboradores, donde se observa pérdidas similares del contenido de azufre en un coque de petróleo específicamente en el intervalo entre 1300°C a 1400°C [24]. Por tanto, se puede concluir que, como consecuencia del tratamiento térmico a temperaturas mayores a 1400°C , el coque de petróleo venezolano sufre una importante pérdida de alrededor de un 43% en peso de la cantidad de S contenido inicialmente en



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



su estructura. Esta pérdida de S corresponde a una especie relativamente lábil, mientras que por encima de los 1500°C se presume que quedarían remanentes especies más refractarias de difícil remoción por tratamiento térmico. En este sentido, en la figura 26 se muestra los resultados para la señal de SO₂ obtenida durante las experiencias de OTP para el caso del CP sin tratar y al que se sometió a 1480°C.

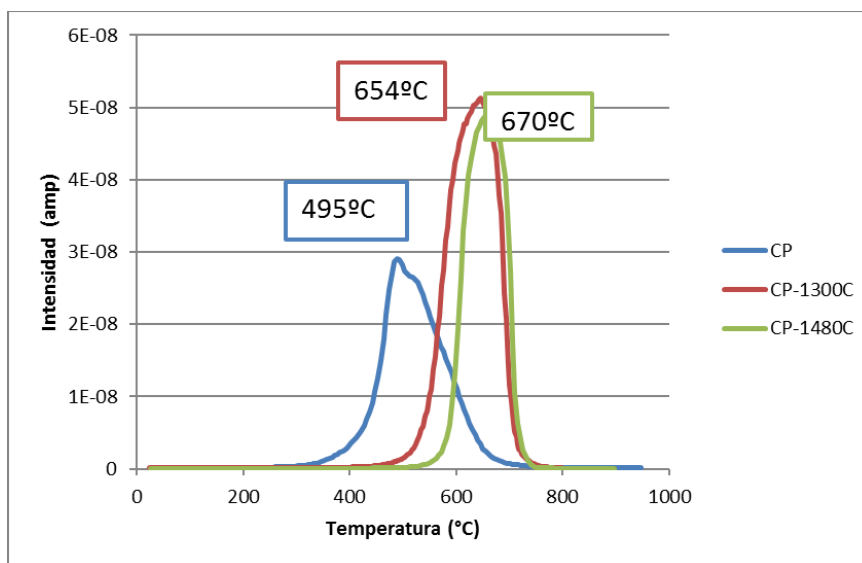


Figura 25: Perfil de CO₂ determinado en los OTP de los coques de petróleo antes y después de ser sometidos a los tratamientos térmicos según se indica



Muestra	tratamiento térmico	%S	%S perdido
CP	N/A	5,4	0
CP-1300C	1300°C por 1 hora	5,1	4
CP-1450C	1450°C por 1 hora	3,0	43

Tabla 5: Determinación del %S en el coque de petróleo

Tal como se nota en la figura 26, el SO_2 producido para el caso del CP sin tratamiento posee un máximo de emisión en 502 °C, y esto debe incluir tanto las especies lábiles como las refractarias catalogadas en la discusión anterior. Sin embargo, luego del tratamiento a 1480°C cuando se reporta la salida de un 43% del S lábil, el S remanente en la estructura del coque de petróleo es emitido como SO_2 a una temperatura mayor de 660 °C. Esto último indica que el S que permanece en el coque de petróleo sufre como consecuencia del tratamiento térmico un reordenamiento estructural que condiciona la formación de especies C-S más estables, que posibilitan la emisión de SO_2 a mayores temperaturas.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

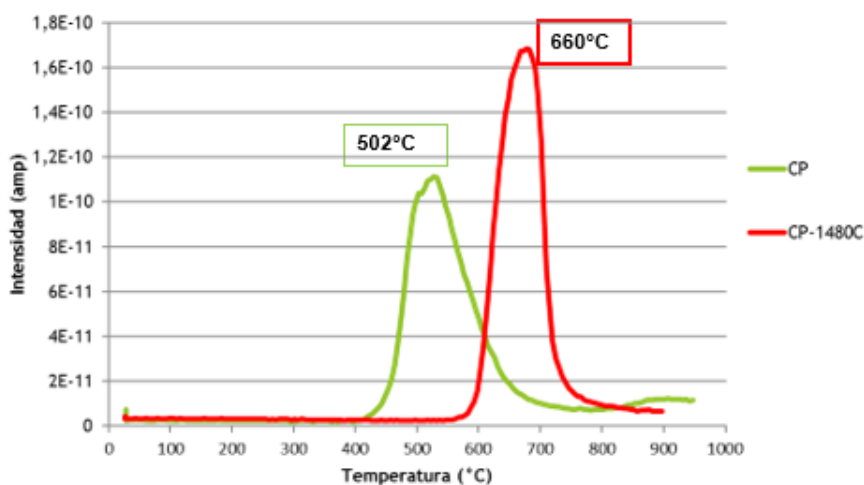


Figura 26: Perfil de SO₂ determinado por QMS en la oxidación a temperatura programada del coque de petróleo antes y después de ser sometido al tratamiento térmico

6.4 Oxidación a temperatura programada de las mezclas de coque de petróleo aditivadas con las partículas de Ni

6.4.1 Mezcla mecánica I: Coque-Ni(Ac)₂

En la figura 27 se muestran los perfiles de CO₂ de los OTP de las mezclas mecánicas de coque de petróleo con acetato de níquel para tener los coques con 5% de Ni, luego de aplicar el tratamiento descrito a 1480°C. Como se observa en la figura, la presencia de las partículas de Ni ocasiona un claro aumento en la temperatura de combustión del material carbonoso con respecto al caso base, aumentando la temperatura de combustión del material de 670 °C inmediatamente hasta alcanzar una componente principal localizada en 710 °C. Claramente, en la medida en que se dosificaron partículas de Ni cada vez más pequeñas al coque de petróleo, comienza a aparecer una componente alrededor de los 840 °C que denota la aparición de especies



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



de carbono con un alto ordenamiento, en principio de corto alcance según lo discutido anteriormente. Vale la pena destacar que en experiencias adicionales se evaluó que las partículas de Ni no poseen actividad en la combustión del coque de petróleo, por lo que los resultados de OTP en presencia de Ni no están alterados por la presencia del metal, sino que responden únicamente a la reactividad de las especies de carbono hacia el O_2 .

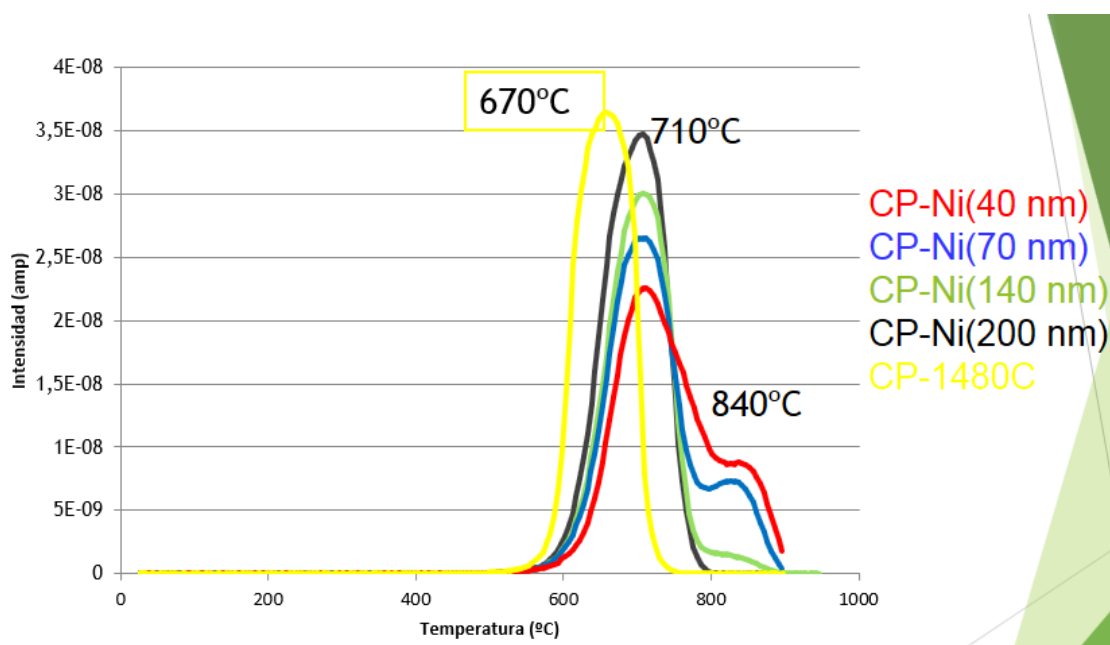


Figura 27: Perfil de CO_2 de los Coques aditivados con 5% de las partículas Ni en el método de mezcla mecánica I coque-Ni(Ac) $_2$

Según el trabajo reportado por Anton R, al depositar Ni sobre carbono amorfo se obtuvieron partículas de 10-70nm, donde especialmente las partículas entre 50-70nm demostraron ser activas al comienzo de la reacción, mientras que aquellas menores a 20 nm se mantuvieron inactivas por un tiempo prolongado. Las partículas móviles van recorriendo paulatinamente el material carbonoso en un estado semi-líquido, y los



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



efectos de sinterización son inevitables en este proceso, donde primeramente estas son encapsuladas por una capa grafitica debido a una difusión del carbono a la superficie del Ni y luego estas partículas son expulsadas de la capa grafitica recorriendo el material carbonoso con un frente de reacción que viene determinado por la transición de los átomos de carbono que van del estado amorfo al ordenado [15]. Se presume que las partículas Ni(40nm) de nuestro estudio tienen una distribución dentro del tamaño ideal, y básicamente reproducen este mecanismo, y que por tanto las partículas mayores no resultan por lo tanto tan activas catalíticamente en la grafitización del coque de petróleo.

En la figura 28, se muestra el ajuste del perfil de CO_2 de la mezcla de coque con acetato de níquel al 5% de Ni luego de ser sometida al tratamiento a 1480°C . El ajuste de la señal de OTP permite determinar cuantitativamente el porcentaje en el que se encuentran las especies de carbono presentes en la muestra, y este tipo de ajustes fue realizado y tabulado a lo largo del presente estudio en todos los casos donde se visualizaba heterogeneidad en los perfiles de las señales de CO_2 .

En consecuencia, en la tabla 6 se muestra las temperaturas de combustión ajustadas mediante el software *Microcal Origin*, para todos los casos de las mezclas realizadas mecánicamente con el coque de petróleo y el acetato de níquel (las gráficas de los perfiles de CO_2 y los ajustes de las demás muestras se muestran en las figuras 52-55 en los anexos).

Los intervalos de temperatura se escogieron arbitrariamente de manera que T_0 indica la temperatura de combustión del coque de petróleo sin tratamiento térmico, y el resto de las temperaturas responden a intervalos de 30°C de amplitud, a saber: T1: (670-699) $^\circ\text{C}$, T2: (700-729) $^\circ\text{C}$, T3: (730-759) $^\circ\text{C}$, T4: (760-789) $^\circ\text{C}$, T5: (790-819) $^\circ\text{C}$ y



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



T6: (820-850) °C. De esta forma es posible presentar los ajustes de la señal de OTP de manera consistente para todas las muestras.

Como se puede observar en la tabla 6, al aumentar el porcentaje de las partículas de Ni de un 5% a un 10% en la preparación, se consigue disminuir la formación de la especie de carbón menos reactiva, donde en la mezcla con las partículas Ni(40nm) el porcentaje del carbón menos reactivo disminuyó de un 28% a un 7%, esto posiblemente debido a los efectos de sinterización de las partículas las cuales son mayores al haber mayor cantidad de níquel. Así, en la mezcla al 20% de Ni se observa como el efecto catalítico parece haber mermado, observándose una temperatura de combustión similar a la muestra tratada térmicamente en ausencia de las partículas de Ni.

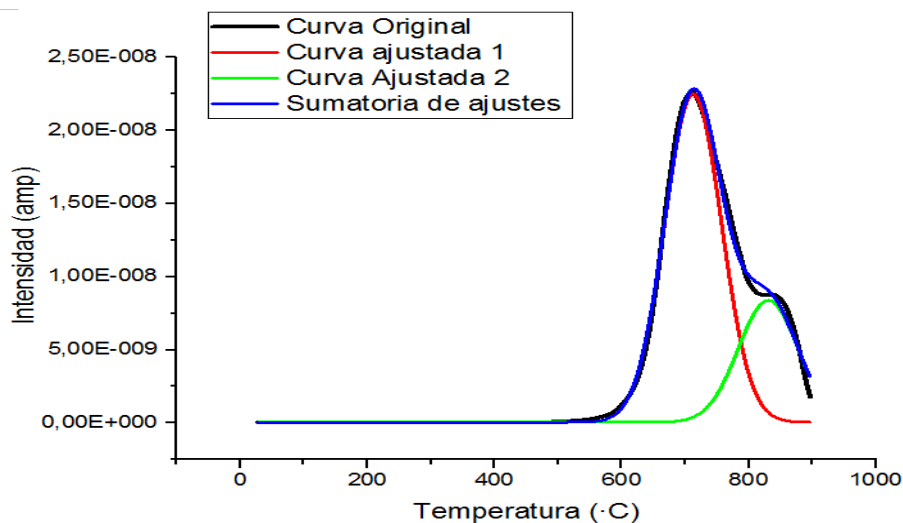


Figura 28: Ajuste del perfil de CO₂ de la mezcla de coque aditivada con 5% de las partículas Ni(40nm) sometida al proceso de grafitización a temperatura media



Tabla 6: Temperaturas de combustión de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica I: coque-Ni(Ac)₂ luego del proceso de grafitización

Muestra	To (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)
CP	495 (100%)						
CP-1480C		670 (100%)					
CP-5%Ni(200 nm)			710 (100%)				
CP-5%Ni(140 nm)			710 (98%)				840 (2%)
CP-5%Ni(70 nm)			710 (85%)				840 (15%)
CP-5%Ni(40 nm)			710 (72%)				840 (28%)
CP-10%Ni(140 nm)		667 (97%)				823 (3%)	
CP-10%Ni(70 nm)		693 (98%)					837 (2%)
CP-10%Ni(40 nm)			710 (93%)				850 (7%)
CP-20%Ni(70 nm)		680 (100%)					

La oxidación a temperatura programada fue usada para comprobar previamente cualquier ordenamiento estructural en el coque de petróleo tratado a 1480°C y para filtrar las muestras más adecuadas a ser analizadas posteriormente por DRX. En este sentido, se seleccionaron las muestras: CP-5%Ni(140nm) y CP-5%Ni(40nm) para determinar si el ordenamiento sugerido por la OTP era consecuente con lo determinado en DRX, comparando todos los casos con el patrón térmico obtenido bajo las mismas

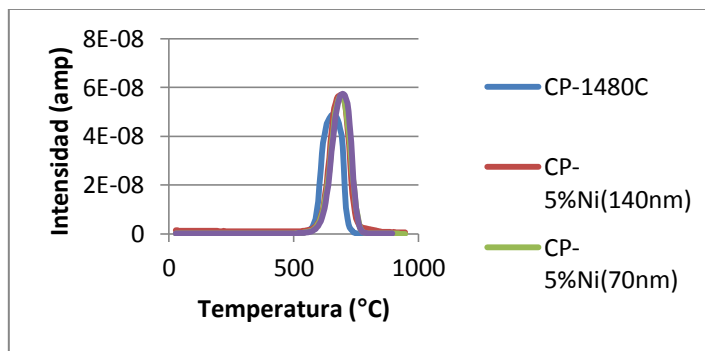


condiciones. Además, fue analizada la mezcla CP-5%Ni(40nm) antes del tratamiento de grafitización a 1480°C para determinar la fase de Ni presente luego de operada la reacción de descomposición a 500°C en el equipo RMC.

6.4.2 Mezcla por impregnación húmeda con solución acuosa de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$

En la figura 29 se muestra los perfiles de CO_2 de las mezclas de coque de petróleo impregnadas con la solución de acetato de níquel y luego pirolizadas a 1480 °C. Como se muestra en la figura 29 y en los valores de temperatura en la tabla 7, no hay mucha diferencia en el ordenamiento determinado por OTP para las muestras impregnadas, aunque se nota una mejora de 30°C con respecto al coque tratado térmicamente en ausencia de Ni. En consecuencia, este método fue insatisfactorio para la adición de Ni, presumiblemente debido a que el coque de petróleo es un material con baja porosidad por lo que no ocurrió la infiltración de la sal para lograr un mayor contacto entre los materiales. Además, al realizar la rotavaporación el acetato de níquel quedaba adherido a las paredes del balón de rotavaporación y al retirar la mezcla sólida para ser pasada al RMC, no se conseguía retirar de manera cuantitativa toda la mezcla.

Bajo estas consideraciones, se procedió a descartar este método de mezclado y no se tomó en cuenta para ser evaluadas por las técnicas de DRX y METAR.





Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



Figura 29: Perfil de CO_2 de las muestras CP 5%Ni por el método de impregnación húmeda

Tabla 7: Temperaturas de combustión de las mezclas realizadas por el método por impregnación húmeda con solución acuosa de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ luego del proceso de grafitización a temperatura media

Muestra	T max (°C)
Coque de planta	670
CP-5%Ni(140nm)imp	699
CP-5%Ni(70nm)imp	702
CP-5%Ni(40nm)imp	702

6.4.3 Mezclas mecánicas II: RV- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$

En la figura 30 se observa el perfil de CO_2 de la mezcla CS-5%Ni(200nm) luego del calentamiento a 1480°C , en comparación con el caso base sin aditivar, donde se refleja que, en comparación con los métodos de mezclado anteriores, existe claramente una gran heterogeneidad en la señal respectiva. Al retirar las muestras de este tipo de mezclado del RMC, no se observó magnetismo al acercar el imán para corroborar la formación de las partículas de Ni en la mezcla, por lo que se presume que el acetato de níquel durante su descomposición en contacto con el hidrocarburo pesado generó especies distintas al estado metálico.

En el trabajo de *Concheso Alejandro* se indica que al mezclar una sal de Ni con el RV, a medida que ocurre la descomposición de la sal de níquel este elemento reacciona con el azufre presente en el RV formando fases de sulfuro de níquel, no



quedando así níquel para ser reducido a estado metálico [10]. En nuestro caso, por tanto, es muy posible que al ocurrir simultáneamente la descomposición del $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ y el RV en el equipo RMC, se generen las condiciones para que el Ni añadido reaccione preferencialmente con las especies de S orgánico, creando las especies del tipo Ni_xS_y .

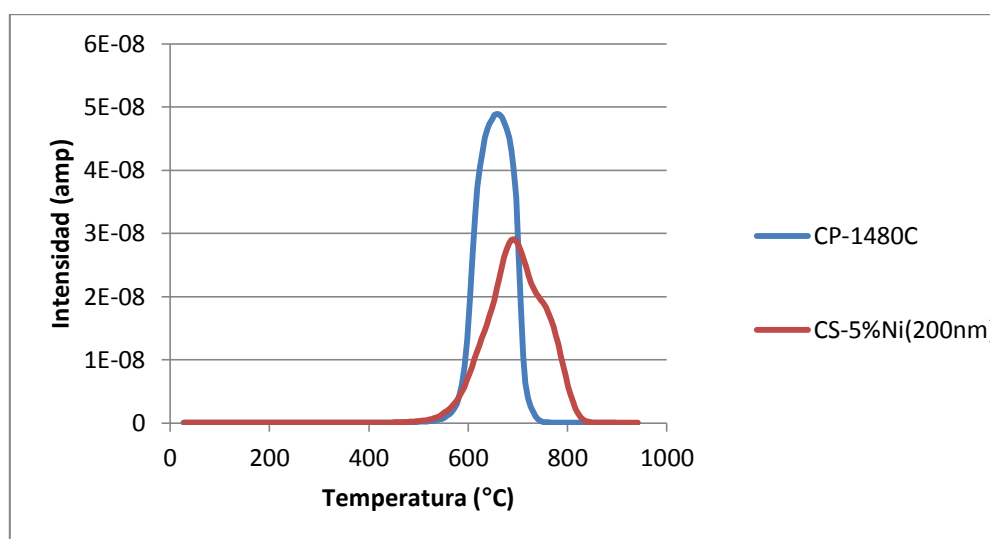


Figura 30: Perfil de CO_2 de la mezcla CS-5%Ni(200nm) en el método de mezcla mecánica II RV- $\text{Ni}(\text{Ac})_2$

Para verificar la ocurrencia de los efectos de sulfuración antes descritos, se aumentó la cantidad de Ni a un 10% en este método de mezclado. Adicionalmente, se hizo una variación en la metodología de preparación, la cual consistió en mezclar directamente las partículas de Ni(40nm) con el residuo de vacío, esto para verificar si de esta forma se conseguía inhibir la reacción directa del Ni con el azufre. En el trabajo de *Concheso Alejandro* se indica ciertamente una menor reactividad con el azufre presente en el RV cuando se hace la mezcla directamente con Ni metálico [10].



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



En la figura 31 se observa como al añadir las partículas de Ni formadas con antelación al residuo de vacío, la mezcla obtenida del RMC presenta efectivamente propiedades magnéticas, en comparación al caso cuando se añada la sal precursora, lo cual corrobora que al agregar el Ni en forma de partículas metálicas al RV se inhibe la formación de los sulfuros de Ni.

En la figura 32 se muestra los perfiles de CO_2 de las dos muestras de coque sintético con 10% de Ni, donde la mezcla CS+10%Ni(40nm) indica la muestra preparada mezclando el RV con las partículas de 40 nm donde se evidenció la presencia del Ni metálico determinado por el ferromagnetismo al acercar el imán. Se observa que la mezcla CS-10%Ni(140nm) donde se apreció la total sulfuración del Ni resultó poseer, en comparación, un mayor grado de orden con respecto a la muestra magnética CS+10%Ni(40nm) según lo mostrado por los perfiles de CO_2 al realizar la oxidación a temperatura programada.

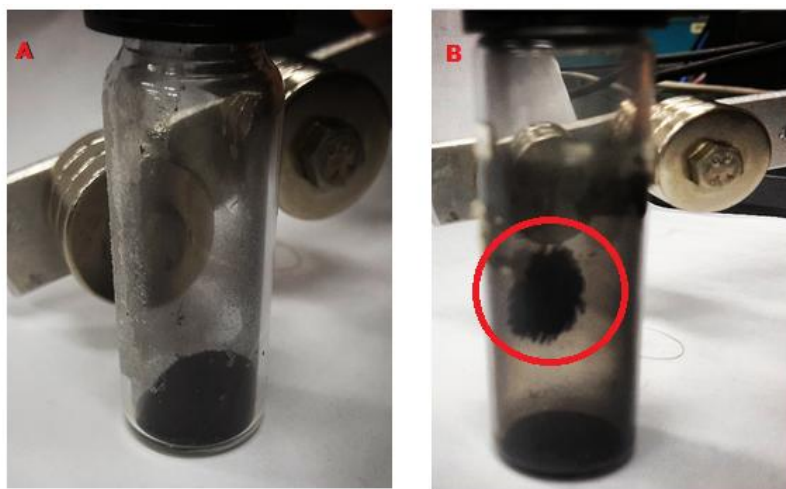


Figura 31: prueba de magnetismo presente en las mezclas A) CS-10%Ni(140nm) y B) CS+10%Ni(40nm)



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

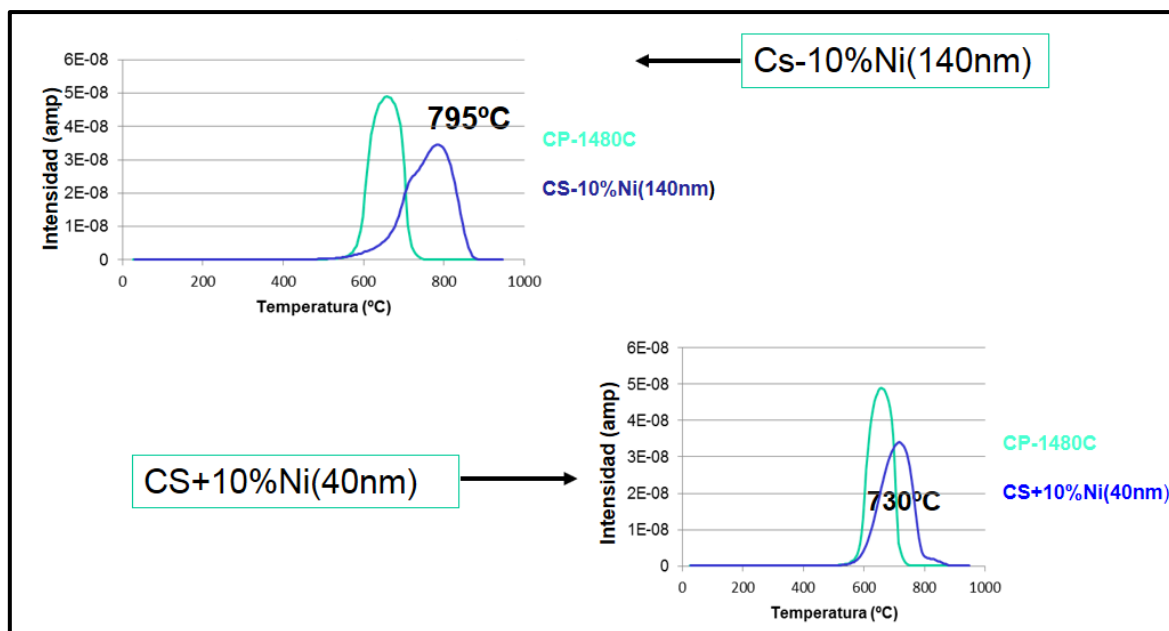


Figura 32: Perfil de CO₂ de las mezclas RV con Ni(Ac)₂ para tener mezclas de Cs 10%Ni

En la tabla 8 se muestra las temperaturas de combustión en las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica II de residuo de vacío con Ni(Ac)₂, al realizar los respectivos ajustes mediante el software *microcal origin* para los perfiles de CO₂ determinados por el QMS que presentaron heterogeneidad.

Se observa como las 2 especies de carbono determinadas en la mezcla CS-10%Ni(140nm) presentan una menor reactividad en comparación a la mezcla CS+10%Ni(40nm) la cual presentó solo una especie de carbono, por lo que según lo que se indica por la OTP esta parece estar más ordenada que la mezcla donde se añadieron las partículas de Ni formadas con antelación. Esto parece indicar que la reacción de sulfuración no resultó en la desactivación del papel catalítico del Ni en la



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



grafitización, y que el añadir las partículas metálicas directamente, si bien inhibe la sulfuración del Ni metálico, parece resultar en una condición de menor actividad catalítica.

Además, se observa que a diferencia de las mezclas realizadas por el método de mezclas mecánicas I del coque de petróleo con $\text{Ni}(\text{Ac})_2$, el aumentar en el contenido de Ni de un 5% a un 10% mejoró el ordenamiento según lo reflejado por la OTP, esto debido a que posiblemente la reacción del Ni con el azufre presente en el residuo de vacío evita la sinterización de las partículas de Ni.

En las muestras preparadas elevando el contenido de Ni al 20% en las mezclas con residuo de vacío, a diferencia de los casos previos en que la adición se realizaba al coque de petróleo, el aumento del contenido de Ni no parece inhibir el efecto catalítico, encontrándose en cambio aumentos en las temperaturas de combustión en los OTP respectivos. Por otro lado, en ambos métodos de preparación los tamaños nominales de Ni más pequeños parecen tener mayor actividad catalítica en la grafitización del coque de petróleo. A su vez, se observa que las preparaciones con residuo de vacío presentaron una mayor heterogeneidad en el perfil de CO_2 , donde se determinó la presencia de hasta 3 especies de carbono distintas (figuras 56 y 57 en los anexos).

Para el método de adición al residuo de vacío se decidió analizar por DRX las muestras al 10% de Ni y la mezcla CS-20%Ni(40nm), donde además se evaluaron los casos antes del proceso de grafitización para comparar las fases de Ni presentes antes y después del tratamiento térmico a 1480°C y poder correlacionar el ordenamiento indicado por OTP con DRX.



Tabla 8: Temperaturas de combustión de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂ luego del proceso grafitización

Muestra	To (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)
CP	495 (100%)						
CP-1480C		670 (100%)					
CS-5%Ni(200 nm)		693 (93%)			772 (7%)		
CS-10%Ni(140 nm)				744 (70%)		805 (30%)	
CS+10%Ni(40 nm)			730 (100%)				
CS-20%Ni(70 nm)		682 (29%)			769 (61%)	802 (10%)	
CS-20%Ni(40 nm)			714 (35%)		779 (44%)	821 (21%)	

6.5 Difracción de Rayos X

6.5.1 Mezcla mecánica I: Coque-Ni(Ac)₂

En la figura 33 se muestra el patrón de DRX de la muestra CP-5%Ni(40nm) antes del proceso de grafitización a 1480°C, donde se puede observar que la fase de Ni predominante es la fase cubica centrada en las caras (FCC) que como se mencionó anteriormente es el arreglo más estable para este material. Igualmente se puede observar la presencia de otra fase, la cual es el arreglo de paquetes compactos hexagonales (HCP por sus siglas en inglés) del Ni metálico que coincide con la fase de carburo de Ni (Ni₃C), las cuales no son diferenciables mediante DRX debido a tener arreglos cristalinos similares. En el trabajo reportado por *He Lin* se indica la dificultad en



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



la diferenciación de estas fases de Ni por tener propiedades magnéticas y arreglos estructurales similares, aunque se indica que, en los diversos reportes en la literatura, la fase de carburo de níquel esta favorecida de formarse cuando el Ni reacciona sobre una fuente de carbono [25].

Debido a esto se considera que posiblemente la fase extra presente en esta mezcla se trata del carburo de níquel, en donde el coque actuó como una fuente de carbono para favorecer la creación de dicha fase. En este sentido, claramente la descomposición de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ en presencia de coque de petróleo es diferente a cuando la sal se descompone en una atmósfera inerte dentro de la termobalanza. Posiblemente, estas diferencias indiquen que los tamaños de partícula en ambas situaciones no sean necesariamente los mismos, pero para los fines del presente estudio se supondrá que los valores reales siguen la tendencia encontrada para los valores nominales. En todo caso, en lo que respecta al proceso de grafitización, ambas fases de Ni HCP o Ni_3C no son relevantes, ya que ambas son fases metaestables que se descomponen antes de los 500 °C para dar la fase FCC.

En la tabla 9 se muestra la data de las fases de Ni determinadas por DRX mediante el software HighScore plus de la marca PANanalytical, utilizando la base de datos del International Centre for Diffraction Data pdf+4 2015.

Tabla 9: Fichas de las diferentes fases de Ni presente en la mezcla CP-5%NiC(40nm)

Fase de Ni	Ficha
Ni (FCC)	04-011-8029
Ni (HCP)	04-016-6267

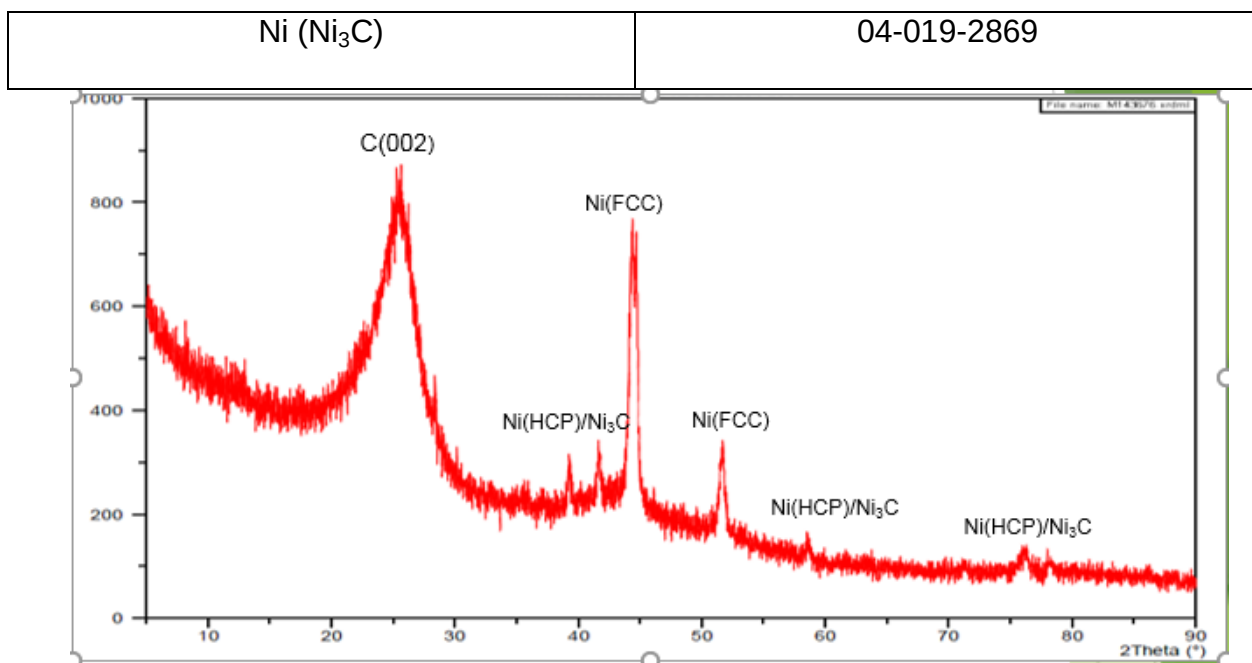


Figura 33: Patrón de DRX de mezcla CP-5%Ni(40nm) antes del proceso de grafitización

En la figura 34 se muestra el patrón de DRX de las muestras CP-5%Ni(140nm) y CP-5%Ni(40nm) luego del proceso de grafitización a 1480 °C, comparándolo con la muestra de coque tratada térmicamente en ausencia de las partículas de Ni.

Se puede observar como al tratar térmicamente el coque de petróleo, el pico de C(002) se va estilizando, haciéndose más simétrico y menos ancho producto del arreglo de los átomos de carbono.

La fase de Ni presente para las muestras CP-5%Ni(140nm) y CP-5%Ni(40nm) es, esencialmente, una fase de sulfuro de níquel identificada como Ni_3S_4 . Para la muestra CP-5%Ni(40nm) se reportaron además trazas de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, material del cual está



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



compuesto el portamuestra de la termobalanza, y que probablemente se presenta debido al arrastre accidental durante la recuperación de la muestra.

Toda vez que la evidencia cristalográfica indicaba la presencia principalmente de Ni metálico en ambas muestras al inicio del tratamiento de grafitización a 1480°C, evidentemente la identificación de la fase Ni_3S_4 al final del proceso debe haber ocurrido mediante la reacción del metal con el S presente en el coque de petróleo durante el proceso de grafitización a temperatura media. Este es un aspecto de mucho interés, considerando la suposición de que el Ni metálico se encontraba presente en la superficie del coque de petróleo y, en consecuencia, la formación del sulfuro en cuestión implicaría una alta movilidad del Ni hacia el interior de la matriz carbonosa. Tal como se discutió anteriormente, se ha reportado una marcada movilidad del Ni metálico en matrices de carbono a través de especies semi-líquidas.

En la tabla 10 se muestra los parámetros cristalinicos calculados por la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer de los coques de petróleo aditivados con las partículas de Ni, comparándolos con los coques grafitizados a altas temperaturas y adjuntando las temperaturas de combustión determinadas por la OTP.

Se puede observar como la muestra CP-1300C no parece arrojar cambios importantes en los parámetros cristalinicos determinados en DRX a pesar que la OTP indicó que si hubo un cierto grado de ordenamiento. En el trabajo reportado por *Li Kejiang y colaboradores*, se indica que los cambios estructurales en el coque son visibles por DRX solamente a temperaturas mayores a 1500°C, donde por consiguiente los tratamientos reportados en ese estudio en el intervalo 1000-1400°C no mostraron cambios relevantes con respecto al material de partida [26]. En nuestro caso, para la muestra CP-1480C, se observa que, si se detecta un ligero cambio en los parámetros cristalinicos mostrados en la tabla 10, corroborando que sería en las temperaturas



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



cercanas a los 1500°C donde se esperarían que comience a ocurrir un ordenamiento estructural macro en el coque de petróleo que pueda ser detectado mediante DRX.

Para los casos del presente estudio en los que se adicionó el Ni, se observa que efectivamente ocurrieron cambios notables en los parámetros cristalinos determinados por DRX, en comparación al caso puramente térmico, lo cual reivindica claramente el papel catalítico del Ni en el proceso de grafitización catalítica del coque de petróleo venezolano, que era el objetivo central del presente trabajo.

Verificando el efecto de los tamaños de partícula usados sobre la grafitización catalítica, se observa que la mezcla con las partículas Ni(140nm) alcanza un menor ordenamiento en comparación a la mezcla con las partículas Ni(40nm), al disminuir la altura del cristal determinado por el parámetro $L_c(002)$ y aumentar la distancia interlamina determinada por el parámetro $d(002)$, lo cual se puede atribuir a la mayor actividad de las partículas Ni(40nm), hecho corroborado independientemente en la prueba de craqueo catalítico de metano referida en el punto 6.1.5. En esencia, el fenómeno catalítico se incrementa para los tamaños de partícula menores, debido al aumento en la relación superficie/volumen, por lo cual no es de sorprender que las partículas Ni(40nm) hayan mostrado la mayor actividad para ambos procesos.

Se puede observar igualmente en la tabla 10, la discrepancia existente entre lo que indican las técnicas de OTP y DRX, esto posiblemente debido a la heterogeneidad en el ordenamiento estructural debido a la mezcla de pequeños dominios cristalinos aislados (BSUs) que no son evidenciados por la técnica de DRX y si por la OTP, como se mencionó anteriormente en el punto 6.2.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

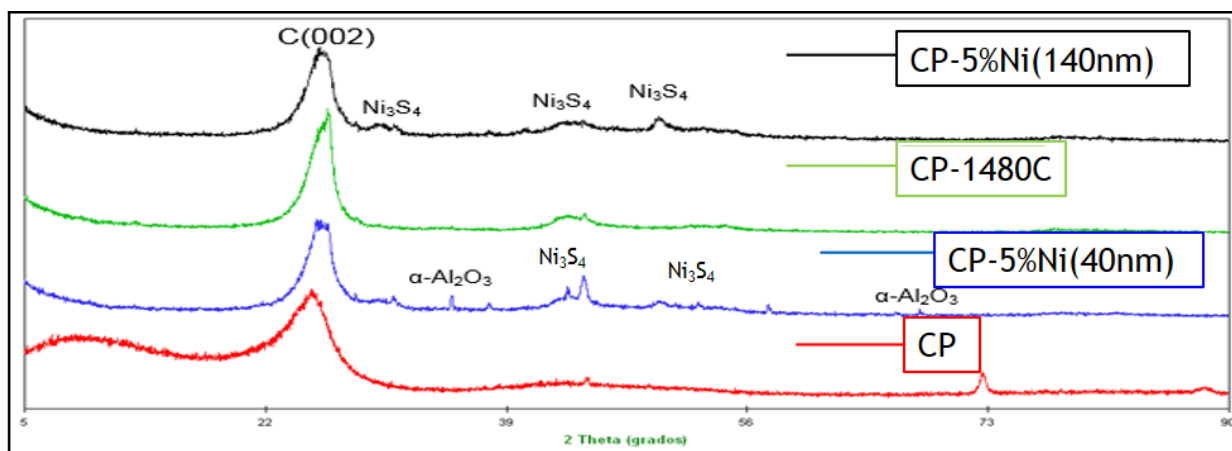


Figura 34: Patrón de DRX de las muestras de coque de petróleo en el método de mezcla mecánica I, después del proceso de grafitización



Tabla 10: Parámetros cristalinos de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánicas I: Coque-Ni(Ac)₂ luego del proceso de grafitización, comparado con los casos térmicos y combinados con las temperaturas de combustión

Muestra	Lc(002) Å	d(002) Å	La (110) Å	T0 (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)
CP	25	3,51	ND	495°C (100%)						
CP-1300C	23	3,50	ND	654 (100%)						
CP-1480C	42	3,49	ND		670 (100%)					
CP-2200C	169	3,42	195		680 (60%)		747 (29%)	780 (11%)		
CP-2500C	254	3,39	356			725 (100%)				
CP-2900C	310	3,38	444							884 (100%)
CP- 5%Ni(140nm)	38	3,46	ND			710 (98%)				840 (2%)
CP-5%Ni(40nm)	43	3,45	ND			710 (72%)				840 (28%)

En la figura 35 se muestra un ajuste realizado para el pico C(002) del patrón de DRX de la muestra CP-5%Ni(40nm), el cual se realizó para determinar el porcentaje de carbón amorfo, el cual esta denominado en la figura como la zona A, y el carbón turbostrático, el cual está denominado como la zona T. En la zona del carbón



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



turbostrático aparece igualmente el carbón grafitico cercano a los 26° en 2θ del patrón de DRX, este método de ajuste ya fue realizado en trabajos anteriores por *Li y Colaboradores* [27].

En la tabla 11 se muestra los parámetros calculados a través del ajuste del pico de C(002), donde en el caso de la muestra CP-5%Ni(40nm) se obtuvo que la zona amorfa posee una distancia interlaminar de $3,71\text{\AA}$ mientras que para la zona turbostrática se obtiene una distancia de $3,44\text{\AA}$ y la misma representa el 87% de la muestra. En el trabajo de *Wang y Colaboradores* se define un carbón turbostrático como aquel donde la distancia interlaminar está en el rango de $(3,44-3,41)\text{\AA}$ [28], donde a distancias interlaminares mayores a los $3,44\text{\AA}$ se encuentra el carbón amorfo y a distancias interlaminares menores a los $3,41\text{\AA}$ el carbón grafitico; por lo que los arreglos estructurales obtenidos para esta muestra entran entre los definidos como los comienzos de la formación de un carbón turbostrático.

Para la muestra CP-5%Ni(140nm) se presenta en la tabla 11 que la zona turbostrática es similar al caso de la muestra CP-5%Ni(40nm), pero aparece en menor proporción respecto a esta, por lo que se comprueba que las partículas más pequeñas de Ni(40nm) fueron efectivamente las más activas.

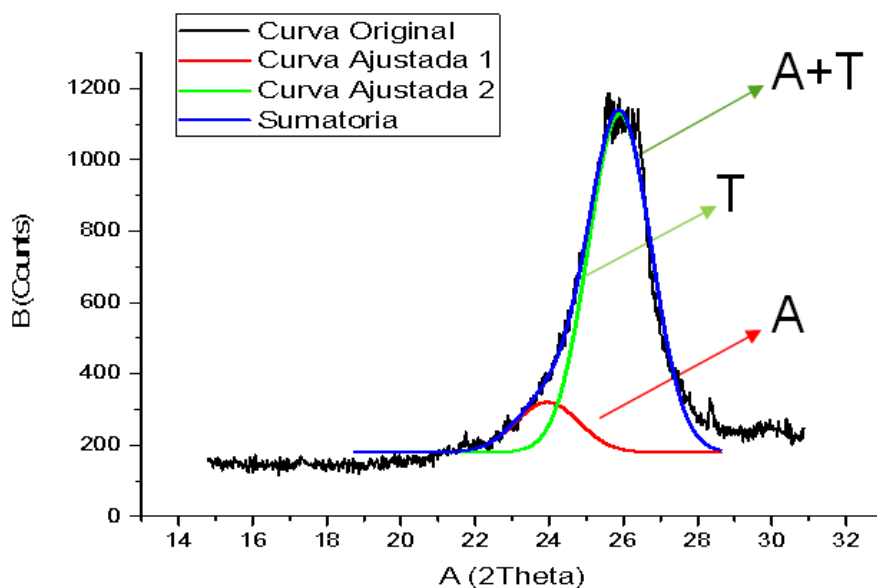


Figura 35: Ajustes del pico C(002) de la muestra CP-5%Ni(40nm), posterior al proceso de grafitización

Tabla 11: Parámetros cristalinos de los componentes ajustados del pico de C(002) de la mezclas mecánica I: Coque de petróleo-Ni(Ac)₂

Muestra	d(002) _{A+T}	Lc(002) _{A+T}	d(002) _A	Lc(002) _A	% Zona A	d(002) _T	Lc(002) _T	% Zona T
CP-5%Ni(40nm)	3,45Å	43Å	3,71Å	41Å	13	3,44Å	50Å	87
CP-5%Ni(140nm)	3,46Å	38Å	3,49Å	22Å	60	3,44Å	53Å	40

En la tabla 12 se compara el grado de ordenamiento cristalino alcanzado para las muestras tratadas térmicamente a temperaturas medias en este trabajo con respecto al mismo coque de petróleo grafitados en un estudio independiente a altas temperaturas.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



En nuestro estudio se aplicó una ligera modificación a la ecuación reportada en el trabajo de *Concheso Alejandro*, donde se define el grado de ordenamiento o grafitización como la disminución de la distancia interlaminar desde el comienzo de un carbón turbostrático (3,44 Å) hasta la de un grafito ideal la cual es de 3,354 Å [10].

En el presente trabajo el ordenamiento catalítico obtenido para la muestra de coque de petróleo puede relacionarse igualmente con la aparición de especies turbostráticas, pero se consideró más apropiado emplear como patrones de comparación a las muestras del mismo coque de petróleo grafitizado que usar como patrón una muestra comercial de grafito, tal como se reportó en el trabajo de *Concheso*. En consecuencia, la modificación sugerida en este estudio fue en base a considerar la disminución de la distancia interlaminar desde el coque base sin tratamiento térmico (3,51 Å) hasta la de cada coque grafitizado a altas temperaturas, usando el valor del espaciado interlaminar total determinado en los patrones sin ajustes matemáticos, tal como se observa en la figura 36.

$$g = \frac{(3,44 - d_{002})}{(3,44 - 3,354)} \longrightarrow g = \frac{(3,51 - d_{002})}{(3,51 - d_{002}Gs)}$$

Figura 36: fórmula del grado de ordenamiento de las muestras de coque de petróleo posterior al proceso de grafitización a 1480 °C respecto a los coques grafitizados a altas temperaturas.

Tabla 12: Grado de ordenamiento obtenido respecto a cada coque de petróleo grafitizado a altas temperaturas

Muestra	g CP-2200C	g CP-2500C	g CP-2900C
---------	------------	------------	------------



CP-1480C	0,22	0,17	0,15
CP-5%Ni(140nm)	0,56	0,42	0,38
CP-5%Ni(40nm)	0,67	0,50	0,46

6.5.2 Mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂

En la figura 37 se muestra el patrón de DRX de las muestras escogidas luego de la preselección realizada mediante OTP para el caso de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂, luego del tratamiento en RMC y antes del proceso de grafitización. Se identifica para todas las muestras la presencia mayoritaria de una fase Ni₉S₈, según lo reportado mediante el software HighScore plus de la marca PANanalytical, utilizando la base de datos del International Centre for Diffraction Data pdf+4 2015 (ficha #00-022-1193). Este es un sulfuro de Ni estable, el cual se encuentra de manera natural en un mineral denominado *Godlevskita*, el cual se reporta que se descompone en el intervalo de temperatura 436-577 °C [29].

Para la muestra CS+10%Ni(40nm) se observa además la existencia de níquel metálico, lo que corrobora que al agregar las partículas de Ni ya formadas con antelación al residuo de vacío, se inhibe la reacción con el azufre presente. Esto concuerda con lo reportado en el trabajo de *Concheso Alejandro* y por las pruebas de magnetismo realizadas con el imán.

Igualmente, se confirma la formación de fases de sulfuro de níquel al mezclar el Ni(Ac)₂ junto con el RV, debido a la formación de una atmósfera más reactiva por la descomposición simultanea de ambos materiales [10]. Se evidenció que la formación de estas fases de sulfuro de Ni resultan en la retención del azufre en la matriz del coque de petróleo incluso luego del tratamiento térmico a 1480°C, ya que al realizar el análisis de



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



azufre en estas muestras mediante el analizador elemental LECO CS600, no se evidenciaron pérdidas significativas de azufre, tal como sí ocurrió al calentar el coque sin aditivar dónde las pérdidas llegaron hasta un 40%.

Para la muestra CS-20%Ni(40nm), se observa igualmente la existencia de la fase Ni_9S_8 pero, además se detecta Ni metálico, esto debido a que en este caso el Ni se colocó deliberadamente en un exceso estequiométrico con respecto al azufre presente en el residuo de vacío. Tal como se reportó en la tabla 5, el contenido de azufre en el coque de petróleo sintético resultante luego de la descomposición del residuo de vacío en el equipo RMC es de un 5,4%, por lo que se necesitaría en teoría colocar un 10% de Ni para reaccionar con todo el azufre presente en el coque de petróleo sintético para producir la fase de *Godlevskita* encontrada (cálculo en la figura 50 en el apéndice).

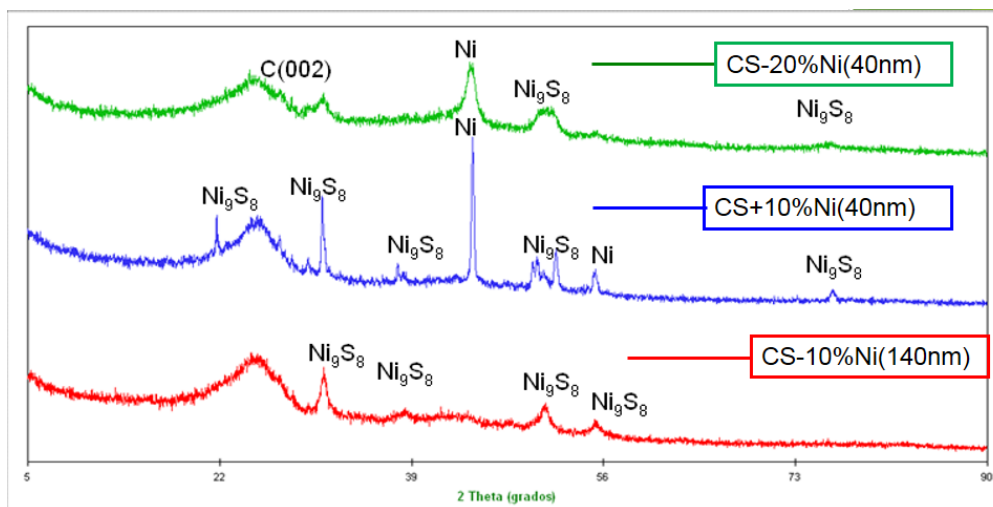


Figura 37: Patrón de DRX de las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂ antes del proceso grafitización a 1480 °C

En la figura 38 se muestran los patrones de DRX para los sistemas seleccionados de RV-Ni(Ac)₂, posterior al proceso de grafitización a temperatura media. Se puede observar como después del tratamiento térmico a 1480 °C, permanecen aún



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



fases de sulfuro de níquel, aunque con estequiometrías distintas según sea el caso. Para la muestra CS-10%Ni(140nm), la fase presente es NiS, la cual se encuentra de manera natural en un mineral denominado *millerita*; para la muestra CS+10%Ni(40nm) la fase presente es Ni_3S_2 , la cual se encuentra en el mineral denominado *heazlewoodita*; y finalmente para la muestra CS-20%Ni(40nm), la fase encontrada es Ni_3S_4 , reportada en el mineral denominado *polydymita* [30].

Según los reportes en la literatura encontrados en los trabajos de *Schmachtenberg y Colaboradores* y *Vásquez y Colaboradores*, se sugiere que las fases de sulfuro de Ni más estables a altas temperaturas son: NiS y Ni_3S_2 , en donde puede existir un estado de transición entre ambos sulfuros [30,31].

En resumen, se encontró que la fase de sulfuro de níquel presente en los coques de petróleo luego de la descomposición del precursor $\text{Ni}(\text{AC})_2$ junto con el RV a 500 °C en el equipo de RMC es Ni_9S_8 , el cual es en teoría estable hasta los 577 °C. Se presume que esta fase se debe descomponer a lo largo del proceso de grafitización llevado a cabo a 1480 °C posiblemente para formar en un principio el Ni metálico activo que actuaría en el ordenamiento parcial del coque de petróleo, pero a lo largo del proceso este Ni metálico eventualmente reacciona con el azufre presente en el coque transformándose en las especies más estables a altas temperaturas. Se presume, en base a lo reportado en la literatura, que solamente las especies de Ni metálico serían activas en la grafitización por su alta movilidad, y que por lo tanto las reacciones de sulfuración con el S presente en el coque de petróleo estarían entorpeciendo el proceso de grafitización catalítica. En este sentido, se desconocen las causas de las variaciones en los tipos de sulfuro de Ni (NiS o Ni_3S_2) presentes luego del proceso de grafitización a 1480°C.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

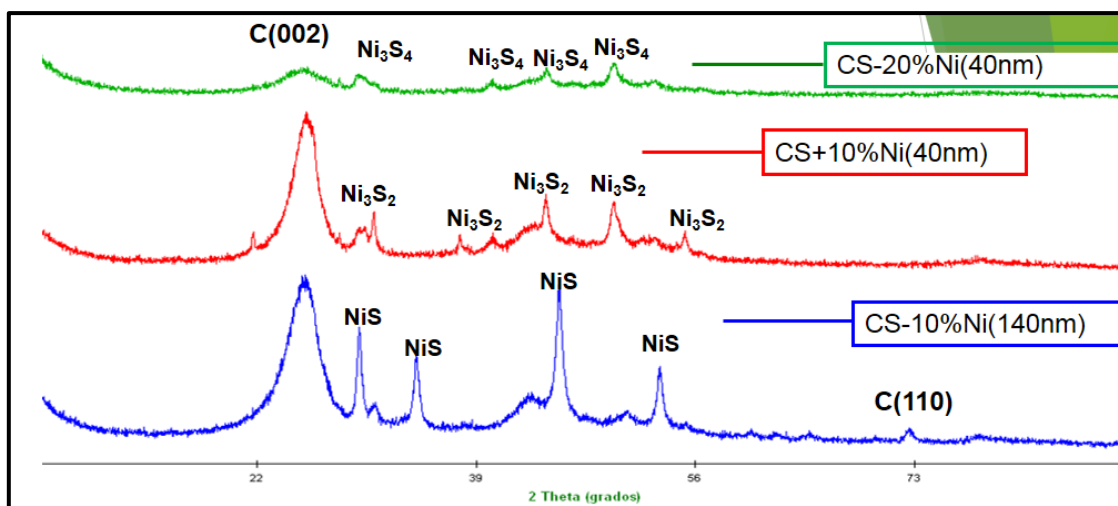


Figura 38: Patrón de DRX de las muestras formadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂, después del proceso de grafitización a 1480 °C

En la tabla 13 se muestra los parámetros cristalinicos calculados para las muestras realizadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂, donde se puede observar que la muestra que presenta mayor orden es CS+10%Ni(40nm), la cual fue a la que se añadió las partículas de Ni directamente al RV. Se presume que la mayor actividad catalítica se debió a que al agregar directamente el Ni en estado metálico se consiguió limitar en parte la formación prematura de la fase de sulfuro de níquel, dando oportunidad a las partículas metálicas para actuar mayor tiempo en el ordenamiento del coque de petróleo, antes de la eventual desactivación con el S presente en el coque de petróleo.

Cabe destacar que la muestra CS+10%Ni(40nm) preparada por adición del Ni(Ac)₂ al residuo de vacío presenta un ordenamiento cristalino muy similar a la serie de muestras realizadas por el método de mezcla mecánica I, donde el Ni(Ac)₂ es mezclado con el coque de petróleo de planta. En este sentido, las muestras mezcla mecánica I

La heterogeneidad en los materiales carbonosos visible mediante OTP con temperaturas de combustión altos indicaría en principio un aumento en el número de unidades básicas estructurales aisladas y distribuidas de manera aleatoria en la matriz del coque, que no serían evidentes en los estudios de DRX que detectan en cambio ordenamiento estructural de mayor alcance.

Muestra	Lc(002) Å	d(002) Å	La (110) Å	T0 (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)
---------	--------------	-------------	------------------	---------	---------	---------	------------	------------	------------	---------



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



CP	25	3,51	N/A	495°C (100%)						
CP-1480C	42	3,49	N/A		670 (100%)					
CP-2200C	169	3,42	195		680 (60%)		747 (29%)	780 (11%)		
CP-2500C	254	3,39	356			725 (100%)				
CP-2900C	310	3,38	444							884 (100%)
CS+10%Ni(40nm)	43	3,46	N/A			730 (100%)				
CS-10%Ni(140nm)	29	3,49	N/A				744 (70%)		805 (30%)	
CS-20%Ni(40nm)	21	3,50	N/A			714 (35%)		779 (44%)	821 (21%)	

En la tabla 14 se muestra los parámetros cristalinos al realizar los ajustes a los picos C(002) y en la tabla 15 el grado de ordenamiento calculado para las mezclas obtenidas por el método RV-Ni(Ac)₂. Se puede observar que en la serie de muestras al 10% de Ni, la muestra CS+10%Ni(40nm) mostró el mayor orden y el mayor porcentaje de carbón cuasi-ordenado, con una distancia interlamina de 3,45Å en un 46%. Aunque esta muestra fue la que presentó el mayor orden en este método de mezcla y sus parámetros cristalinos totales son similares a los de la muestra CP-5%Ni(40nm), se puede observar que ningún componente, al realizar el ajuste en el pico de C(002) en este método de mezcla, llega a alcanzar las distancias interlaminares de un carbón turbostrático, por lo que se presume que todas las componentes calculadas en los



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



casos de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂ representan distintos tipos de carbones amorfos con grados variados de ordenamiento. Esto se atribuye a la reacción colateral de las partículas de Ni con el azufre contenido en el coque, la cual entorpece el proceso de grafitización catalítica y son más fuertes para este tipo de mezclado debido al mayor contacto entre los materiales al realizar la descomposición en el equipo de RMC.

Tabla 14: parámetros cristalinos de los componentes ajustados del pico C(002) de las muestras formadas por el método de mezcla mecánica II: RV-Ni(Ac)₂

Muestra	d(002) _{A+T}	Lc(002) _{A+T}	d(002) _A	Lc(002) _A	% Zona A	d(002) _T	Lc(002) _T	% Zona T
CS+10%Ni(40nm)	3,46Å	43Å	3,51Å	15Å	54	3,45Å	45Å	46
CS-10%Ni(140nm)	3,49Å	29Å	3,54Å	15Å	58	3,47Å	37Å	42
CS-20%Ni(40nm)	3,50Å	21Å	3,49Å	13Å	73	3,48Å	32Å	27

Tabla 15: grado de ordenamiento de los coques de petróleo aditivados con las partículas de Ni por el método de mezcla mecánica II

Muestra	g CP-2200C	g CP-2500C	g CP-2900C
CS+10%Ni(40nm)	0,56	0,42	0,38
CS-10%Ni(140nm)	0,22	0,17	0,15



CS-20%Ni(40nm)	0,11	0,08	0,07
----------------	------	------	------

6.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)

Los análisis por OTP permitieron comprobar de manera rápida los avances en el deseado proceso de grafitización de un coque de petróleo venezolano, impulsado por la adición sistemática de Ni, y constituyeron un elemento de validez práctica para confirmar de manera preliminar la existencia de efectos catalíticos a lo largo del proceso de calentamiento de las mezclas Ni-coque de petróleo hasta 1480 °C. Posteriormente, las diferentes muestras fueron estudiadas mediante la técnica de DRX, lo cual permitió verificar con información cristalográfica que el efecto catalítico fue más pronunciado cuando el tamaño nominal de las partículas de Ni formadas era de unos 40 nm.

Luego de confirmado el efecto deseado, algunos sistemas fueron seleccionados para un análisis más profundo mediante METAR, con el propósito de comprender el proceso desde el punto de vista estructural, para tratar de verificar tanto el ordenamiento catalítico de la matriz carbonosa como la forma en que las fases de Ni quedaban distribuidas luego del proceso.

6.6.1 METAR de la muestra CP-1480C

Para evaluar los efectos no-catalíticos en la muestra de coque de petróleo sin aditivar y sometida al tratamiento de 1480 °C, la misma fue evaluada mediante METAR,



y los resultados se presentan en la figura 39. Las microfotografías correspondientes muestran, en general, un pobre ordenamiento de la matriz carbonosa. En el panel izquierdo de la figura 39 se observan regiones sumamente dispersas dónde es apenas visible la presencia de dominios dónde unas pocas capas de carbono se han formado de manera aislada. En el panel de la derecha se detecta otra sección de la misma muestra en dónde la agrupación de las láminas de carbono tiende a mostrar un aspecto semi-circular. Estos resultados están en línea con el hecho de que a esta temperatura no se espera obtener un grado apreciable de ordenamiento cristalino en el coque de petróleo.

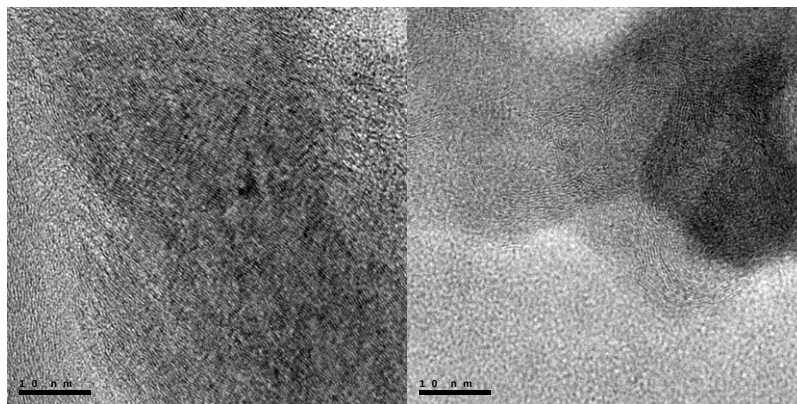


Figura 39: Micrografía del coque de petróleo en ausencia de las partículas de Ni, sometido a 1480 °C

6.6.2 META

En las figuras 40 y 41 se muestran las microfotografías de la muestra CP-5%Ni(40nm), donde se puede corroborar la heterogeneidad del ordenamiento en la muestra anteriormente evidenciado a través de las técnicas de OTP y DRX. Se observan las zonas turbostráticas y amorfas apreciadas en los ajustes realizados en el pico de C(002) en los resultados de DRX. Adicionalmente, se pudo apreciar una zona grafitica resaltada en la figura 42, la cual se caracteriza por una distancia interlaminar de 3,384Å y la cual no se evidenció explícitamente en los ajustes del pico de C(002) en



DRX. Esta nueva zona grafítica podría estar relacionada con el pico a mayor temperatura encontrado en la OTP correspondiente, que presumiblemente no sería detectada por DRX por estar en menor proporción y estar solapado por las especies turbostráticas.

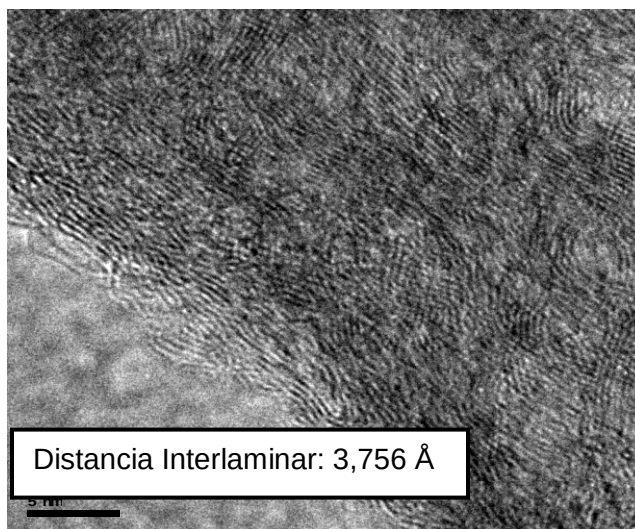


Figura 40: Micrografía de transmisión de una zona amorfa de la muestra CP-5%Ni(40nm)



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

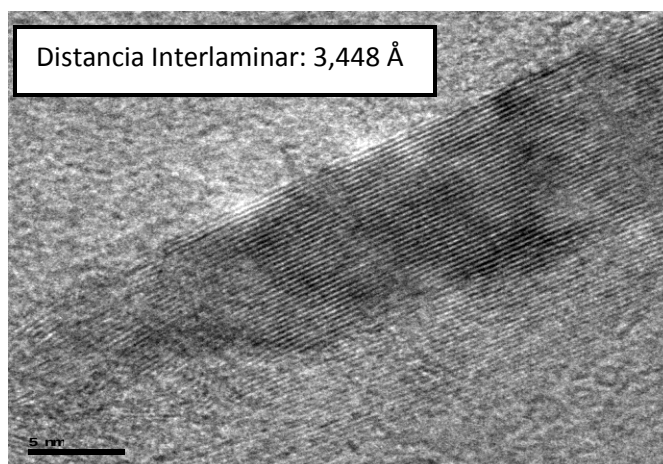


Figura 41: Micrografía de transmisión de una zona turbostrática, donde se observa el recorrido de la partícula de Ni en la muestra CP-5%Ni(40nm)

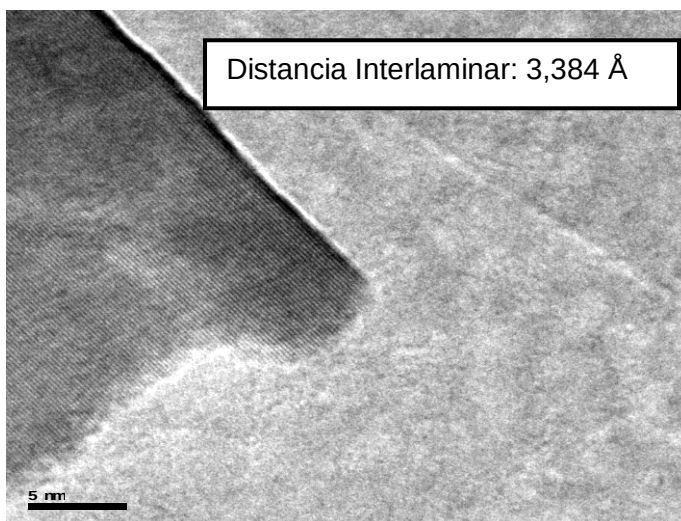


Figura 42: Micrografía de transmisión de una zona gráfica de la muestra CP-5%Ni(40nm)



6.6.3 METAR de la mezcla CS-10%Ni(140nm)

En la figura 43 se muestra la micrografía de la muestra CS-10%Ni(140nm), donde se representa la zona más “ordenada” encontrada por esta técnica en este material. Como se observa, la distancia interlamínar es de $3,515\text{\AA}$, la cual representa un carbono amorfo según la clasificación mostrada en el trabajo de *Wang y Colaboradores* [28]. Con un número de láminas promedio de seis, las zonas más frecuentes encontradas en esta muestra representan carbonos amorfos con un mayor grado de desorden.

En consecuencia, la zona más ordenada mostrada en la figura 43 debe representar las unidades básicas estructurales, las cuales posiblemente se formaron durante la corta actividad de las partículas metálicas de Ni antes de reaccionar con el azufre presente en el coque. Como se mencionó en el punto 6.5.1, el aumento de estas unidades representa dominios cristalinos cortos como se muestra en la figura, las cuales no representan un ordenamiento detectable mediante la técnica de DRX, pero si son detectadas por la OTP, causando el aumento en la temperatura de combustión del material.

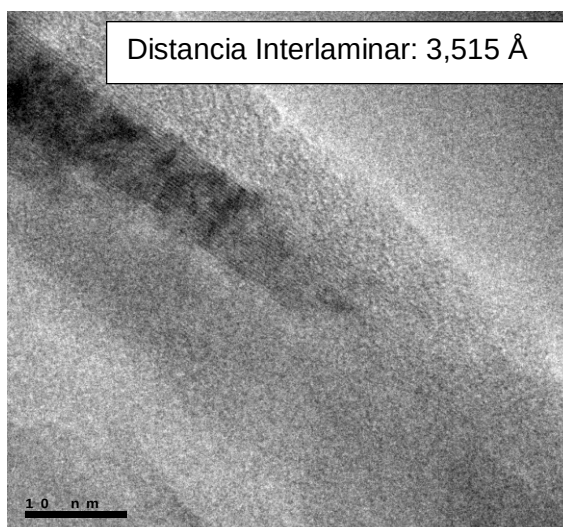


Figura 43: Micrografía de transmisión de la zona más ordenada encontrada en la muestra CS-10%Ni(140nm)

6.6.4 METAR de la mezcla CS+10%Ni(40nm)

En la figura 44 se muestra la micrografía de la fase de Ni, con un contraste mas oscuro que el carbono circundante. Según lo reportado por DRX, se trataría de la especie Ni_3S_2 , rodeada por capas de carbono con diversos grados de ordenamiento.

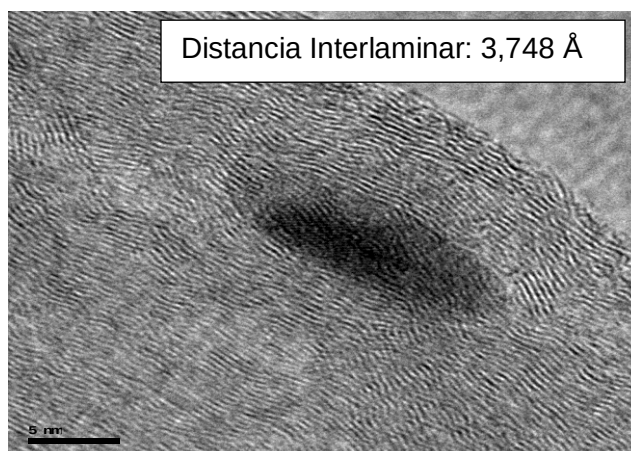


Figura 44: Micrografía de transmisión de la fase de Ni rodeada por especies de carbonos amorfos en la muestra CS+10%Ni(40nm)

En la figura 45 se muestra un camino dejado presumiblemente por las partículas de Ni, donde se encuentra una especie de carbono con mayor ordenamiento.

En comparación con la mezcla de CS-10%Ni(140nm), en esta muestra se evidencia un mayor número de láminas cuasi-ordenadas, en concordancia con lo reportado por DRX y con la presencia de una señal homogénea en el correspondiente OTP, lo que sugiere que la formación de las diversas fases de sulfuro de níquel entorpecen el ordenamiento catalítico del coque de petróleo, donde en esta muestra en particular el haber agregado las partículas de Ni ya formadas disminuyen la reactividad con el azufre, por lo que pueden actuar durante más tiempo en el proceso de grafitización antes de su pasivación por sulfuración.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

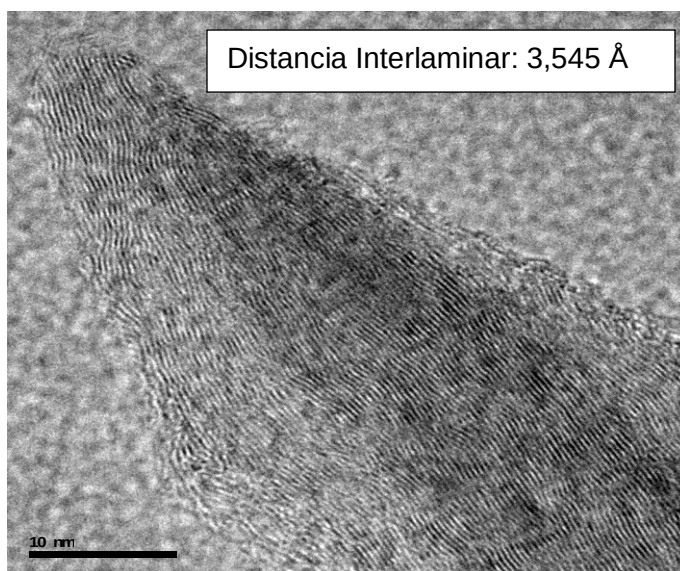


Figura 45: Micrografía de transmisión de una especie de carbono mas ordenado en la muestra CS-10%Ni(40nm)

En general, de todas las formulaciones preparadas en el presente trabajo para permitir y controlar la adición de Ni al coque de petróleo, la que mostró la mayor efectividad en el ordenamiento catalítico a 1480 °C fue la denominada CP-5%Ni(40nm). En esta muestra, la adición de Ni se realizó mediante una mezcla mecánica sólido-sólido entre el precursor $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ y el coque de petróleo, y se encontró que un tenor de Ni de 5% era suficiente para conseguir el ordenamiento catalítico buscado, ya que a valores más altos de Ni no se detectaron cambios presuntamente por sinterización de la fase activa. Se cree que este tipo de preparación maximiza la transformación de la sal precursora en partículas de Ni metálico, conjuntamente con especies de Ni_3C cuya participación en el proceso catalítico se descarta debido a su carácter metaestable. Con un tamaño nominal estimado en alrededor de los 40 nm, las partículas metálicas de Ni no reaccionan cuantitativamente a 500°C con el S presente en el coque de petróleo, dejando a las mismas por más tiempo con libertad de actuar catalíticamente sobre la



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



matriz de carbono del coque de petróleo, mientras se mantienen presumiblemente en un estado cuasi-líquido de alta movilidad. Debido a que todos los casos al final del proceso de grafitización catalítica a 1480 °C el Ni añadido termina transformándose en fases Ni_3Si , se presume que la eventual sulfuración de la fase activa es inevitable, lo que ocurriría en detrimento de la actividad catalítica.

En el trabajo de *Liu y colaboradores*, se acomete la grafitización de un carbón activado, clasificado inicialmente como un carbón no-grafitizable, empleando partículas de Ni metálico, lo que termina generando nanoestructuras grafiticas bidimensionales a lo largo del carbón activado a medida que el Ni deja tras de sí el camino andado. Esta situación termina creando una red de conductividad en el carbón activado, que sin conseguir la grafitización total produce un material novedoso [32]. De la misma manera, los materiales creados en el presente estudio mediante la grafitización catalizada por Ni del coque de petróleo generan estructuras similares, para las cuales habría que investigar aplicaciones potenciales en el campo de la fabricación de electrodos y nuevos materiales base carbón dónde se requiera una mejorada conductividad térmica-eléctrica.



7. Conclusiones

- El proceso de grafitización de un coque de petróleo venezolano por tratamiento térmico se completa efectivamente a altas temperaturas (2900°C), y en el presente trabajo se demuestra que por la acción catalítica del Ni es posible alcanzar un ordenamiento pre-grafítico a temperaturas considerablemente mas bajas de alrededor de los 1500°C, con lo cual se podría alcanzar condiciones menos demandantes para la grafitización en una eventual aplicación comercial.
- La técnica de Oxidación a Temperatura Programada (OTP), empleada frecuentemente en la literatura para comparar el ordenamiento estructural de materiales carbonosos de diferente origen, demostró en el presente estudio responde en principio a dominios cristalinos de corto alcance, dando como resultado que los perfiles de OTP no se correlacionen necesariamente con los ordenamientos cristalinos determinados por DRX, dado que esta última técnica mide dominios cristalinos de más largo alcance.
- El tamaño de partículas metálicas de Ni sintetizadas por la descomposición de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ puede ser controlado convenientemente mediante la escogencia de la cantidad apropiada de sal precursora tratada en condiciones reproducibles en un analizador termogravimétrico. Se encontró una relación inversa entre la cantidad inicial de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ y el tamaño promedio final de las partículas metálicas. A mayores cantidades de sal precursora, presuntamente por la actuación de limitaciones difusionales, fue posible obtener como resultado partículas de hasta 40 nm, que mostraron una alta actividad catalítica.
- Para la adición del Ni, se emplearon diversos métodos de preparación, en los cuales se asumió que el comportamiento de la sal precursora seguiría la misma tendencia encontrada en los estudios en la termobalanza, en lo que respecta a la



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



proporcionalidad inversa entre cantidad de sal y tamaño final de las partículas. Claramente se encontraron efectos debidos a reacciones adicionales del Ni con el coque de petróleo y el residuo de vacío, pero se asume que ello no afectó esencialmente la tendencia con relación a los tamaños de partícula.

- El azufre contenido en el coque de petróleo o en el residual de vacío posee un efecto determinante en la actividad catalítica del Ni añadido, toda vez que se detectó la formación de múltiples especies de sulfuros de Ni (Ni_xS_y) durante el proceso de adición del metal y luego de concluida la grafitización a 1480°C . Se presume que esta sulfuración perjudica el papel catalítico del Ni añadido hacia la perseguida grafitización catalítica, en buena parte reduciendo la movilidad en condiciones de reacción de la fase metálica más activa.
- El método más efectivo para dosificar el Ni en la matriz carbonosa y alcanzar una mejor grafitización catalítica, fue cuando se mezclaron directamente en fase sólida la sal precursora con el coque de petróleo, debido a que se obtienen directamente las partículas metálicas activas y se inhibe por más tiempo la reacción directa de las mismas con el S contenido en el coque de petróleo. La cantidad de Ni añadido debe mantenerse en valores menores de un 5%, ya que a valores más altos se dificulta la grafitización presuntamente por la sinterización de la fase activa.



8. Recomendaciones

- Debido a que todas las experiencias de descomposición de la sal precursora de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ o en sus mezclas con coque de petróleo y residuo de vacío se realizaron en condiciones dinámicas, se sugiere verificar si en condiciones de presión autógena se obtendrían mejores resultados, ya que se lograría maximizar la ocurrencia de los fenómenos difusionales, dónde los gases generados facilitarían tanto la reducción a Ni metálico como eventualmente una mejor inclusión de las partículas formadas en la matriz carbonosa.
- Considerar maneras de desulfurar total o parcialmente el coque de petróleo para así evitar o disminuir la formación de las fases de sulfuro de níquel que entorpezcan el proceso de grafitización catalítica con níquel.
- Evaluar el efecto del aumento en el tiempo de reacción a 1480°C , del empleo de temperaturas más altas o combinaciones entre estos parámetros, para verificar mejoras en el proceso de grafitización catalítica.
- Complementar el estudio de caracterización de los materiales carbonosos con espectroscopia Raman, para comprender en mayor profundidad el grado de orientación de las unidades básicas estructurales.
- Evaluar posibles aplicaciones de los materiales pre-grafitizados obtenidos catalíticamente en el presente estudio, para determinar si la presencia de los dominios ordenados de corto alcance puede tener utilidad en otros campos científicos y tecnológicos



9. Referencias Bibliográfica

- [1] Cowie, A. 2012, *Why graphite is the high tech commodity of the future*. Available: <http://www.moneymorning.com.au/20120427/why-graphite-is-the-tech-commodity-of-the-future.html> [2015, 28 de septiembre].
- [2] Tascón, J. 2007, "Materiales de carbono: estructuras y formas", *Óptica pura y aplicada*, pp. 149-159.
- [3] Vásquez, M. 2012, *Materiales carbonosos derivados del PBO*, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- [4] Òya, A. & Òtani, S. 1978, "Catalytic graphitization of carbons by various metals", *Carbon*, vol. 17, no. 2, pp. 131-137.
- [5] Barberli, E. 1996, *El pozo ilustrado*, PDVSA.
- [6] Kraus, R. 1997, *Proceso del Refino de Petróleo* Enciclopedia de la salud y seguridad en el trabajo, pp. 78.7-78.10.
- [7] Handwerk, J. & Gary, G. 2003, *Refino del petróleo: Tecnología y Economía* Reverté S.A, pp. 57-62.
- [8] Velazco, L. 1984, *Coquificación de crudos venezolanos. Estudios del coque*, PDVSA-INTEVEP, Los Teques, Venezuela.
- [9] Aguilera, L. 2012, *Evaluación de la reactividad de coque de petróleo venezolano por medio de la técnica de oxidación a temperatura programada*, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



- [10] Concheso, A. 2006, *Nuevos ánodos de carbono para baterías de ión-litio a partir de derivados del carbón y del petróleo*, Tesis doctoral, Universidad de Oviedo.
- [11] Franklin, R. 1952, "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons", *Communicated by J.T Randall, F.R.S.*, pp. 197.
- [12] Rouzaud, J. & Oberlin, A. 1989, "Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons", *Carbon*, vol. 27, pp. 517-529.
- [13] Suarez, L. 2002, *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, pp. 1-8.
- [14] Austin, A. & Hedden, W. 1954, "Graphitization processes in cokes and carbon blacks", *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 46, pp. 1520-1524.
- [15] Anton, R. 2008, "On the reaction kinetics of Ni with amorphous carbon", *Carbon*, vol. 46, no. 4, pp. 656-662.
- [16] De Jesús, J., Quevedo, A., Gonzalez, I. & Puerta, T. 2004, "Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques", *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 228, pp. 283-291.
- [17] D'Elia, L., Cañizales, E., Delgado, B. & Kubota, M. 2015, "An assesment on the morphological and ultrastructure changes boosted during graphitization of venezuelan delayed petcoke.", *XIII CIASEM*, pp. 20.
- [18] Weitzenböck, J. 2012, "Testing and Characterisation" in *Adhesives in marine engineering* Woodhead Publishing, Philadelphia, pp. 127-128.
- [19] Murzin, D. 2013, "Toolbox in Catalysis" in *Engineering Catalysis* De Gruyter, Finland, pp. 59-65.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



- [20] Skoog, D. 2007, "Caracterización de superficies por espectroscopía y microscopía" in *Principios de análisis instrumental*, 6th edn, CENGAGE Learning, pp. 608-613.
- [21] González, I., De Jesús, J. & Urbina, C. 2012, "Comparación de reactividad entre diferentes nanopartículas de Ni en la reacción de craqueo catalítico de metano", *Catálisis*, vol. 1, pp. 70-78.
- [22] González, D., Altin, O., Eser, S. & Garcia, A. 2007, "Temperature-programmed oxidation studies of carbon materials prepared from anthracites by high temperature treatment", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 101, pp. 137-141.
- [23] De Jesús, J., Silva, A., Urdaneta, C., Valera, M., Aguilera, L. & D'Elia, L. 2013, "Microactividad de coques retardados obtenidos del mejoramiento de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinioco "Hugo Chavez"", *Visión Tecnológica*, vol. 15, pp. 65-70.
- [24] Xiao, J., Zhong, Q., Li, F., Huang, J. & Zhang, Y. 2015, "Modeling the change of green coke to calcined coke by using Qingdao high-sulfur petroleum coke", *Energy and Fuels*, pp. 1-27.
- [25] He, L. 2010, "Hexagonal close-packed Nickel or Ni_3C ?", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. 1991-1993.
- [26] Li, K., Khanna, R., Zhang, J., Liu, Z., Sahajwalla, V. & Yang, T. 2014, "The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace", *Fuel*, vol. 133, pp. 194-215.
- [27] Li, C., Liu, X., Zhou, Z., Dai, Z., Yang, J., Wang & F 2016, "Effect of heat treatment on structure and gasification reactivity of petroleum coke", *Int J Coal Sci Technol*, vol. 3, pp. 53-61.



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni



- [28] Wang, J., Morishita, K. & Takarada, T. 2001, "High-Temperature Interactions between coal char and mixture of calcium oxide, quartz and kaolinite", *Energy and Fuels*, vol. 15, pp. 1145-1152.
- [29] Kerestedjian, T., Gervilla, F., Gonzalez, J. & Proenza, J. 2007, "Godlevskite Ni_9S_8 from Dobromirski, Central Rhodopes, Bulgaria: First report for the country and genetic implications", *Geochemistry; Mineralogy and Petrology*, vol. 45, pp. 19-28.
- [30] Schmachtenberg, V., Tontini, G., Koch, J., Semione, G. & Drago, V. 2015, "Low temperature solventless syntheses of nanocrystalline nickel sulfides with different sulfur sources", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 87, pp. 253-258.
- [31] Vásquez, A., Fuentes, S. & Pedraza, F. 1991, "Caracterización de la morfología y estructura del sulfuro de níquel", *Revista mexicana de física*, vol. 37, pp. 467-476.
- [32] Liu, Y.; Liu, Q.; Gu, J.; Kang, D.; Zhou, F.; Zhang, W.; Wu, Y.; Zhang, D. 2013, "Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization". *Carbon*, Vol. 64, pp. 132-140.
- [33] Chemistry International Union of Pure and Applied 1995, "Recommended terminology for the description of carbon as a solid", *Pure & Applied Chem*, vol. 67, no. 3.
- [34] Li, Z., Lu, C., Xia, Z., Zhou, Y. & Luo, Z. 2007, "X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon", *Carbon*, vol. 45, no. 8, pp. 1686-1695.



10. Glosario

10.1 Carbón Amorfo: Material carbonoso sin orden cristalino de largo alcance, puede existir orden a corto alcance, pero con desviaciones en las distancias interatómicas y/o ángulos interlazados con respecto a la red del grafito, así como a la del diamante.

10.2 Carbones Negros: Es un material de carbono coloidal fabricados industrialmente, por descomposición térmica, incluyendo detonación, o por la combustión incompleta de compuesto de carbono-hidrogeno con un contenido mínimo de alquitranes, tienen una morfología bien definida en forma de esferas y de sus agregados fusionados con tamaños inferiores a 1000 nm.

10.3 Material de Carbono: Es un sólido con alto contenido del elemento carbono estructuralmente en un estado no grafitico.

10.4 Carbonización: Es un proceso por el cual los residuos sólidos con alto contenido del elemento carbono se forman a partir de material orgánico, por lo general por pirólisis en una atmósfera inerte.

Al igual que con todas las reacciones pirolíticas, la carbonización es un proceso complejo en el que muchas reacciones tienen lugar al mismo tiempo como deshidrogenación, la condensación, la transferencia de hidrógeno y de isomerización. La temperatura de pirólisis final aplicada controla el grado de carbonización y el contenido residual de elementos extraños.

10.5 Coque: Es un sólido con alto contenido en elemento carbono y estructuralmente en el estado no grafitico. Es producido por la pirólisis de material orgánico que ha pasado, al menos en parte, a través de un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. El coque puede contener materia mineral.



Como algunas partes, por lo menos, han pasado en el proceso de carbonización a través de un estado líquido o líquido-cristalino, el carbono no grafitico resultante es de la variedad grafitizable. Desde un punto de vista estructural, el término coque caracteriza el estado de carbón grafitizable antes del comienzo de grafitización.

10.6 Carbón Coloidal: Es un carbono particulado con tamaños de partícula inferiores a 1000 nm, en al menos una dimensión. Existe carbono coloidal en varias formas morfológicamente distintas, como en los carbones negros.

10.7 Grafeno: Es una sola capa de carbono de la estructura de grafito, describiendo su naturaleza por analogía a un hidrocarburo aromático policíclico de tamaño cuasi infinito [33].

10.8 Carbón Turbostrático: Son materiales carbonosos compuestos por un elevado número de partículas con estructura a base de planos de grafito idénticos pero rotados aleatoriamente entre sí respecto al eje normal. El carbón turboestrático es generalmente considerada como una variante del grafito, ya que tanto el grafito y carbón turbostrático se apilan por capas de grafeno con un espaciado regular, pero diferente grado de apilamiento. El grafito es una estructura de apilamiento AB ordenado; en el carbón turbostrático, las capas de grafeno puede rotar aleatoriamente entre sí y girar alrededor del eje normal de capas de grafeno [3,34].



11. Apéndice

Tabla 16: Calibración del QMS mediante combustión de grafito aldrich

Muestra	Masa de grafito (mg)	Masa de O ₂ (mg)	Área de O ₂	Masa de CO ₂ (mg)	Área de CO ₂
Grafito	2,268	6,0480	0,00003391	8,3160	0,00003483
	4,286	11,4293	0,00006739	15,7153	0,00007447

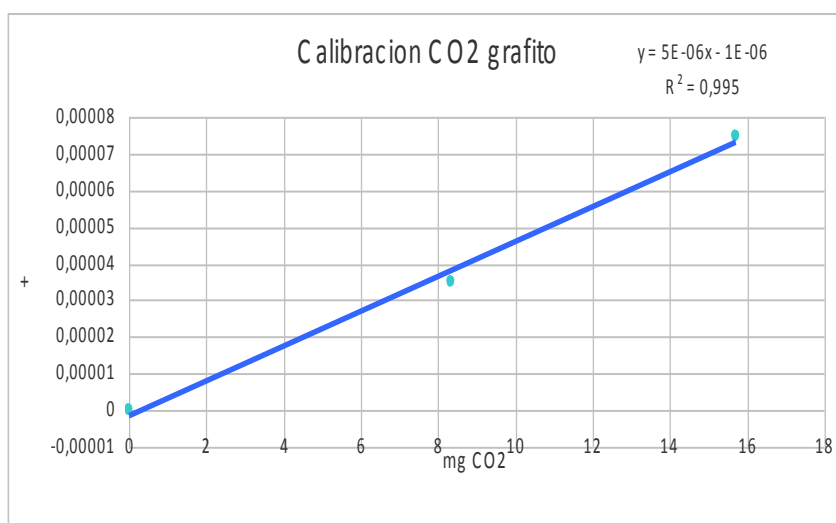


Figura 46: Curva de calibración del CO2 mediante combustión de grafito aldrich



$$\%C \text{ en las partículas de Ni} = \frac{\text{área } CO_2 + 1.10^{-6}}{5.10^{-6}} \cdot \frac{1}{44g/mol} \cdot \frac{12g}{mol} \cdot \frac{100}{g \text{ Ni}}$$

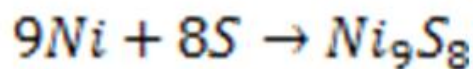
Figura 47: fórmula para calcular el %C en las partículas de Ni

$$d(002) = \frac{\lambda(Cu)}{2\text{sen}\theta} = \frac{1,5406\text{\AA}}{2\text{sen}(0,2213)} = 3,51\text{\AA}$$

Figura 48: Ejemplo de cálculo para el espaciado interlaminar del coque base mediante la ley de Bragg

$$L_c(002) = \frac{K \cdot \lambda(Cu)}{B2\theta \cdot \cos\theta} = \frac{0,9 \cdot 1,5406\text{\AA}}{0,05652 \cdot \cos(0,2213)} = 25,14\text{\AA}$$

Figura 49: Ejemplo de cálculo para la determinación del largo del cristal mediante la ecuación de Scherrer del coque base



$$\text{mol S en el coque} = \frac{m_{\text{Coque}} \cdot 5,4}{100} \cdot \frac{1}{32\text{g/mol}} = \frac{0,25\text{g} \cdot 5,4}{100} \cdot \frac{1}{32\text{g/mol}} = 4,22 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Mol de Ni necesarios para reaccionar} = \frac{\text{mol S} \cdot 9}{8} = \frac{4,22 \cdot 10^{-4} \cdot 9}{8} = 4,7475 \cdot 10^{-4}$$

$$\% \frac{p}{p} \text{ de Ni teóricos} = \text{mol Ni} \cdot P.A. \text{ Ni} \cdot \frac{1}{g \text{ Coque} + g \text{ Ni}} \cdot 100 = 4,7475 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{58,69\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{0,25 + 0,0278} \cdot 100 = 10\%$$

Figura 50: Cálculo estequiométrico de la reacción del Ni con S presente en el coque de petróleo



12. Anexos

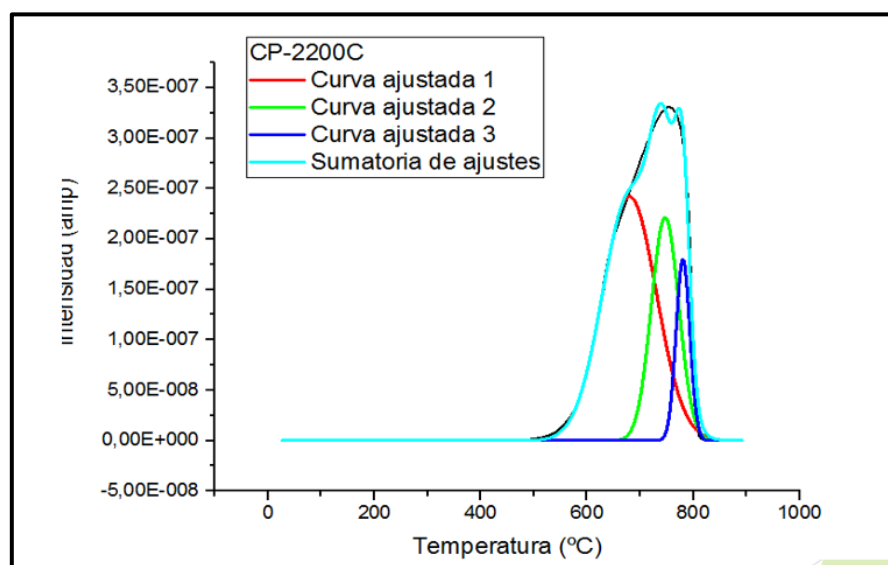


Figura 51: Ajuste del perfil de CO_2 de la muestra CP-2200C



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

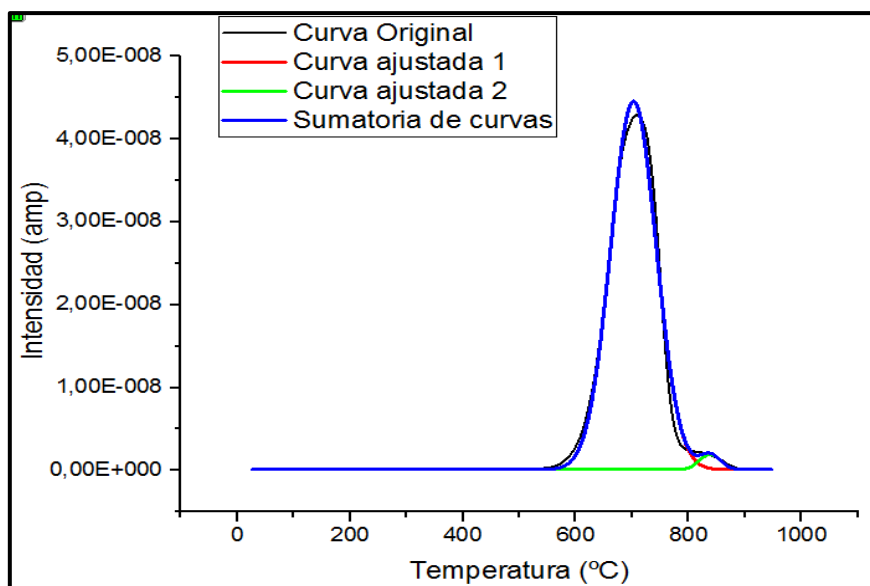


Figura 52: Ajuste del perfil de CO_2 de la muestra CP-5%Ni(140nm)



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

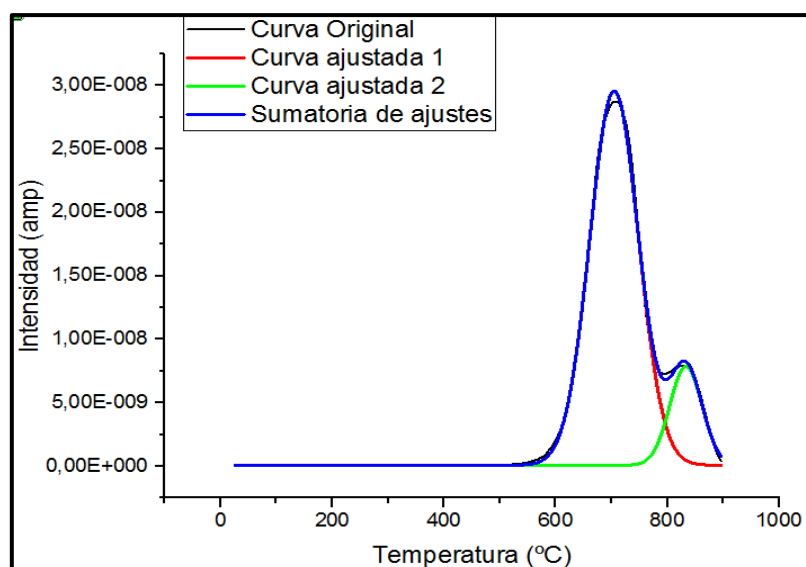


Figura 53: Ajuste del perfil de CO_2 de la muestra CP-5%Ni(70nm)

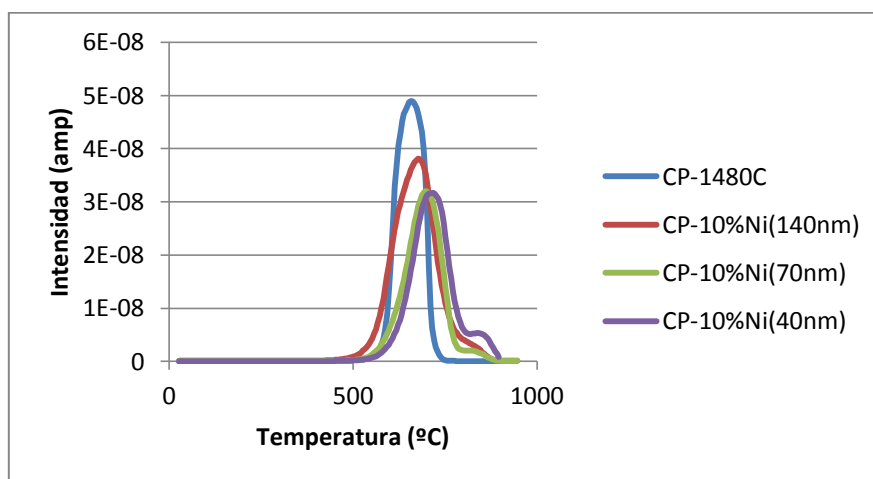


Figura 54: Perfil de CO_2 de las muestras de coque con 10% de las partículas de Ni en el método de mezcla mecánica I



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

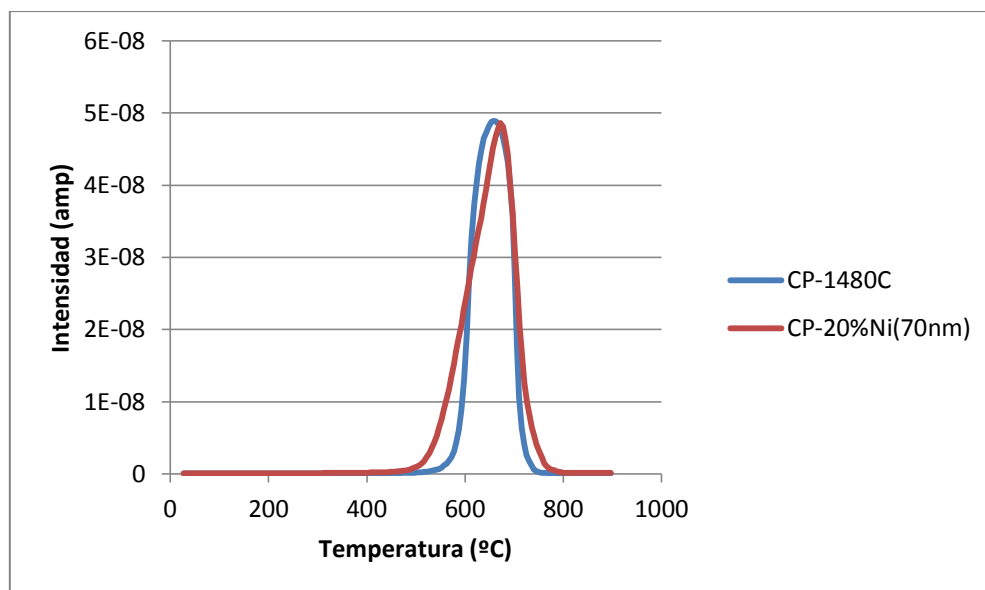


Figura 55: Perfil de CO₂ de la muestra CP-20%Ni(70nm)

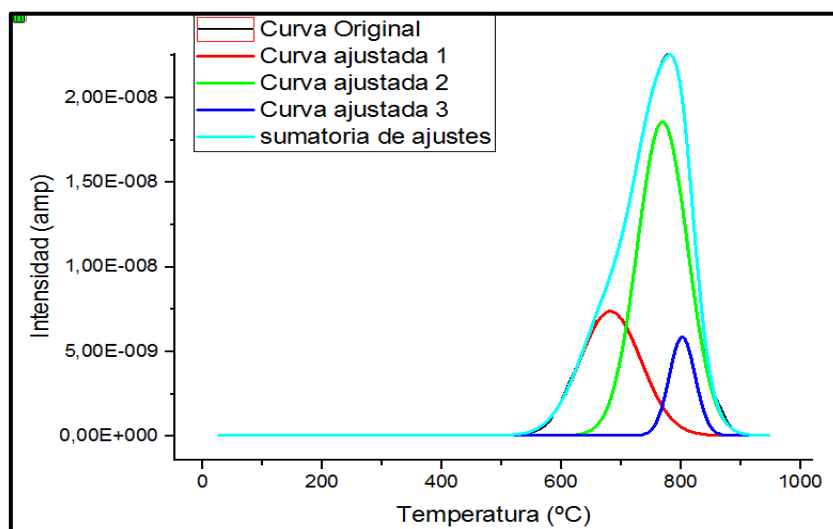


Figura 56: Ajuste del perfil de CO₂ de la muestra CS-20%NiC(70nm)



Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando Ni

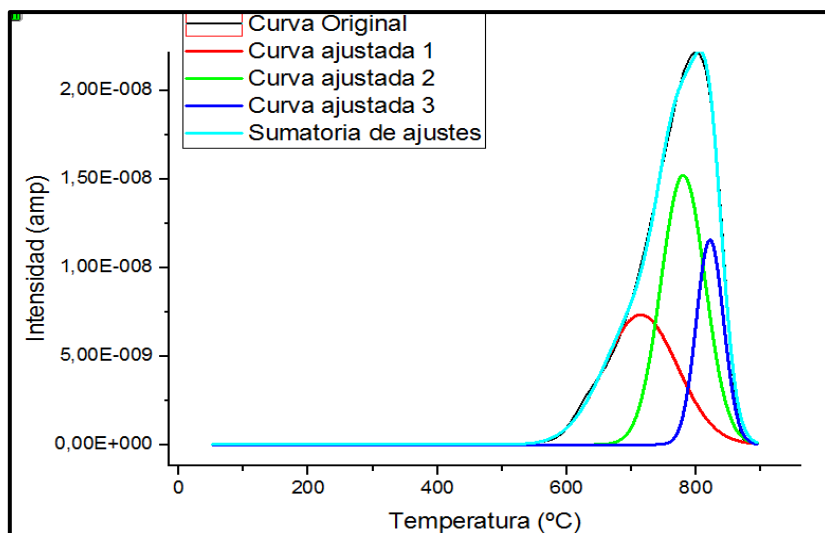


Figura 57: Ajuste del perfil de CO_2 de la muestra CS-20%Ni(40nm)