

# Preparación de sólidos base carbono microporosos-mesoporosos a través de la activación química de coque retardado venezolano con disoluciones de NaOH

Microporous-mesoporous carbon based solids preparation through venezolano delayed oke chemical activation with NaOH dissolutions

**Wilson González\*, Luis D'Elia\*, María Valera, Omar Ocanto**

PDVSA-Intevp, Los Teques, Estado Miranda, República Bolivariana de Venezuela. E-mail: [wilson01argenis@gmail.com](mailto:wilson01argenis@gmail.com), [delialf@pdvsa.com](mailto:delialf@pdvsa.com)

Recibido 07/09/2019

Aceptado para publicación 15/10/2019

## Resumen

Se describen aspectos relevantes sobre la activación química de coque de petróleo venezolano con soluciones de NaOH a diferentes temperaturas y relaciones Coque:NaOH. De acuerdo a las evidencias de adsorción-desorción de nitrógeno, adsorción de dióxido de carbono, titulaciones *Boehm* y mediciones del pH de potencial carga cero, la activación química genera carbones activados esencialmente de microporosidad estrecha y leve desarrollo de mesoporosidad, así como también promueve una ligera funcionalización superficial ácida. Estos carbones activados podrían ser de utilidad para aplicaciones en el campo de la catálisis, específicamente como soportes catalíticos en el hidrotreatmento de cargas pesadas de hidrocarburos.

**Palabras Claves:** *Coque retardado, activación química con NaOH, materiales carbonosos, carbón activado*

## Abstract

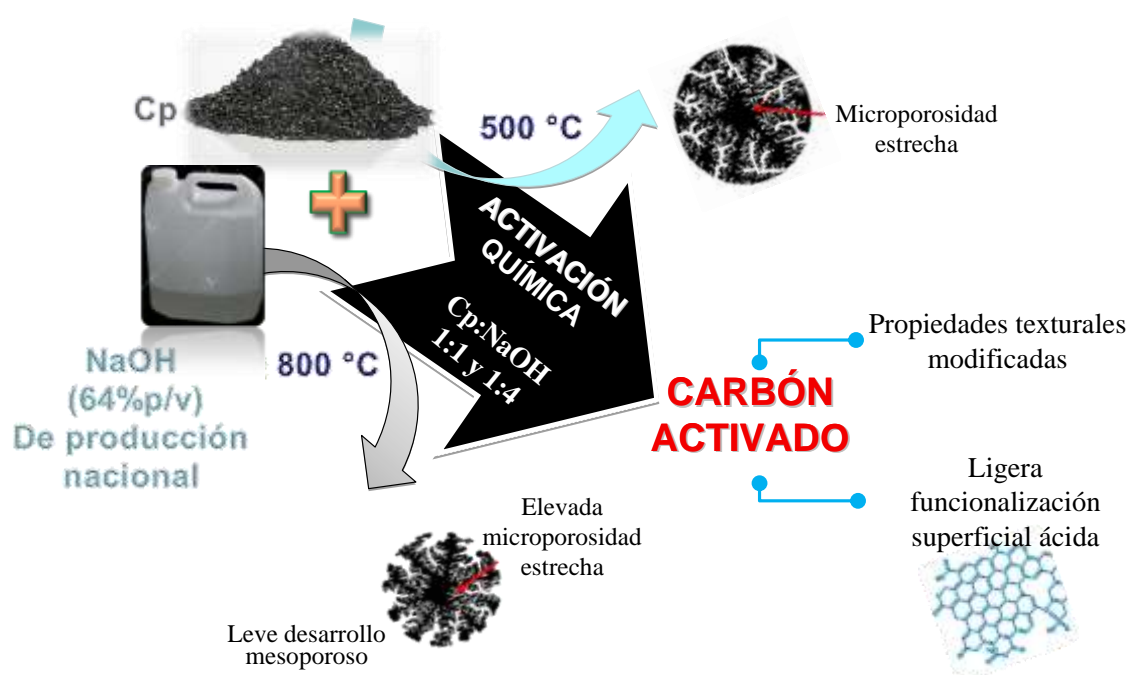
Remarkable aspects about NaOH chemical activation of petroleum coke at different temperatures and Petcoke:NaOH ratios are shown. Based on nitrogen adsorption-desorption isotherms, carbon dioxide adsorption isotherms, Boehm tritations assays and zero charge potential measurements, the obtained activated carbons are mainly microporous with some mesoporosity and slight acidic surface functionality. These activated carbons may be useful for applications in catalysis field, specifically as catalyst support in the hydrotreatment of heavy oil cuts.

**Keywords:** *Delayed petcoke, NaOH chemical activation, carbon based materials, activated carbon*

## Highlights

1. La activación química de coque retardado venezolano con disoluciones de NaOH genera carbones activados de microporosidad estrecha y leve desarrollo mesoporoso.
2. La porosidad es más trascendental al incrementar la temperatura de activación y concentración de NaOH.
3. Luego del proceso de activación química los carbones producidos poseen ligera funcionalización superficial ácida.

## Resumen Gráfico / Graphical Abstract



## 1. Introducción

La modificación de las propiedades texturales y de la química superficial de sólidos carbonosos con el objeto de preparar catalizadores, soportes catalíticos o adsorbentes es un área importante en el campo de la catálisis [1,2]. El coque de petróleo puede ser catalogado como un material carbonoso ya que aproximadamente 85 % de su contenido es carbono; siendo el 15 % restante azufre, hidrógeno nitrógeno y oxígeno [3]. En la República Bolivariana de Venezuela se generan aproximadamente 20.000 toneladas por día de coque de petróleo retardado (Cp) [4], por lo que su disponibilidad como materia prima para la manufactura de carbón activado (CA), mediante activación química usando álcalis, podría impactar en el desarrollo del país y contribuir con la soberanía tecnológica [5].

Son escasos los reportes que han evaluado el uso de Cp como materia prima en la síntesis de sólidos carbonosos porosos o CA. En líneas generales se ha definido que la activación química empleando excesos máxicos de NaOH, respecto al Cp, y temperatura de activación de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  parecen ser las condiciones más recomendables para la producción de CA [1, 2, 5]. La presente contribución marca un hito en el área del desarrollo de materiales carbonosos derivados del Cp, pues por primera vez reporta detalladamente los cambios superficiales (texturales y químicos) promovidos por la activación química del Cp con hidróxido de sodio (NaOH) de producción nacional.

## 2. Metodología Experimental

### 2.1 Materiales y métodos

Se empleó Cp proveniente del Complejo de Mejoradores “José Antonio Anzoátegui”. Previo a su uso, el Cp fue secado a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 16 horas para luego ser molido y tamizado. Las propiedades que caracterizan al Cp han sido reportadas previamente [6, 7].

2.2 Síntesis de carbón activado a partir de coque de petróleo venezolano por activación química con disoluciones NaOH. Se mezclaron físicamente el Cp con disolución de NaOH al 64 % p/v (PEQUIVEN, S.A.) para alcanzar las proporciones másicas Cp:NaOH 1:1 y 1:4. Seguidamente cada mezcla fue colocada en un rota- evapor a 80 °C y 40 mbar de presión (30 mmHg). Finalizado el procedimiento, la pasta seca obtenida fue transferida en caliente a una canoa de alúmina, la cual se introdujo en un horno tubular con entrada de gas inerte (100 mL min<sup>-1</sup> de argón). El proceso de activación fue realizado a 500 °C y 800 °C. Culminado el proceso de activación la mezcla se dejó enfriar (manteniendo el flujo de argón) a temperatura ambiente durante 16 horas; luego se procedió a lavar el producto primero con HCl 20 % y posteriormente con agua desionizada hasta un valor de pH $\approx$ 7 en las aguas de lavado, este último llevado a cabo en un equipo de extracción *Soxhlet* para evitar el uso excesivo de agua y optimizar la purificación del material [6]. Finalmente, se filtró por succión el CA, se secó en una estufa a 120 °C durante 16 horas y se almacenó a temperatura ambiente para su posterior caracterización.

### 2.3 Caracterización textural y química superficial de los carbones activados

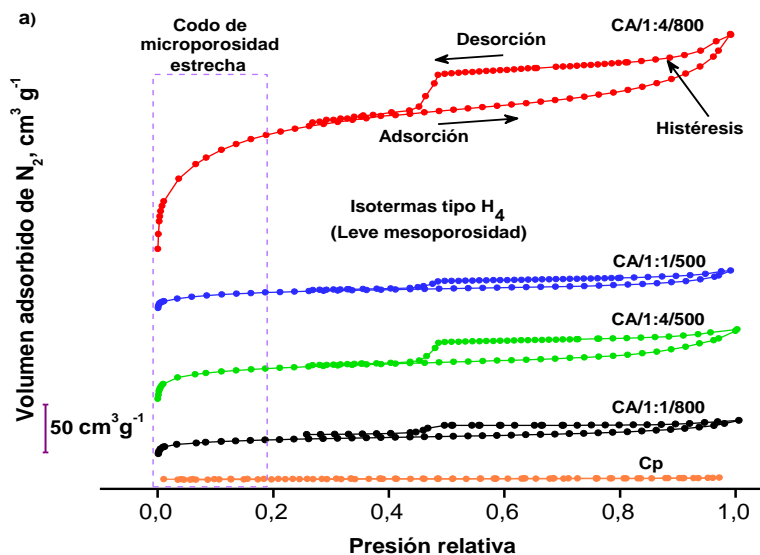
Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C se obtuvieron en equipos *Micromeritics Tristar* y *Micromeritics ASAP 2020*, respectivamente. Antes de cada medición la muestra fue pre-tratada mediante un calentamiento a 150 °C durante 20 horas a 10<sup>-6</sup> mbar y 10<sup>-2</sup> mbar para CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, correspondientemente. La determinación del área superficial se realizó empleando la ecuación de *Dubinin-Radushkevich* (D-R) para las isotermas de CO<sub>2</sub>, mientras que el caso de N<sub>2</sub> se usó el modelo *Brunauer Emmett Teller* (BET) [8].

La química superficial (funcionalidad ácida o básica) de los sólidos fue determinada usando las titulaciones *Boehm* (titulaciones por retroceso empleando soluciones alcalinas 0,05 M de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, según la “fuerza” de los sitios ácidos) de acuerdo a procedimientos previamente reportados [6].

El potencial carga cero (pH<sub>Pcc</sub>, valor del pH en el cual la carga neta superficial del material es cero) de los materiales se obtuvo al graficar el pH final de soluciones de HCl ó NaOH después de entrar en contacto con los materiales carbonosos por 48 horas, en función del pH inicial de dichas soluciones (seis en total, pH entre 2 y 12). El punto en el cual la bisectriz corta la curva de pH final vs. pH inicial es el pH<sub>Pcc</sub> de los materiales carbonosos [6].

## 3. Resultados y discusión

Con el objetivo de evaluar las propiedades texturales de cada uno de los sólidos sintetizados (CA/R/T, donde R es la relación Cp:NaOH y T la temperatura de activación), en la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas. Se observa un lazo de histéresis de tipo H<sub>4</sub> [8], cuya rama de desorción se aproxima a un *plateau* a presiones relativas comprendidas entre 0,45 y 1.

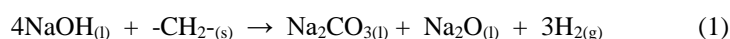


**Figura 1.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ °C}$  para los CA obtenidos, a diferentes condiciones, por activación química de Cp con disoluciones de NaOH 64 %. Se incluye Cp como referencia.

Este tipo de lazos es típico de materiales con microporos en forma de grietas, y dicho *plateau* indica un leve desarrollo de mesoporosidad en los materiales carbonosos [8], esto da lugar a que el proceso de adsorción se lleve a cabo con la formación de un menisco vertical plano y la desorción tome forma cilíndrica [9]. Al aumentar la temperatura de activación de  $500\text{ °C}$  a  $800\text{ °C}$  (CA/1:1/500 y CA/1:1/800) y a una proporción Cp:NaOH 1:1, el codo de microporosidad estrecha y el volumen adsorbido fueron comparables. No obstante, cuando la cantidad de agente activante se incrementa (Cp:NaOH 1:4) y se varía la temperatura de activación en los mismos valores mencionados para obtener CA/1:4/500 y CA/1:4/800, las diferencias entre estas dos últimas muestras es más marcada en cuanto a la textura (respecto al caso Cp:NaOH 1:1), observándose que el volumen adsorbido se incrementa drásticamente y el codo de microporosidad estrecha se hace más ancho. De lo expuesto anteriormente se evidencia que el efecto de la temperatura de activación en la forma y tamaño de los poros es más pronunciado al ser mayor la concentración de NaOH. Como era de esperarse, el Cp no muestra una adsorción considerable de  $N_2$ , por lo que se considera un material de poca porosidad. Para analizar microporosidad estrecha de los materiales se llevó a cabo la adsorción física de  $CO_2$  a  $0\text{ °C}$  y presiones relativas comprendidas entre 0 y 0,025. Las isothermas (no mostradas en el presente trabajo) para los materiales sintetizados usando la proporción Cp:NaOH 1:4 a  $500\text{ °C}$  y  $800\text{ °C}$  (muestras CA/1:4/500 y CA/1:4/800) presentaron mayor volumen adsorbido en todo el rango de presión relativa estudiado, en contraste con los demás sólidos analizados. En todo el rango evaluado el Cp exhibió el menor volumen adsorbido de  $CO_2$ , confirmando que la activación química generó cambios texturales y que el Cp es un material con poca microporosidad estrecha. El análisis basado en las isothermas se reporta cuantitativamente en la Tabla 1, en términos de los valores de área obtenidas mediante los métodos BET y D-R para la adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ , respectivamente; así como también los volúmenes de poros.

En general, de acuerdo a los valores de volúmenes de poros y de las áreas superficiales, las activaciones químicas llevadas a cabo a las condiciones exploradas promueven mayoritariamente la formación de microporosidad estrecha y en menor proporción mesoporos y microporos. Se podría suponer que a  $500\text{ °C}$  el NaOH reacciona con los grupos metilos y metilenos del Cp, iniciándose así la generación de microporosidad estrecha, según la siguiente ecuación (reportada para el KOH y podría

ser aplicable para el NaOH) [10]:



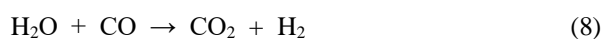
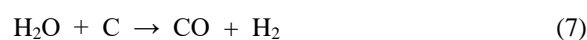
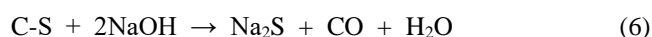
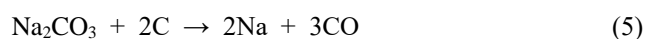
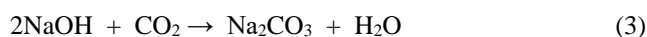
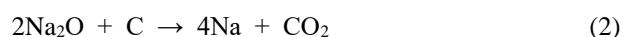
Al llevar a cabo el proceso de activación empleando la relación Cp:NaOH 1:1, la reacción descrita por la ecuación 1 estaría limitada por la estequiometría. Claramente el NaOH es el reactivo limitante de la reacción (cuando la relación usada es 1:1), por lo cual este reacciona con parte de los grupos  $-\text{CH}_2-$ , permaneciendo el resto de dichos grupos en el material carbonoso. Al aumentar la cantidad de agente activante (relación 1:4) y llevar a cabo la activación a 500 °C, los grupos  $-\text{CH}_2-$  reaccionan en mayor proporción por tanto se observa un aumento en el volumen de microporosidad estrecha de 0,121 a 0,250  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  para CA/1:1/500 y CA/1:4/500, respectivamente.

**Tabla 1.** Propiedades texturales y porosidad de los CA preparados, a diferentes condiciones, por activación química de Cp con disoluciones de NaOH al 64 %

	CO <sub>2</sub> *			N <sub>2</sub> *		
	D-R, $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	V <sub>n</sub> , $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	BET, $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	V <sub>o</sub> , $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	V <sub>m</sub> , $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	V <sub>t</sub> , $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
Cp	226	0,093	5	0,001	0,001	0,095
CA/1:1/50	334	0,121	110	0,024	0,035	0,180
CA/1:4/50	645	0,250	319	0,101	0,099	0,450
CA/1:1/80	734	0,431	108	0,018	0,044	0,493
CA/1:4/80	1310	0,595	811	0,152	0,248	0,995

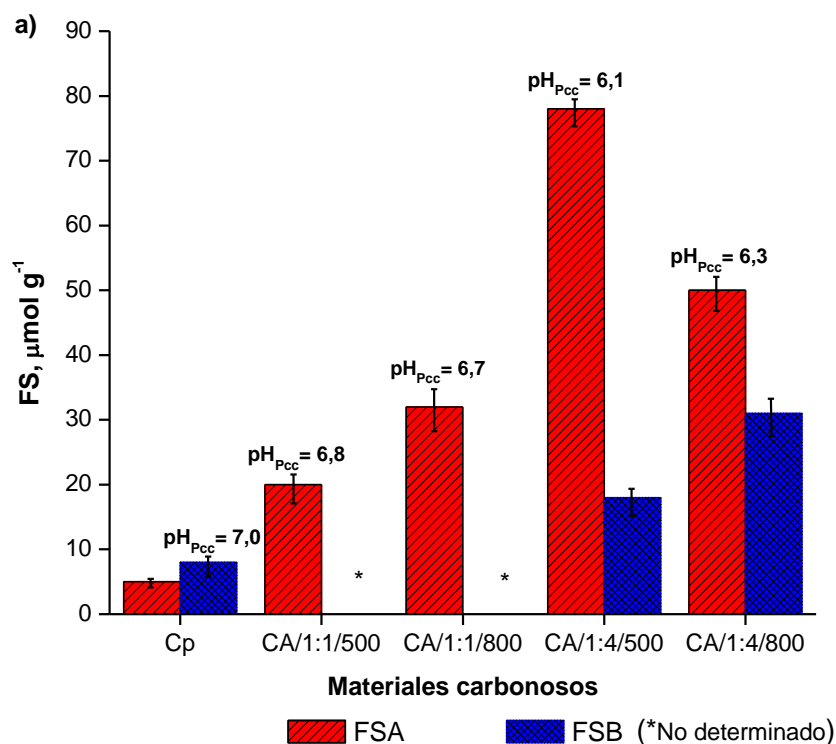
\* El error asociado a las técnicas es de un 5 % del valor medido, V<sub>n</sub>: Volumen de microporosidad estrecha, V<sub>o</sub>: Volumen de microporosidad V<sub>m</sub>: Volumen de mesoporosidad, V<sub>t</sub>: Volumen total de poros, BET: Área Brunauer Emmett Teller, D-R: Área Dubinin-Radushkevich

Al incrementar la temperatura hasta 800 °C a la proporción másica Cp:NaOH 1:4 se promovieron, además de la reacción de la ecuación 1, un conjunto de posibles reacciones que involucran la gasificación del sólido o consumo de carbono (reportadas para el KOH y parecieran ser aplicables al NaOH [10]):



Por otra parte, con el aumento de la temperatura a 800 °C, manteniendo la proporción 1:1, ocurre la reacción mostrada en la ecuación 1, pero no se llevan a cabo el resto de las reacciones (ecuaciones 2-8) debido al agotamiento del agente activante, por tanto se favorece sólo el desarrollo de microporosidad estrecha.

La activación química, además de promover cambios en las propiedades texturales, también modifica ligeramente la funcionalización química superficial del Cp, generando funcionalidad ácida (FSA) y funcionalidad básica (FSB) (Figura 2). De acuerdo a los valores obtenidos de pH de potencial carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ) menores que 7,0 y la funcionalización superficial determinada mediante titulaciones *Boehm*, se establece que la superficie de los sólidos carbonosos es principalmente ácida.



**Figura 2.** Variación de la funcionalización superficial (FS) de los CA preparados por activación química de coque retardado venezolano con disoluciones de NaOH 64 % (Funcionalización ácida (FSA), funcionalización básica (FSB) y potencial de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ )). Se incluye Cp como referencia.

#### 4. Conclusiones

La activación química del coque retardado venezolano con disolución de NaOH al 64 % (de producción nacional) genera carbones activados esencialmente de microporosidad estrecha y leve desarrollo de mesoporosidad, así como también promueve una ligera funcionalización superficial ácida. La variación de las proporciones másicas Cp:NaOH promueve diferentes cambios en las propiedades, siendo el efecto de la temperatura en la generación de porosidad menos trascendental al emplearse bajas concentraciones de NaOH. Por el contrario, al aumentar la concentración del agente activante los cambios al variar la temperatura son más importantes. A la temperatura de activación de 500 °C los grupos metilos y metilenos del coque parecieran ser los únicos “centros de reacción” que intervienen en el desarrollo de la porosidad, mientras que a 800 °C se llevan a cabo una gama de reacciones que magnifican los cambios texturales, implicando en su mayoría la gasificación del material carbonoso

como mecanismo de generación de poros. Las propiedades texturales (microporosidad-mesoporosidad) y química superficial ácida de los sólidos carbonosos podrían ser de utilidad para aplicaciones en el campo de catálisis, específicamente como soportes catalíticos en el hidrotreatmento de cargas pesadas de hidrocarburos.

### Referencias bibliográficas

1. L. Virla, V. Montes, J. Wu, S. Kepet, J. Hill, *Micropor. Mesopor. Mat.* 234 (2016) 239-247.
2. E. Espinoza, L. Isernia, L. D'Elia, M. Valera, *Catálisis* 5 (2016) 97-102.
3. B. Delgado, E. Cañizales, S. Martínez, L. D'Elia, *Visión Tecnológica* 15 (2013) 65-84.
4. J. De Jesús, A. Silva, C. Urdaneta, M. Valera, L. Aguilera, L. D'Elia, *Visión Tecnológica* 15 (2013) 55-64.
5. L. D'Elia, H. Guzmán, I. González, J. Cohen, M. Valera, J. De Jesús, *Visión Tecnológica* 15 (2013) 39-54.
6. W. González, Estudio de la derivatización química superficial de grupos funcionales en superficies carbonosas derivadas de coque de petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2016) 10-12.
7. M. Valera, L. D'Elia, J. De Jesús, *Visión Tecnológica* 15 (2013) 7-18.
8. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications*, 2th ed. Academic Press, Paris (2014) 45-181.
9. M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, *Pure Appl. Chem.* (2015) 8-18.
10. L. D'Elia, H. Guzmán, M. Valera, J. De Jesús, O. Ocanto, XX Congreso Venezolano de Catálisis. Venezuela. (2015).