



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Desarrollo de catalizadores para el
hidroprocesamiento de aceites pesados y
extrapesados**

Tesis que presenta

Valeria Alvarado González

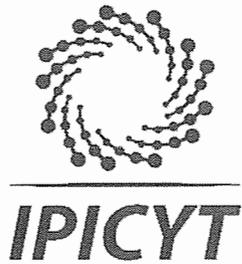
Para obtener el grado de

Maestra en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2018



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo de catalizadores para el hidropesamiento de aceites pesados y extrapesados**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Valeria Alvarado González** y aprobada el **trece de julio de dos mil dieciocho** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Director de la tesis

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo
Miembro del Comité Tutorial

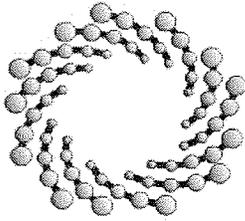
Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología No. De registro: 619014 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 034 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 13 días del mes de julio del año 2018, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Presidente	IPICYT
Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo	Secretario	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Valeria Alvarado González

sobre la Tesis intitulada:

Desarrollo de catalizadores para el hidroprocesamiento de aceites pesados y extrapesados

que se desarrolló bajo la dirección de

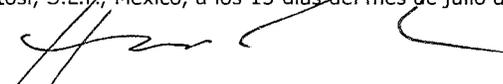
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

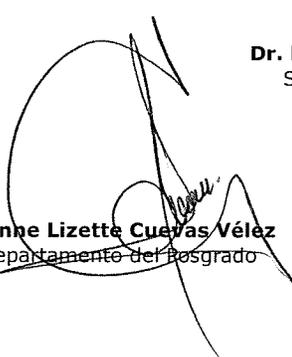
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 13 días del mes de julio de 2018.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



A mis padres, Diana y Jaime, por haberme dado la vida, la educación, y el amor incondicional.

A mi compañerita de estudio y mi amiga, Dania, por ayudarme a seguir sonriendo con tus ocurrencias. Nunca dejes que te diga que no puedes hacer algo.

A ti, amor, mi vida... por escucharme y apoyarme siempre. Tu apoyo fue fundamental para que pudiera obtener este grado.

Ustedes son mi inspiración para llegar más alto.

Agradecimientos

Al IPICYT, y a la División de Materiales Avanzados, por haberme brindado la oportunidad de realizar estudios de posgrado y por las facilidades otorgadas.

A mi asesor, Dr. Vladimir Escobar, no solamente por el tiempo y la dirección de este trabajo, sino también por sus consejos y su amistad.

A los miembros del comité tutorial, Dr. Francisco Cervantes y Dr. Emilio Muñoz por las aportaciones realizadas a este trabajo.

Agradezco el acceso al Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN-IPICYT). Especialmente a Beatriz Adriana Rivera Escoto, Ana Iris Peña Maldonado y Mariela Bravo Sánchez por su apoyo en el uso de los equipos.

A todos mis compañeros de los grupos de Polímeros y Petroquímica: Victoria González, Alejandra Ramírez, Miriam Cerrillos, Yareni Aguilar, Dalia Sánchez, Elzy Alemán, Aracely Cruz, Eric Sánchez, Mauricio Sánchez, Eduardo Maldonado, María María Sánchez, Olga Ramírez, Pablo Viramontes, Patsy Ramírez, Mercedes Zavala, Nallely González, Claudia Soria, Mariana Gutiérrez, Nancy Cervantes, Karen Mancera y Magaly Rodríguez. Gracias a todos por su amistad.

A la M. en C. Alejandra Colunga Álvarez por el acceso y capacitación en el uso del equipo gestor de microondas.

El Dr. Vicente Rodríguez y a mi compañero Facundo Montiel, por el apoyo en el uso del equipo de fisisorción.

Al Dr. Pedro Pereira Almao de la Universidad de Calgary, por su apoyo para la realización de la estancia de investigación en Canadá, así como a su grupo de catálisis CAFE (Catalysts and Adsorbents for Fuels and Energy), en especial a Gerardo Vitale, Josefina Perez, Azfar Hassan, Carlos Scott, Lante Carbognani, Diego, Mina, Petter, María y José Luis. Todos son excelentes personas.

Contenido

DEDICATORIAS.....	v
AGRADECIMIENTOS	vi
LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
RESUMEN	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. SITUACIÓN DEL PETRÓLEO EN MÉXICO	1
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. ACEITES CRUDOS.....	4
2.1.1. GENERACIÓN DE ACEITES CRUDOS.....	4
2.1.2. PROPIEDADES DE LOS ACEITES CRUDOS.....	5
2.1.3. CLASIFICACIÓN DE ACEITES CRUDOS	11
2.2. MÉTODOS PARA LA RECUPERACIÓN DE ACEITES CRUDOS PESADOS 13	
2.2.1. PROCESOS DE RECUPERACIÓN PRIMARIA	13
2.2.2. PROCESOS DE RECUPERACIÓN SECUNDARIA	14
2.2.3. PROCESOS DE RECUPERACIÓN MEJORADA (EOR).....	14
2.3. MÉTODOS PARA MEJORAR LAS CARACTERÍSTICAS DEL FLUJO	15
2.3.1. CALENTAMIENTO	16
2.3.2. DILUCIÓN	17
2.3.3. EMULSIONES DE ACEITE CRUDO EN AGUA.....	17
2.3.4. TRANSPORTE LUBRICADO (FLUJO ANULAR)	18
2.3.5. MEJORAMIENTO <i>IN SITU</i>	18
2.4. ACUATERMÓLISIS CATALÍTICA	19
2.4.1. REACCIONES DE ACUATERMÓLISIS CATALÍTICA.....	19
2.4.2. CATALIZADORES UTILIZADOS PARA ACUATERMÓLISIS CATALÍTICA.....	20
2.4.3. DONADORES DE HIDRÓGENO	24
2.4.4. EL ROL DEL AGUA.....	25

2.4.5.	DESACTIVACIÓN Y ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR	26
2.4.6.	TEMPERATURA DE OPERACIÓN	27
2.4.7.	REGENERACIÓN DE CATALIZADORES DESACTIVADOS 27	
2.4.8.	REDUCCIÓN DE LA VISCOSIDAD E INCREMENTO DE LOS GRADOS API	28
3.	PLANTEAMIENTO	30
3.1.	JUSTIFICACIÓN	30
3.2.	HIPÓTESIS	30
3.3.	OBJETIVO GENERAL.....	30
3.4.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4.	METODOLOGÍA	32
4.1.	SÍNTESIS DE CeO_2 SOPORTADO	32
4.1.1.	MATERIALES PARA LA SÍNTESIS DE CeO_2 SOPORTADO 32	
4.1.2.	MÉTODOS SÍNTESIS DE CeO_2 SOPORTADO	32
4.2.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	33
4.2.1.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y CRISTALINO	35
4.2.2.	ANÁLISIS DE TEXTURA.....	35
4.2.3.	ANÁLISIS ELEMENTAL	36
4.2.4.	ANÁLISIS TÉRMICO.....	36
4.2.5.	EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO CATALÍTICO.....	37
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
5.1.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	38
5.2.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	44
5.3.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	46
5.4.	FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	50
5.5.	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS) 55	
5.6.	DESEMPEÑO CATALÍTICO	63
5.6.1.	ANÁLISIS TÉRMICO (DSC-TGA)	63
5.6.2.	DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET	65
5.6.3.	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) ..	67

5.6.4.	DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (NH ₃ -TPD)	69
5.6.5.	DESORCIÓN DE CO ₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA (CO ₂ -TPD).....	71
5.6.6.	REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE AGUA (WGS)	71
5.6.7.	ESTABILIDAD ESTRUCTURAL.....	75
6.	CONCLUSIONES	77
7.	PERSPECTIVAS A FUTURO	78
8.	BIBLIOGRAFÍA	79

Lista de tablas

Tabla 1. Composición elemental del petróleo crudo	7
Tabla 2. Gravedad API, densidad y viscosidad de aceites	11
Tabla 3. Composición de la fracción 250°C–300°C	12
Tabla 4. Técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores	33
Tabla 5. Parámetros cristalográficos de GNP's, GCeB y GCeG determinados por DRX.....	50
Tabla 6. Propiedades de textura de los materiales	54
Tabla 7. Parámetros de ajuste de picos del espectro Ce 3d de CeB.....	59
Tabla 8. Propiedades de textura de GCeB, obtenidas de la fisisorción con N ₂ y CO ₂	67
Tabla 9. Resultados de NH ₃ -TPD	70
Tabla 10. Selectividad en la reacción de WGS con los catalizadores de CeO ₂ soportado a 400°C	74
Tabla 11. Parámetros cristalográficos de GCeB	76

Lista de figuras

Figura 1. Producción nacional de petróleo	2
Figura 2. Tipos de compuestos orgánicos de azufre presentes en petróleo ¹²	8
Figura 3. Tipos de compuestos orgánicos de oxígeno presentes en petróleo.....	9
Figura 4. Tipos de compuestos orgánicos de oxígeno presentes en petróleo.....	10
Figura 5. Aplicabilidad de métodos de recuperación ³	15
Figura 6. Esquema de métodos para mejorar el flujo de crudo pesado y bitumen a través de tuberías. ¹⁴	16
Figura 7. Gráfica del sistema de reacción. Temperatura y Potencia en función del tiempo	33
Figura 8. Diagrama de flujo de proceso del sistema de reacción WGS.....	37
Figura 9. Micrografías EB (ES) a 50000X de: a) CeB, b) CeG	38
Figura 10. EDS de CeB y CeG	39
Figura 11. Micrografías EB (ES) de CeB sobre rejilla de cobre.....	40
Figura 12. Micrografías EB (ES) de CeG sobre rejilla de cobre	40
Figura 13. Micrografía EB (ES) de GCeB con recubrimiento de oro y EDS	41
Figura 14. Micrografía EB (ES) de GCeG con recubrimiento de oro y ED	42
Figura 15. Micrografía EB (ES) y EDS de LCeB.....	42
Figura 16. Micrografía EB (ES) y EDS de LCeG	43
Figura 17. Espectro Raman de leonardita, LCeB y LCeG	44
Figura 18. Espectro Raman de GNP's, GCeB y GCeG	45
Figura 19. Difractograma de CeB.....	47
Figura 20. Difractograma de CeB.....	47
Figura 21. Difractogramas de: a) Leonardita, b) LCeB, c) LCeG.....	48

Figura 22. Difractograma de GNP's, GCeB, GCeG	49
Figura 23. Isoterma por fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poros de: a) Leonardita, b) GNP's.....	51
Figura 24. Isoterma por fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poros de los materiales: a) CeB, b) CeG, c) GCeB y d) GCeG	53
Figura 25. Espectro XPS de inspección de CeB	56
Figura 26. Espectro XPS de CeB de alta resolución para: a) C 1s, b) O 1s.....	57
Figura 27. Espectro <u>XPS de CeB de alta resolución para Ce 3d</u>	58
Figura 28. Diagrama de la estructura de CeO ₂ tipo fluorita, estructura de ceria distorsionada debido a la introducción de vacancias de oxígeno.....	58
Figura 29. Interacciones Ceria-Leonardita.....	60
Figura 30. Interacción Ceria-Grafeno	60
Figura 31. Espectro XPS de inspección de CeG	61
Figura 32. Espectro XPS de CeG de alta resolución para: a) C 1s, b) O 1s	62
Figura 33. Espectro XPS de CeB de alta resolución para Ce 3d.....	63
Figura 34. TGA-DSC con N ₂ hasta 1000°C	64
Figura 35. TGA-DSC con 5%O ₂ en Ar hasta 350°C	65
Figura 36. a) Isoterma por fisisorción de N ₂ . b) Distribución de tamaño de poros en la fisisorción con N ₂	66
Figura 37. a) Isoterma por fisisorción de CO ₂ . b) Distribución de tamaño de poros en la fisisorción con CO ₂	66
Figura 38. Perfil de TPR hasta 700°C	68
Figura 39. Perfil de TPR hasta 350°C	69
Figura 40. Perfiles de TPD señales de: a) TCD, b) MS	70
Figura 41. Productos de la reacción de WGS catalizada por CeO ₂ /grafeno a diferentes temperaturas.	73

Figura 42. Productos de la reacción de WGS catalizada por $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas	73
Figura 43. Conversión de CO con diferentes catalizadores	74
Figura 44. Difractograma de GCeB original y después de tratamientos	75

Resumen

En años recientes, la industria petrolera nacional se ha visto afectada debido a la declinación natural de sus yacimientos, lo que ha provocado una disminución pronunciada en la producción de petróleo aunado a que los crudos, cada vez más pesados, requerirán de procesos más complejos para su movilización, transporte y refinación. Uno de los métodos más comunes para transportar estos aceites en superficie es el de dilución, que es una operación costosa debido al uso de materia prima de valor petroquímico. El mejoramiento de aceites bajo condiciones de vapor, denominado acuaprocetamiento, tiene el potencial de convertir petróleo crudo pesado en aceite crudo con viscosidad reducida y elevar su gravedad API, además con el uso de un catalizador, se promueve el rompimiento de moléculas del aceite pesado y se previene la regresión de la viscosidad. Diversos autores han estudiado sistemas catalíticos con base en metales. Sin embargo, la eficiencia, el envenenamiento del catalizador y los problemas de regeneración de éstos son comunes. Debido a ello, en este trabajo se estudió la síntesis y desempeño de catalizadores de ceria soportada en materiales con base en carbono, para el mejoramiento de aceites pesados. Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para obtener la información estructural y elemental de los catalizadores obtenidos por el método del poliol iniciado por microondas, en la caracterización se destacaron las propiedades del material de CeO₂/grafeno como potencial catalizador. La evaluación de desempeño catalítico del material se llevó a cabo mediante la reacción de desplazamiento de agua (WGS, por sus siglas en inglés), en la que se obtuvo el doble de conversión de CO en comparación con la ceria soportada en alúmina y mayor selectividad hacia la formación de H₂, confirmando que existe un efecto sinérgico entre la ceria y el grafeno que mejora la actividad catalítica del material.

PALABRAS CLAVE: catálisis, petróleo crudo, mejoramiento, viscosidad, water gas shift, CeO₂/grafeno

Abstract

In recent years, Mexican oil industry has been affected by deposits' natural decline, which has led to a sharp decreasing in oil production added to the increasingly heavy crude oils, which will require more complex processes to its mobilization, transportation and refining. One of the most common methods for transporting these oils on the surface is by dilution, which is a costly operation due to the use of raw materials of petrochemical value. The upgrading of oils under steam conditions, called aquaprocessing, has the potential to convert heavy crude oil into crude oil with reduced viscosity and increase its API gravity. In addition, the use of catalysts promotes the breakdown of heavy oil molecules preventing viscosity regression. Several researchers have studied catalytic systems based on metals. However, efficiency, catalyst poisoning and regeneration problems are common. Due to this, in this work focus on the synthesis and performance of ceria catalysts supported on carbon based materials, for heavy oils upgrading. Different characterization techniques were used to obtain the structural and elemental information of the catalysts obtained by the microwave initiated polyol method, during the characterization the properties of the CeO₂/graphene material as potential catalyst were excelled. The catalytic performance evaluation of the material was carried out by running the water gas shift reaction (WGS), in which double the conversion of CO was obtained in comparison with the ceria supported in alumina and greater selectivity towards H₂ formation, sustaining that there is a synergistic effect between ceria and graphene that improves the catalytic activity of the material.

KEY WORDS: catalysis, heavy oils, upgrading, water gas shift, CeO₂/graphene.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Situación del petróleo en México

A consecuencia de la nacionalización de la industria petrolera en 1938, en México, esta ha sido una de las fuentes de energía, que juega un rol esencial en la economía, la sociedad y las relaciones internacionales.

Actualmente la industria de la refinación en nuestro país presenta distintos retos, entre los que se encuentran la creciente demanda de los productos derivados del petróleo, el compromiso en el cuidado del medio ambiente a través de la elaboración de combustibles cada vez más limpios, maximizar el valor del petróleo procesado mejorando eficiencias y rentabilidad. Aunado a esto, existe una incertidumbre respecto a la disponibilidad de crudos cada vez más pesados que requerirían de procesos más complejos para la obtención de los petrolíferos que requiere el país.

En años recientes, la industria petrolera nacional, se ha visto afectada debido a la declinación natural de sus yacimientos, provocando una disminución pronunciada en la producción de petróleo (figura 1), de acuerdo con las estadísticas obtenidas del Centro Nacional de Información de Hidrocarburos (CNIH)¹, pasando de un máximo de producción de 3,383 miles de barriles diarios (mbd) de petróleo en el año 2004, a 2,018 mbd al mes de abril de 2017, reduciéndose al 60% de la producción con respecto al máximo. De acuerdo con la Secretaría de Energía², las reservas probadas de aceite crudo alcanzaron 9,711 millones de barriles (mmb) en 2015, lo que representa una reducción de 1.0% con respecto al año 2014. De acuerdo a su clasificación por su densidad, el aceite pesado tiene la mayor contribución con un 62.2%, el aceite ligero aporta el 28.9% y el superligero el 8.9%, este último ha sido el único en presentar una tasa promedio anual positiva de 0.3% de 2005 a 2015. No obstante, tuvo un retroceso en sus reservas en el último año, las cuales presentaron un decremento de 14.8% respecto al año 2014.

En el mercado internacional los crudos ligeros son los más cotizados porque de éstos se obtienen productos de alto valor como son los combustibles (gasolina y diesel). Bajo este paradigma los crudos pesados y extra-pesados tienden a ser de menor precio.

En la actualidad, el tipo de hidrocarburos de mayor abundancia en México son los crudos pesados, que tienen viscosidad alta, contenidos elevados de azufre, metales y asfaltenos. Uno de los métodos más comunes para poder transportar estos aceites en superficie es el de dilución, en el cual se utilizan aceites más ligeros que se mezclan a los aceites pesados y de esta manera disminuyen su viscosidad, haciendo la operación más costosa.

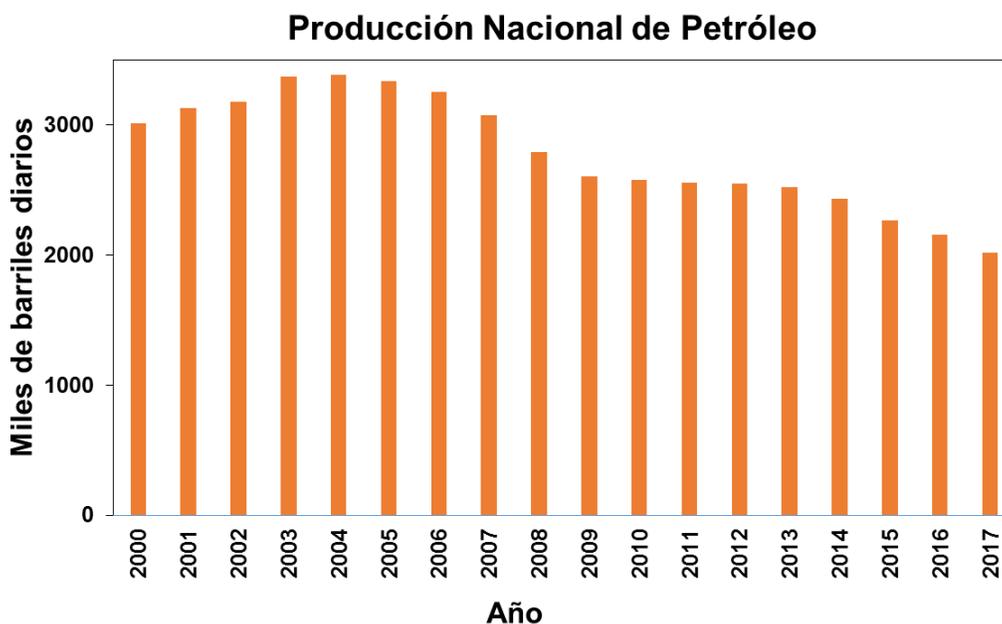


Figura 1. Producción nacional de petróleo

Además, de acuerdo a Speight³, los aceites disponibles en refinerías hoy en día presentan una proporción más alta de constituyentes no volátiles, volviéndose más pesados a aquellos que estaban disponibles hace 50 años. Esta tendencia a tener un aceite más pesado, hace que se requieran cambios en las operaciones de refinería para manejar los aceites más pesados.

El mejoramiento de aceites *in situ* en presencia de vapor, denominado acuatermolisis (también encontrado como acuconversión o acuaprosesamiento) tiene el potencial de convertir petróleo crudo pesado en uno con viscosidad reducida y mayor gravedad API. Este novedoso sistema catalítico no produce producto sólido como el coque ni requiere hidrógeno externo, ya que el donador de hidrógeno para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación, hidrosulfuración, hidrosnitrogenación e hidrosmetalización; es el vapor⁴.

Con la ayuda de la catálisis, se promueve el rompimiento de moléculas del aceite pesado, aumentando el rendimiento de aceites ligeros y consecuentemente reduciendo notablemente su viscosidad. Diversos estudios dan énfasis a la evaluación de los sistemas catalíticos con base en metales⁵⁻⁷. Sin embargo, la eficiencia, el envenenamiento (desactivación) del catalizador y los problemas de reciclado son comunes.

En este trabajo se proponen materiales con base en carbono para ser utilizados como soportes en el acuaprosesamiento de aceites pesados catalizado por ceria (CeO₂). Para ello se realizó la síntesis del catalizador soportado, y se caracterizó mediante técnicas de análisis estructural-cristalino (SEM, Raman y DRX), textural

(fisisorción de N_2 y CO_2), elemental (XPS y SEM-EDS) y térmico (TGA-DSC, TPR y TPD) y por último se evaluó su desempeño mediante la reacción de desplazamiento de agua (WGS).

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Aceites crudos

La palabra petróleo, se deriva del latín *petra* y *óleum*³, significa literalmente aceite de roca y se refiere a hidrocarburos que se producen en rocas sedimentarias en forma de gases, líquidos, semisólidos o sólidos.

El petróleo o aceite crudo es un producto petrolífero natural no refinado compuesto por depósitos de hidrocarburos y otros materiales orgánicos, formando una mezcla compleja. Éste se extrae típicamente a través de la perforación de pozos, donde generalmente se encuentra junto con gas natural y agua salina. Luego es refinado y procesado en una variedad de productos, tales como gasolina, queroseno y asfalto⁸.

2.1.1. Generación de aceites crudos

De acuerdo al Servicio Geológico Mexicano⁸, uno de los supuestos más aceptados acerca del origen del Petróleo lo constituye La Teoría de Engler (1911), la cual describe un proceso dividido en tres etapas:

Primera etapa. Depósitos de organismos de origen vegetal y animal se acumulan en el fondo de mares internos (lagunas marinas). Las bacterias actúan descomponiendo los constituyentes carbohidratos en gases y materias solubles en agua, y de esta manera son desalojados del depósito. Permanecen los constituyentes de tipo ceras, grasas y otras materias estables, solubles en aceite.

Segunda etapa. A condiciones de alta presión y temperatura, se desprende CO₂ de los compuestos con grupos carboxílicos, y H₂O de los ácidos hidroxílicos y de los alcoholes, dejando un residuo bituminoso. La continuación de exposiciones a calor y presión provoca un craqueo ligero con formación de olefinas (protopetróleo).

Tercera etapa. Los compuestos no saturados, en presencia de catalizadores naturales se polimerizan y ciclizan para dar origen a hidrocarburos de tipo nafténico y parafínico. Los aromáticos se forman, presumiblemente, por reacciones de condensación acompañando al craqueo y ciclización, o durante la descomposición de las proteínas.

2.1.2. Propiedades de los aceites crudos

Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento⁹.

El color y olor del aceite crudo depende de la naturaleza y composición. El color del petróleo varía de amarillo al rojo pardo y negro. Por lo general, su color se torna oscuro con el aumento de su peso específico, que se incrementa al aumentar su porcentaje de asfalto. El olor también varía, dependiendo de la cantidad de hidrocarburos livianos y de las impurezas; pueden dar un olor desagradable, debido al ácido sulfhídrico y otros compuestos de azufre¹⁰.

2.1.2.1. Densidad.

Tanto el peso específico como la densidad o gravedad API, se refieren al peso por unidad de volumen a 60°F.

La gravedad API corresponde a la densidad relativa de diversos líquidos de petróleo, expresada en grados. La escala de gravedad específica fue desarrollada por el Instituto Estadounidense del Petróleo (American Petroleum Institute, API). La gravedad API está graduada en grados en un hidrómetro y fue diseñada de manera tal que la mayoría de los valores quedarán entre 10° y 70° de gravedad API.

La gravedad o densidad API se relaciona de manera inversa con el peso específico de la siguiente forma¹¹:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{peso específico}} - 131.5 \quad \text{Ec. 1}$$

La gravedad API también se mide para diversas fracciones de petróleo. Una de las pruebas estándar es ASTM D1298¹².

El peso específico de los aceites es influenciado por factores físicos y por la composición química del crudo, este aumenta con el porcentaje de asfalto y según el Servicio Geológico Mexicano, sus valores son de 0.75-0.95 Kg/L.

2.1.2.2. Viscosidad.

Puede definirse como la resistencia al flujo del petróleo crudo. Los aceites más viscosos crean una mayor caída de presión cuando fluyen en tuberías.

Según Speight³, los materiales que tienen viscosidad inferior a 10,000 centipoises (cP) son el petróleo convencional y aceite pesado, mientras que el bitumen de arena de alquitrán tiene una viscosidad superior a 10,000 cP. Sin embargo, el uso de tal escala requiere una fina línea de demarcación entre los

diversos aceites crudos, aceites pesados y bitumen hasta el punto en que sería confuso diferenciar entre un material que tiene una viscosidad de 9950 cP y uno que tiene una viscosidad de 10,050 cP. Además, las inexactitudes (es decir, los límites del error experimental) del método de medición de la viscosidad también aumentan el potencial de clasificación errónea. El autor afirma que el uso de un parámetro físico, ya sea la gravedad API o la viscosidad es inadecuada para clasificar el petróleo convencional, el petróleo pesado y el bitumen.

2.1.2.3. Punto de fluidez.

Fahim¹² lo define como la temperatura más baja a la que fluirá la muestra. Se relaciona con la facilidad para bombear el aceite, especialmente a bajas temperaturas. También está relacionado con la aromaticidad o la parafinidad del aceite crudo o de la fracción. Un punto de fluidez más bajo significa que el contenido de parafinas es bajo.

2.1.2.4. Composición química

El petróleo crudo es una mezcla líquida compleja formada por un gran número de hidrocarburos. Éste también puede contener compuestos orgánicos con azufre, oxígeno, nitrógeno y metales tales como vanadio, níquel, hierro y cobre. Tales impurezas son indeseables ya que afectan la calidad de los productos obtenidos. El envenenamiento del catalizador y la corrosión durante el refinado del petróleo, son los efectos más notables causados por impurezas¹².

De acuerdo al Servicio Geológico Mexicano¹⁰, el crudo contiene abundantes impurezas de compuestos orgánicos en los que intervienen componentes como mercaptanos, dióxido de azufre, ácido sulfhídrico, alcoholes mezclados también con agua salada, ya sea libre o emulsionada, en cantidad variable, se encuentran también diversas sales minerales como cloruros y sulfatos de calcio, magnesio y hierro.

La composición elemental del petróleo crudo, según Fahim¹², cae dentro de ciertos intervalos independientemente de su origen, los cuales se enlistan en la tabla 1.

La variabilidad de la gravedad API en los aceites es consecuencia de cambios en la composición de familias químicas de hidrocarburos muy diferentes entre sí. Según Speigh³, los hidrocarburos que se encuentran en el petróleo se clasifican en los siguientes tipos: parafinas (C_nH_{2n+2}), naftenos (C_nH_{2n+4}) y aromáticos (C_nH_{2n+6}).

Tabla 1. Composición elemental del petróleo crudo

Elemento	Composición (% P/P)
Carbono	83.0–87.0
Hidrógeno	10.0–14.0
Azufre	0.05–6.0
Nitrógeno	0.1–0.2
Oxígeno	0.05–2.0
Níquel	<120 ppm
Vanadio	<1200 ppm

Parafinas.

Estas se caracterizan por cadenas lineales o ramificadas de átomos de carbono saturados con átomos de hidrógeno (alifáticas), o bien, con átomos de carbono insaturados formando dobles o triples enlaces entre sí (olefínicas). Cuando el número de átomos en la molécula es mayor que tres, pueden existir varios hidrocarburos que contengan el mismo número de átomos de carbono e hidrógeno pero que tienen estructuras diferentes (isómeros) y propiedades significativamente distintas, a estas cadenas ramificadas también se les denomina iso-parafinas, si la cadena es lineal se denominan n-parafinas.

Naftenos.

También llamados cicloalcanos, son hidrocarburos saturados que contienen al menos un anillo de átomos de carbono, y se caracterizan por tener punto de ebullición y densidad superiores a los de los alcanos que tienen el mismo número de átomos de carbono. Gary y colaboradores¹¹, mencionan que las propiedades de los naftenos se determinan con la ayuda de factores de correlación como el factor de caracterización Watson (K_w) o el índice de correlación (IC), los cuales se definen en la sección 2.1.3.2.

Aromáticos.

Los hidrocarburos aromáticos presentan un anillo bencénico, el cual es insaturado, pero es muy estable y frecuentemente se comporta como un compuesto saturado. Existen compuestos aromáticos polinucleares, que consisten en anillos bencénicos fusionados. Estos se encuentran en los cortes pesados de petróleo, y su presencia es indeseable porque causan la desactivación del catalizador y la

deposición de coque durante el procesamiento, además de causar problemas ambientales cuando están presentes en el diesel y los combustibles. La parte más pesada del petróleo crudo contiene asfaltenos, que son compuestos aromáticos polinucleares condensados de estructura compleja¹².

Compuestos de azufre.

Junto con la densidad API, el contenido de azufre es una de las propiedades de mayor influencia económica en el petróleo. Este se expresa como porcentaje en peso de azufre y varía desde menos de 0.1% hasta poco más de 5%.

Los crudos con más de 0.5 % en peso de azufre, denominados crudos ácidos, requieren generalmente un proceso más extenso de refinación que aquéllos con un contenido inferior, denominados crudos dulces. Así que frecuentemente se utiliza el contenido de azufre de 0.5% como criterio de clasificación, aunque no hay una clara línea divisoria entre crudos ácidos y dulce¹¹.

Los aceites crudos contienen heteroátomos de azufre en forma de azufre elemental S, sulfuro de hidrógeno disuelto H₂S, sulfuro de carbonilo COS, formas inorgánicas y formas orgánicas que varían de los mercaptanos simples o tioles, a sulfuros y sulfuros policíclicos¹².

Además, Fahim¹² menciona que los constituyentes de los aceites que contienen azufre varían de mercaptanos simples (también conocidos como Tioles) a sulfuros y sulfuros policíclicos, algunos de los compuestos que presenta dicho autor se muestran en la figura 2.

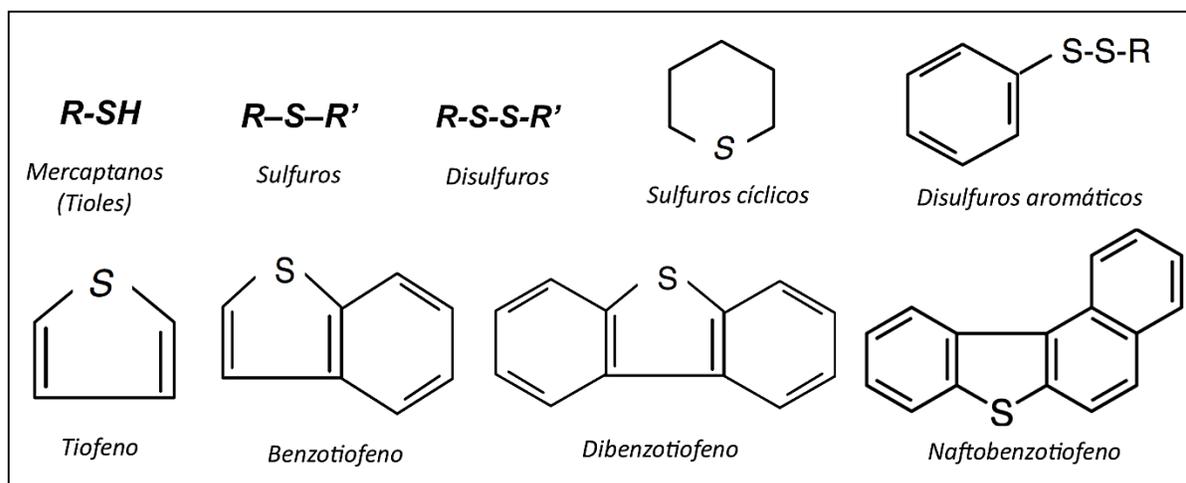


Figura 2. Tipos de compuestos orgánicos de azufre presentes en petróleo¹².

Compuestos de oxígeno

Generalmente, el contenido total de oxígeno del petróleo crudo es menor a 2% p/p, sin embargo, cuando éste es alto, puede ser que el aceite haya sufrido una exposición prolongada a la atmósfera durante o después de la producción. El contenido de oxígeno del petróleo aumenta con el punto de ebullición de las fracciones examinadas, pudiendo ser mayor de 8% p/p en residuos no volátiles³.

El oxígeno en el petróleo crudo puede ocurrir en una variedad de formas, las cuales incluyen alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, cetonas, ésteres y anhídridos (Figura 3). La presencia de tales compuestos traerá problemas de procesamiento tales como la corrosión¹².

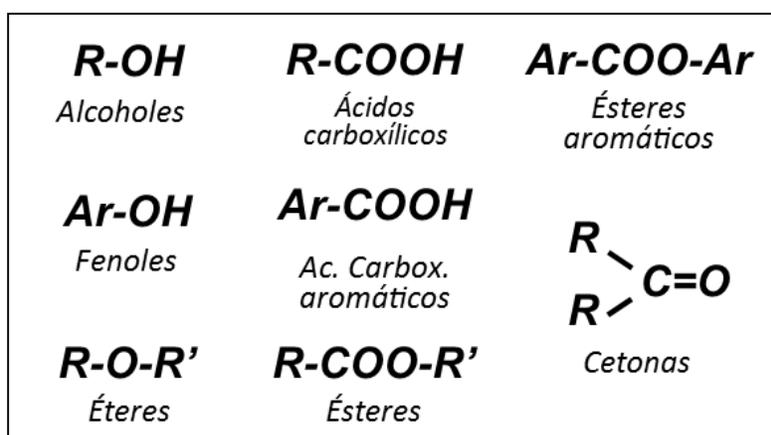


Figura 3. Tipos de compuestos orgánicos de oxígeno presentes en petróleo.

Compuestos de Nitrógeno

Según Speight³, el nitrógeno en el petróleo puede clasificarse arbitrariamente como básico y no básico.

- Compuestos básicos de nitrógeno: homólogos de piridina, su presencia predomina en las fracciones más pesadas y residuo.
- Compuestos de nitrógeno no básicos: generalmente de pirrol, indol y carbazol, también se encuentran en las fracciones de mayor punto de ebullición y residuo.

El autor también afirma que existe una correlación aproximada entre el contenido de nitrógeno y la gravedad API de los crudos. También afirma que existe una correlación directa entre el contenido de nitrógeno y el residuo de carbono. Los

compuestos de nitrógeno pueden ser responsables del envenenamiento de los catalizadores de craqueo.

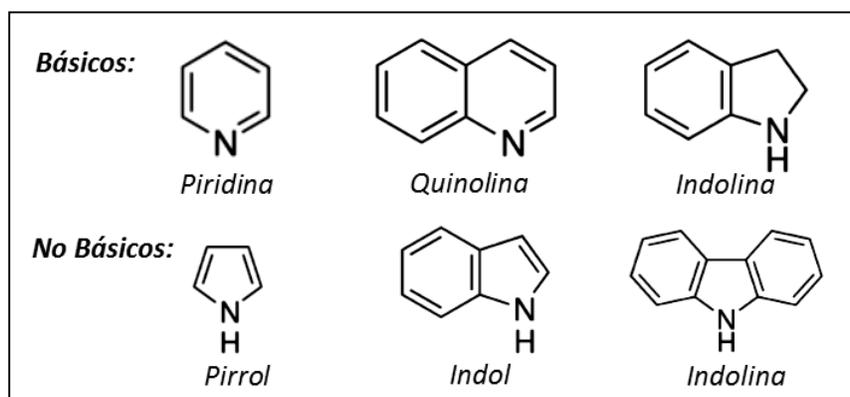


Figura 4. Tipos de compuestos orgánicos de oxígeno presentes en petróleo.

Constituyentes metálicos

Los compuestos metálicos existen en todos los tipos de petróleo crudo en cantidades muy pequeñas, afirma Fahim¹². Su concentración debe reducirse para evitar problemas operativos y evitar que contaminen los productos. Los metales afectan muchos procesos de mejoramiento ya que envenenan los catalizadores utilizados para hidroprocesamiento y craqueo. Incluso pequeñas cantidades de metales (hierro, níquel y vanadio) en la materia prima afectan la actividad del catalizador y dan como resultado una mayor formación de gas y coque y menores rendimientos de gasolina.

Por otro lado, Speight³ dice que en el petróleo crudo aparecen, en concentraciones significativas, dos grupos de elementos asociados con tipos bien definidos de compuestos. El zinc, titanio, calcio y magnesio aparecen en forma de jabón organometálico con propiedades de superficie activa, adsorbidos en las interfaces de agua o aceite y actúan como estabilizadores de emulsiones. Por otro lado, el vanadio, cobre, níquel y parte del hierro que se encuentran en los crudos están presentes como compuestos solubles en aceites. Estos metales son capaces de formar complejos con compuestos de pigmentos de pirrol derivados de la clorofila y la hemoglobina y es casi seguro que han estado presentes en materiales de origen vegetal y animal.

Asfaltenos y resinas.

Forman parte de las fracciones más pesadas de los aceites. En la literatura¹² se afirma que los asfaltenos son sólidos friables marrones oscuros que no tienen un punto de fusión definido, sus pesos moleculares abarcan una amplia gama, de unos

pocos cientos a varios millones y generalmente dejan residuos carbonosos al calentarlos.

De acuerdo al Servicio Geológico Mexicano¹⁰, los asfaltenos están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semicontinuo.

Además, Fahim y colaboradores¹² mencionan que la presencia de altas cantidades de asfaltenos en los aceites crudos puede crear enormes problemas de transporte, ya que contribuyen al incremento de la gravedad API y de la viscosidad. Aunado a que, en el procesamiento del petróleo, éstos conducen a la formación de coque y deposición de metales en la superficie del catalizador, causando la desactivación del mismo.

En contraste, las resinas son moléculas polares en el intervalo de peso molecular de 500-1000 Daltons. Además, Fahim¹² describe que éstas son responsables de disolver y estabilizar las moléculas de asfaleno en el petróleo. Debido a que cada asfaleno está rodeado por una serie de moléculas de resina, el contenido de resinas en los aceites crudos es mayor que el de los asfaltenos.

2.1.3. Clasificación de aceites crudos

Comúnmente en la industria es aceptado el uso de la gravedad y la viscosidad como estándares para la clasificación de los aceites de petróleo, como se describe en la tabla 2, con base en las referencias^{3,13}.

Tabla 2. Gravedad API, densidad y viscosidad de aceites

Aceite crudo	Gravedad API (°)	Densidad (Kg/m ³)	Viscosidad (cP)
Aceite extrapesado	<10.0	>1000	>10,000
Aceite pesado	10.0 – 22	934-1000	>100
Aceite ligero	>22	<934	<100

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo², cuyas características se mencionan a continuación:

- **Itsmo:** petróleo ligero mexicano con gravedad API de 33 a 34°API, viscosidad cinemática de 60 segundos Saybolt Universal (SSU) a 15.6 °C y un máximo de 3.3% de azufre en peso.

- **Maya:** petróleo pesado mexicano que se produce principalmente en el mar. Su gravedad API es de 21.4 a 22.3 °API, su viscosidad cinemática 1288 SSU a 15.6 °C de y un máximo de 1.3% de azufre en peso.
- **Olmeca:** mezcla de crudos súper-ligeros que se producen en la Región mesozoica de Chiapas y Tabasco, con gravedad API de 39.3 °API, viscosidad cinemática de 43.6 SSU a 15.6 °C y un máximo de 0.8% de azufre en peso.

2.1.3.1. Composición química

De acuerdo a Speight³, se ha utilizado una clasificación del crudo de acuerdo con la composición química de la fracción que se ubica de 250°C a 300°C (Tabla 3.). Las moléculas puramente nafténicas o aromáticas ocurren muy raramente ya que los compuestos cíclicos contienen generalmente cadenas laterales de parafina e incluso anillos aromáticos y nafténicos uno al lado del otro.

Tabla 3. Composición de la fracción 250°C–300°C

Parafinas %	Naftenos %	Aromáticos %	Ceras %	Asfaltos %	Clasificación del petróleo crudo
>46,<61	>22,<32	>12,<25	<10	<6	Parafínico
>42,<45	>38,<39	>16,<20	<6	<6	parafínico-nafténico
>15,<26	>61,<76	>8,<13	0	<6	Nafténico
>27,<35	>36,<47	>26,<33	<1	<10	parafínico-nafténico- aromático
<8	>57,<78	>20,<25	<0.5	<20	Aromático

2.1.3.2. Factores de caracterización

La información química más directa es a menudo deseable y se puede suministrar por medio de varias correlaciones entre el rendimiento y la aromaticidad y parafinidad de los aceites, los dos más ampliamente usados son el factor de caracterización Watson (K_w) y el índice de correlación (IC) desarrollado por el U.S. Bureau of Mines.

El K_w , se da por la ecuación 2 y oscila entre menos de 10 para materiales altamente aromáticos hasta casi 15 para compuestos altamente parafínicos. Los aceites crudos muestran una gama más estrecha de K_w y varían de 10,5 para un crudo altamente nafténico a 12,9 para un crudo base parafínico.

$$K_w = \frac{K^{\frac{1}{3}}}{d} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde K es el punto de ebullición promedio de la fracción de petróleo, determinado por el método estándar y d es la gravedad específica⁹.

De acuerdo a la literatura³, el IC, calculado con la ecuación 3, se basa en la gráfica de gravedad específica frente al recíproco del punto de ebullición en grados Kelvin. Para los hidrocarburos puros, se da un valor de IC =0 a las series parafínicas normales y IC =100 para benceno. Así, cuanto menor sea el valor de IC, mayores serán las concentraciones de parafinas en la fracción; Y cuanto mayor sea el valor de IC, mayores serán las concentraciones de naftenos y aromáticos⁹.

$$IC = 473.7d - 456.8 + \frac{48.640}{K} \quad \text{Ec. 3}$$

2.2. Métodos para la recuperación de aceites crudos pesados

La recuperación, en la industria del petróleo, es la extracción de petróleo de un depósito. Los diferentes métodos mediante los cuales esto puede lograrse, van desde la recuperación debido que la energía del depósito (es decir, el petróleo fluye desde el pozo sin asistencia) hasta métodos de recuperación mejorados en los que se agrega una considerable cantidad de energía al depósito para extraer el petróleo³.

2.2.1. Procesos de Recuperación Primaria

La recuperación primaria ocurre cuando los pozos producen debido a la energía natural de la expansión de gas y agua dentro de la formación productora, lo que empuja los fluidos hacia el pozo y posteriormente los eleva a la superficie⁴.

Este primer método de producción de petróleo depende de la energía natural del yacimiento para conducir el petróleo a través de la compleja red de poros hacia la zona de pozos. El petróleo crudo sale del depósito al pozo por uno o más de tres procesos:

- impulsión por gas disuelto.
- impulsión por casquete de gas.
- impulsión por agua

Para las operaciones de recuperación primaria, no se requiere equipo de bombeo. La tasa de producción de un pozo que fluye tiende a disminuir a medida

que se gasta la energía natural del reservorio. Cuando un pozo que fluye ya no produce a una velocidad eficiente, se instala una bomba³.

2.2.2. Procesos de Recuperación Secundaria

A menudo, el petróleo restante en el pozo se extrae utilizando métodos secundarios de recuperación de petróleo. Estos métodos usan diversas técnicas para ayudar a recuperar el petróleo de los depósitos agotados o de baja presión.

Algunas de las técnicas de recuperación secundaria incluyen:

- Bombas en la superficie o sumergidas, para llevar el aceite a la superficie.
- Aumento de la presión del yacimiento mediante inyección de agua e inyección de gas en el depósito.

2.2.3. Procesos de Recuperación Mejorada (EOR)

Ciertos tipos de yacimientos, como los que tienen aceites crudos muy viscosos y algunos depósitos de carbonato de baja permeabilidad (piedra caliza, dolomita o sílex), responden mal a las técnicas convencionales de recuperación secundaria. Se aplican o inician los métodos de recuperación mejorada (o recuperación terciaria) cuando las técnicas secundarias de recuperación de petróleo ya no son suficientes para mantener la producción.

Los métodos mejorados de recuperación de petróleo están diseñados para reducir la viscosidad del petróleo crudo (es decir, para reducir el punto de fluidez del petróleo crudo), aumentando así la producción de petróleo.

Los procesos de recuperación mejorada utilizan efectos térmicos, químicos o de comportamiento de fluidos para reducir o eliminar las fuerzas capilares que atrapan el aceite dentro de los poros de rocas, diluir el aceite o mejorar su movilidad o alterar la movilidad de los fluidos desplazados.

- **Métodos químicos:** incluyen procesos de inyección de polímeros, inyección de surfactantes (micelas o polímeros y microemulsiones) e inyecciones alcalinas.
- **Métodos Térmicos:** incluyen inyección cíclica de vapor, inyección continua de vapor y combustión *in situ*.

La figura 5 representa la aplicabilidad de algunos métodos conforme a las propiedades del crudo³.

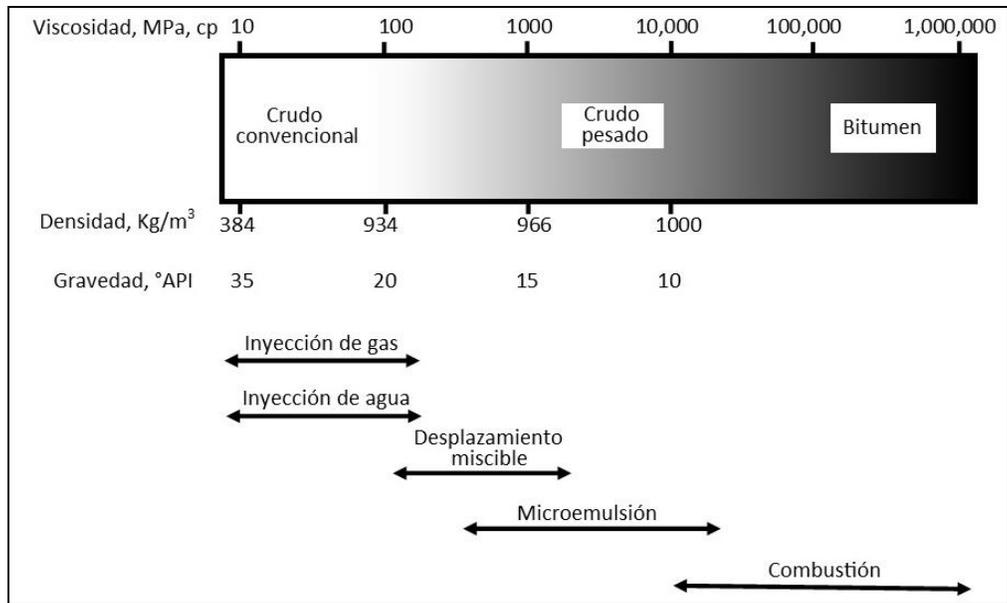


Figura 5. Aplicabilidad de métodos de recuperación³.

2.3. Métodos para mejorar las características del flujo

Como ya se ha mencionado, el flujo de crudo pesado a través de tuberías se torna difícil debido a su elevada viscosidad y baja movilidad a temperatura de yacimiento. Hart¹⁴ menciona la dificultad que presenta el transporte y refinamiento convencional de aceites pesados debido a su contenido de asfaltenos, metales pesados y salmuera, además enfatizando problemas de corrosión en el oleoducto estimulada por la presencia de salmuera o sal en el crudo pesado.

De acuerdo a Hart¹⁴, los métodos usados para facilitar el transporte de aceites pesados y bitumen a través de tuberías generalmente se agrupan en tres como se muestra en la figura 6.

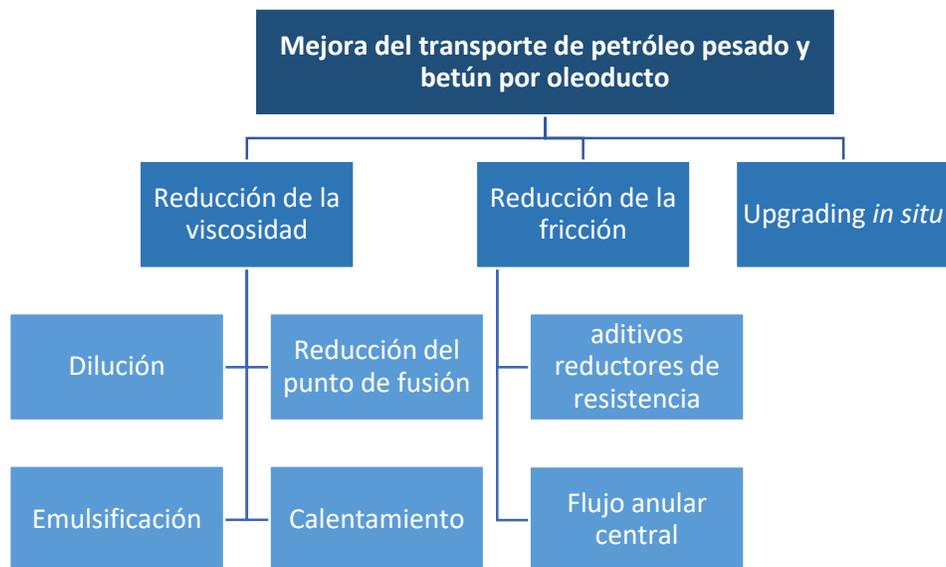


Figura 6. Esquema de métodos para mejorar el flujo de crudo pesado y bitumen a través de tuberías.¹⁴

2.3.1. Calentamiento

La aplicación de calor ha sido ampliamente utilizada para mejorar el flujo de aceites pesados. Esta se basa en la reducción de la viscosidad de fluidos con el aumento de la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad depende principalmente de la composición química del aceite, pero también de otros factores como la volatilidad. Para sistemas complejos, tal como lo es el aceite crudo, un incremento en la temperatura afecta principalmente a las estructuras macromoleculares del petróleo, promoviendo la disrupción del agregado y manteniendo dispersas las unidades monoméricas¹⁵. De este modo, las propiedades de flujo del sistema disperso deben ser más favorables, reduciendo la resistencia a fluir de los aceites.

Aunque es ampliamente difundido como un método para la reducción de la viscosidad de aceites, el calentamiento es costoso debido al alto costo de generación de calor para calentar un gran volumen de aceite y evitar la pérdida de calor a los alrededores del oleoducto, especialmente cuando se aplica en regiones frías.

2.3.2. Dilución

La dilución es uno de los métodos más antiguos y preferidos para la reducción de la viscosidad de aceites pesados. Consiste en adicionar hidrocarburos líquidos más ligeros a los aceites pesados, los cuales son típicamente los productos condensados de la producción de gas natural. Con esta opción se logra disminuir la viscosidad y facilitar la movilidad en los ductos, una proporción desde 20-30% de solvente puede ser suficiente para evitar altas caídas de presión o la necesidad de altas temperaturas. Sin embargo, puede requerir una mayor inversión en infraestructura de bombeo y ductos debido a que se incrementa el volumen de transporte.

Además, cualquier cambio en la composición de los aceites puede afectar en la relación requerida de aceite/solvente, por lo tanto es importante predeterminar esta relación por simples reglas de mezclado y debe ponerse especial atención en realizar una medición confiable de la viscosidad y compatibilidad del aceite crudo y de las mezclas¹⁶.

2.3.3. Emulsiones de aceite crudo en agua

Las emulsiones ocurren naturalmente en la producción y transporte de petróleo, principalmente las de agua en aceite (W/O). Tales emulsiones son perjudiciales para la producción de aceite debido a que la viscosidad del aceite aumenta, incrementan los problemas de corrosión y son difíciles de romper en las unidades de desalado y deshidratación antes del refinado.

En una emulsión aceite crudo extra pesado en agua (O/W), la fase oleosa se dispersa en la fase continua de agua. La emulsión O/W reduce la viscosidad de aceites pesados y betunes y proporcionan una alternativa al uso de diluyentes o calor para reducir la viscosidad en los oleoductos.

En la industria petrolera se debe transportar tanto aceite como sea posible y tan poca agua como sea posible por razones económicas. Sin embargo, la viscosidad requerida para el transporte, típicamente alrededor de 400 cP a temperatura ambiente, se puede alcanzar solamente con 25-30% p/p de contenido de agua. Por encima del 70% de aceite en emulsión, la viscosidad puede llegar a ser demasiado alta o a invertir a la emulsión W/O. La adición de surfactantes (de bajo peso molecular) es necesaria para reducir la tensión interfacial del aceite y en algunos casos sustancias adicionales como agentes estabilizantes (alto peso molecular) para evitar la separación de fases. Es necesario desarrollar surfactantes que puedan formar una emulsión meta-estable y fácil de romper que requiera la cantidad mínima de surfactante y otros aditivos¹⁶.

2.3.4. Transporte lubricado (Flujo anular)

El transporte de aceites pesados lubricados por agua es una tecnología basada en un fenómeno natural en el que una fase menos viscosa migra a la región de alto cizallamiento cerca de la pared del ducto, donde se lubrica el flujo¹⁴. Josheph¹⁷ afirma que debido a que las presiones de bombeo se equilibran con el esfuerzo de corte en el agua, los flujos lubricados requieren presiones comparables a las de bombeo de agua sola con el mismo caudal, independientemente de la viscosidad del aceite. El flujo lubricado en un núcleo de aceite se llama flujo anular central.

Uno de los principales problemas en la implementación del flujo de núcleo anular es la acumulación de aceite en las paredes de oleoductos, la adherencia gradual de aceite puede causar un bloqueo en la en la sección del ducto, impidiendo el flujo.

2.3.5. Mejoramiento *in situ*

En la literatura revisada, Hart¹⁴ menciona que el mejoramiento *in situ* se puede llevar a cabo por diversos métodos térmicos de recuperación mejorada de petróleo. Estos se basan en el rompimiento de moléculas pesadas en más pequeñas mediante la adición de calor (craqueo térmico), reduciendo la viscosidad del crudo pesado y bitumen para mejorar su flujo desde el depósito de petróleo al pozo de producción. El proceso denominado THAI-CAPRI integra un proceso de actualización catalítica en la recuperación.

2.3.5.1. Acuatermolisis

De acuerdo a Maity y colaboradores¹⁸, el craqueo térmico en presencia de agua fue nombrado por primera vez acuatermolisis por Hyne et al. Este proceso consiste en la adición de agua supercalentada o vapor (100 a 180°C), la cual transporta energía en forma de calor que rompe las moléculas grandes (asfaltenos y resinas) y como consecuencia se obtiene la reducción de la viscosidad y mejoran las propiedades de flujo de los aceites pesados. Es un hecho bien conocido que los hidrocarburos se descomponen a temperaturas por encima de 300 ° C si el agua está presente o no.

2.4. Acuatermolisis catalítica

En investigaciones posteriores¹⁹ a las de Maity y colaboradores, se descubrió que la acuatermolisis tiene un efecto mínimo en los aceites extra pesados únicamente en presencia del vapor de inyección, observándose una pequeña reducción de la viscosidad y un pequeño cambio en los componentes del aceite pesado. Esto se atribuye a que existe una interacción entre los heteroátomos de S, N y O en el aceite y otros grupos a través de enlaces de hidrógeno o fuerzas de van der Waals que conducen a la polimerización, formando moléculas de mayor peso molecular que causan la regresión de viscosidad.

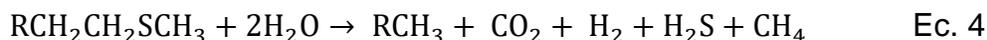
El uso de un catalizador en acuatermolisis promueve el rompimiento de las moléculas más grandes y otras reacciones sinérgicas como hidrogenación (que incrementa la relación H/C) y apertura de anillos, eventualmente reduciendo la viscosidad de los aceites, beneficiando la explotación, transporte y reformado del petróleo.

Además, la presencia de aditivos donadores de hidrógeno durante el proceso de acuatermolisis puede tener un efecto favorable en la reacción general ya que además de la reducción de viscosidad de los aceites, ha sido notada la disminución de la regresión de la viscosidad después de la reacción. Esta regresión suele ocurrir ya que las cadenas activas producidas como sub-producto de la reacción de acuatermolisis pueden reaccionar entre ellas, creando una de alto peso molecular. Por otro lado, con una cantidad suficiente de H₂ activo, la cadena activa reaccionará con el H₂ activo para producir una cadena de bajo peso molecular²⁰.

Todas las reacciones entre el aceite pesado, vapor y catalizadores se describen como "acuatermolisis catalítica"²¹.

2.4.1. Reacciones de acuatermolisis catalítica

Hyne et al.²² propusieron la siguiente reacción para la acuatermolisis:



Ellos descubrieron que después de la acuatermolisis, el contenido de compuestos saturados y aromáticos incrementaba, mientras que los de resinas y asfaltenos disminuían.

En el estudio de Chuan y colaboradores²³, se reporta que las reacciones de acuatermolisis incluyen, entre otras reacciones, pirólisis, hidrogenación, apertura de anillos, cierre de anillos y desulfuración; que involucran enlaces C–S, C–N, C–O, C–C, C=S, C=O, C=N y C=S. Otros autores¹⁹ han estudiado el mecanismo de acuatermolisis catalítica, demostrando que se llevan a cabo 7 tipos de acciones: pirólisis; depolimerización; hidrogenación; isomerización; apertura de anillos; oxigenación, alcoholización y esterificación; y reconstrucción.

De acuerdo a Speight³, la ruptura del enlace C-S y la generación de gas hidrógeno a partir del agua son el principal mecanismo de la acuatermólisis.

2.4.2. Catalizadores utilizados para acuatermólisis catalítica

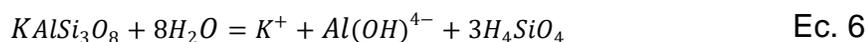
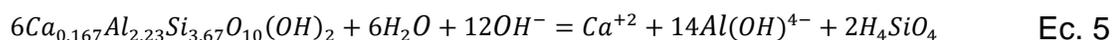
En la literatura se han reportado una gran variedad de catalizadores con aplicaciones de procesamiento de aceites, tales como sales de iones metálicos de transición, compuestos metálicos de transición, óxidos metálicos, tierras raras, algunos superácidos sólidos, etc.

Maity y colaboradores¹⁸ clasifican los catalizadores usados en acuatermólisis catalítica de acuerdo a su solubilidad, en cuatro categorías: Minerales, catalizadores hidrosolubles, catalizadores solubles en aceite y catalizadores dispersos. Los cuales se discuten a continuación.

2.4.2.1. Catalizadores minerales.

Un depósito de aceite consiste en arena y mineral, por lo tanto, la idea de este tipo de catalizadores es que el mineral presente naturalmente en el depósito pueda participar en la reacción en las condiciones de inyección de vapor.

Un depósito de petróleo es un medio de poros grandes que consiste en arenas, minerales de arcilla y minerales no arcillosos. Un mineral típico contiene un alto porcentaje de roca (consiste en cuarzo, feldespato, etc.) y mineral de arcilla (sobre todo montmorillonita). Cuando se inyecta vapor de alta temperatura en un depósito, la montmorillonita y el feldespato toman parte en las siguientes reacciones químicas:



Se supone que el Al^{3+} interactúa con el H_4SiO_4 producido y genera un grupo hidroxilo superficial con fuerte acidez. La acidez de Bronsted también se produce post-disociación del agua y adsorción en la superficie de Al^{3+} . El grupo $SiOOHAl$ está polarizado por la asimetría del ambiente y produce una fuerte acidez. Por lo tanto, un mineral que reacciona con vapor de agua puede producir un entorno ácido similar al que hace la sílice-alúmina amorfa. Así, de una manera similar a la sílice-alúmina amorfa, el mineral puede acelerar la acuatermólisis y por lo tanto reduce la viscosidad de los aceites pesados tratados. Además, cuando el mineral se utiliza con los metales, este mineral actúa como soporte para metales que proporcionan un catalizador más eficaz¹⁸.

2.4.2.2. Catalizadores solubles en agua.

También son conocidos como hidrosolubles o hidrofílicos ya que tienen afinidad por el agua. Clark et al.⁶ estuvieron entre los primeros autores en mostrar catalizadores solubles en agua como buenos materiales para la acuatermolisis, estos estuvieron basados en metales de transición como rutenio y hierro. Concluyeron que estas sales metálicas en soluciones acuosas pueden atacar los enlaces C-O, C-S o C-N de la mayoría de los compuestos de petróleo pesado y producir homólogos de bajo peso molecular/viscosidad irreversiblemente⁶.

Chen et al.²⁴ Investigaron la catálisis de la sal de heteropoliácido de keggin durante la acuatermolisis de aceites pesados. Esta sal tiene la capacidad de reacción de acidez, redox y pseudo-fase líquida. El catalizador de nano-keggin promueve la pirólisis de asfaltenos y resina a las fracciones más ligeras como los saturados y los aromáticos. Además, el catalizador no sólo rompe el enlace C-S sino también el enlace C-O y por lo tanto reduce la viscosidad del aceite tratado.

Muraza y Galadima²⁵ afirman que este tipo de catalizadores tienen la ventaja de que son preparados usando procedimientos simples a un bajo costo en comparación con muchos otros catalizadores. Sin embargo, son menos activos para aceites súper pesados debido a sus complejas composiciones. Por lo tanto, es altamente prospectivo para esta aplicación.

2.4.2.3. Catalizadores solubles en aceite.

Ya que los catalizadores hidrofílicos no se mezclan con el aceite, éstos no se pueden utilizar de manera eficaz en el procesamiento de aceites. Esta idea condujo al desarrollo de catalizadores solubles en aceite (liposolubles o lipofílicos).

Wen et al.²⁶ encontraron que al oleato de molibdeno como un catalizador efectivo para acuatermolisis ya que se mezcla completamente con aceites pesados. Este catalizador es sintetizado a partir del precursor MoO_3 y ácido oleico en agua. Se utilizó una cantidad de catalizador (0,5% en peso) relativamente baja en comparación con trabajos previos al suyo y también un método de preparación más sencillo, consiguiendo una reducción de la viscosidad del 90% durante la reacción a 240 °C. Se produjo una gran cantidad de gases como CO_2 , H_2S e hidrocarburos ligeros, principalmente C_2 - C_7 . También se observó un aumento en la relación hidrógeno a carbono. La cantidad de compuestos saturados y aromáticos aumentó mientras que el contenido de asfaltenos y resinas disminuyó, lo cual indica que algunos hidrocarburos cíclicos pueden convertirse en aromáticos.

En un estudio realizado por Yufeng et al.²⁷ para investigar el comportamiento de reacción de acuatermolisis y su cambio de propiedad después de la reacción, se utilizaron catalizadores solubles en agua (NiSO_4 y FeSO_4) y catalizadores solubles en aceite (naftenato de níquel y naftenato de hierro). Concluyeron que en la acuatermolisis de asfaltenos y resina, la secuencia de actividad catalítica fue la

siguiente: Sin catalizador $\text{NiSO}_4 < \text{FeSO}_4 < \text{NiN} < \text{FeN}$. La conversión de asfaltenos fue de 3,8%-14,9%, mientras que la conversión de resina fue de 8,1%-22,9%, observando que los catalizadores solubles en aceite presentaron mejor capacidad catalítica que los solubles en agua. En presencia de catalizadores, la cantidad de H_2 y CO en los productos aumentó significativamente, mientras que el gas H_2S disminuyó.

2.4.2.4. Catalizadores Dispersos

Estos catalizadores no se disuelven en agua ni en aceite, sin embargo, pueden estar muy dispersos tanto en agua como en aceite, logrando un contacto efectivo muy elevado del catalizador con agua y aceite. Tal es el caso de las nanopartículas dispersas en forma de polvo.

Xu et al.²⁸ afirman que la adición de catalizadores finamente dispersados podría mejorar la distribución y el rendimiento de los productos de craqueo e inhibir la formación de gas de craqueo y coque. El grado de dispersión y el tamaño de las partículas de catalizador afectan fuertemente la actividad. Un catalizador bien dispersado debe favorecer la absorción rápida de hidrógeno para evitar la condensación de radicales libres que conduce a la formación de coque. Se pueden conseguir altos niveles de dispersión del catalizador introduciéndolo tanto en forma de polvo finamente dividido como en precursores de catalizador soluble en agua-aceite en la alimentación.

Por otro lado, Maity et al.¹⁸, mencionan que, los catalizadores dispersos no son tan eficaces en un campo de petróleo real como lo son en el laboratorio. La eficiencia de estos catalizadores en un campo de aceite depende de la homogeneidad de la temperatura en pozo petrolero. Cuando el agua sobrecalentada es inyectada en el depósito de aceite, la temperatura de la superficie del aceite es alta. Sin embargo, la temperatura es gradualmente más baja en la profundidad del suelo de aceite y por lo tanto el catalizador pierde su actividad. Sin embargo, en contraste con los catalizadores solubles en agua, éstos tienen una mayor capacidad de contacto con aceite pesado y por lo tanto producen los resultados esperados.

Un ejemplo de la alta eficiencia que pueden presentar estos catalizadores es el estudio realizado por Wang et al.¹⁹, de la acuatermolisis catalizada por Fe^{3+} y Mo^{6+} (dos iones catalíticos típicos), los resultados muestran una reducción de la viscosidad del 95,6% para el aceite extrapesado con hierro sulfónico aromático y un 99,3% para el aceite extrapesado con molibdeno sulfónico aromático. El hierro sulfónico aromático provocó más cambios en las resinas, hidrocarburos saturados y grupos que contienen oxígeno, mientras que el uso del molibdeno sulfónico aromático produjo más cambios en los asfaltenos, hidrocarburos aromáticos y grupos que contienen azufre.

Nanocatalizadores

Los nanocatalizadores tienen un área superficial relativamente alta, además de que el proceso de separación es más fácil después de la acuatermólisis catalítica y, después de un tratamiento térmico adecuado, están disponibles para ser reutilizados en el proceso con un desempeño adecuado¹⁹.

Un catalizador de nano-níquel fue estudiado por Li et al.⁵ Usando el método de síntesis por microemulsión. Se obtuvieron nanopartículas de forma esferoidal con un tamaño medio de partícula de 6.3 nm y se usaron en el proceso de reducción de viscosidad de aceite extra-pesado de Liaohe por acuatermólisis a 280°C. Se demostró que el nano-níquel puede catalizar la reacción de acuatermólisis de aceites extrapesados, alcanzando una reducción de la viscosidad mayor a 98% (medida a 50°C) por los efectos sinérgicos del mejoramiento, la emulsión y la dilución del catalizador, además el contenido de azufre se redujo de 0.45% a 0.23%, mientras que el contenido de resinas y asfaltenos se redujo un 15.83% y 15.33% respectivamente.

Los óxidos metálicos también han sido utilizados como catalizadores en procesos de refinado de petróleo. En el trabajo de Nassar et al.²⁹, se utilizaron nanopartículas de óxidos metálicos: Fe₂O₃ con tamaño de partícula estimado de 22 nm, Co₃O₄ (22 nm) y NiO (12 nm); para someterse a un proceso de adsorción de asfaltenos y gasificación/craqueo catalíticos con vapor. Se descubrió que las nanopartículas eran muy eficientes para estas operaciones. La afinidad por adsorción de asfaltenos en la superficie de las nanopartículas siguió el siguiente orden: NiO>Co₃O₄>Fe₂O₃; siguiendo el mismo orden para gasificación/agrietamiento catalítico. El porcentaje calculado de conversión de asfaltenos a la temperatura de inicio para las nanopartículas NiO, Co₃O₄ y Fe₃O₄ fue de 37, 32 y 21%, respectivamente. Los autores concluyeron que aparentemente existe una relación directa entre la constante de afinidad y la actividad catalítica. Entre las nanopartículas ensayadas, las nanopartículas NiO mostraron la mayor afinidad de adsorción y actividad catalítica para asfaltenos.

El desarrollo de nanocompositos ha ganado popularidad en los últimos años. Tal es el caso de los compositos con hematita que se realizan con el objetivo de evitar la aglomeración debido a su interacción de superficie magnética. Iskandar et al.³⁰, sintetizaron un nanocomposito α -Fe₃O₄/zeolita usando coprecipitación asistida por microondas y probaron su desempeño catalítico en la reducción de la viscosidad del aceite pesado por reacción de acuatermólisis. La reacción se realizó a 200 ° C durante 6 h con una relación α -Fe₃O₄/zeolita de 1 a 4, alcanzando una reducción de la viscosidad del aceite pesado del 92%. Se observó que la zeolita produjo acidez de Bronsted, causando la hidrogenación durante la reacción del acuatermólisis.

Ante la dificultad para separar y reciclar catalizadores metálicos, que terminan convirtiéndose en contaminantes de los aceites, y para reducir el consecuente impacto ambiental, Guo et al.³¹, desarrollaron el trabajo de investigación sobre

catalizadores eficientes libres de metales. Se llevó a cabo la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno como compuesto modelo, catalizada por diversos nanomateriales de carbono: nanotubos de carbono (CNTs) comerciales con diámetros exteriores de 10-20 nm y 40-60 nm, negro de carbón (KB) y nanoplaquetas de grafeno (GNPs) de 10–15 nm de espesor. Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones similares a las condiciones reales del yacimiento, de 120-180 ° C y <3 MPa. Los resultados experimentales mostraron que el KB con un área superficial específica ultra alta y GNPs con grafitización superior exhiben actividad HDS similar, y que es mucho mejor que la de los CNTs. Los autores proponen que el grado de grafitización de los nanocatalizadores basados en carbono es de gran importancia en las reacciones HDS. Con la aplicación de estos catalizadores de carbono se hará más amigable con el ambiente el proceso de mejoramiento de aceites y se reducirán significativamente los costos de operación.

En otro trabajo similar³², se utilizaron nanomateriales de carbono, ketjenblack (KB) de carbono, nanotubos de carbono (CNTs) y nano plaquetas de grafeno y zeolita soportando nanopartículas de níquel (Ni) como catalizadores en el mejoramiento de crudo pesado. Los parámetros de reacción fueron optimizados a 300°C y 2 horas con una fuente externa de hidrógeno. El catalizador soportado Ni/KB muestra la relación de reducción de viscosidad más alta (75%) con respecto a los catalizadores Ni/CNT, Ni/GNP y Ni/zeolita, indicando un posible efecto sinérgico entre las nanopartículas de Ni y el soporte. Los autores concluyen que la descomposición de compuestos de ácidos carboxílicos contribuye en gran medida a la reducción de la viscosidad y Ni/KB puede catalizar el proceso de descomposición con eficacia.

El catalizador soportado, compuesto de nanopartículas y soporte, es ampliamente usado en catálisis heterogénea. Al anclar las nanopartículas activas en la superficie del material de soporte, se mantiene una buena dispersión y, por lo tanto, una utilización eficiente de nanopartículas. El posible efecto sinérgico entre las nanopartículas activas y el soporte también puede mejorar la actividad catalítica o la selectividad.

2.4.3. Donadores de Hidrógeno

Algunos solventes se usan comúnmente como donadores de hidrógeno junto con catalizadores. Diversos autores coinciden en que la presencia de un aditivo donador de hidrógeno durante el proceso de acuatermolisis tiene un efecto favorable en la reacción general, ya que estos promueven la hidrogenación en general.

Se dice que el donador de hidrógeno es otro factor crítico en la mejora del crudo pesado, ya que los átomos de hidrógeno externos son normalmente necesarios para saturar las moléculas pesadas de hidrocarburos para el craqueo. De lo contrario, la redistribución de hidrógeno en las moléculas de aceite originales generaría coque en el proceso de mejora³¹.

De acuerdo con Muraza²⁵, existe un efecto sinérgico entre un material catalizador y donador de hidrógeno que implica la transferencia de hidrógeno con posterior escisión y agrietamiento sobre las partículas de catalizador.

En el proceso de acuatermolisis catalizado con níquel, estudiado por Wei y colaboradores⁵, se demostró que el metilciclohexano, utilizado para la preparación del catalizador por microemulsión, actúa como donador de hidrógeno. Durante la reacción, este compuesto puede deshidrogenarse y convertirse en tolueno. El hidrógeno producido puede transferirse al aceite extrapesado, y aumentar la relación molar H / C de la mezcla de resinas y asfaltenos.

En el trabajo de Zhao et al.³³, se estudió el efecto de la formamida como donador de hidrógeno, se validó que cuando se aumenta la cantidad de donador de hidrógeno añadido, se aumenta la velocidad de reducción de viscosidad y los contenidos de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos, disminuyendo los contenidos de resinas y asfaltos. Los autores de este estudio concluyen que, además de reducir la viscosidad del aceite, la formamida también funciona como disolvente para diluir los radicales libres de las moléculas de hidrocarburos, reducir las oportunidades de colisión de radicales libres, proporcionar átomos de hidrógeno activos e inhibir la agregación de aceite pesado, lo cual es útil para la hidrodesulfuración y la reducción de la viscosidad del aceite pesado.

Mohammad y Mamora³⁴ estudiaron la factibilidad del mejoramiento de aceites con el uso de un donador de hidrógeno, tetralin, y un catalizador organometálico, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$. Consideraron tres casos de estudio: inyección de vapor puro, inyección de vapor puro con tetralin e inyección de vapor puro con tetralin y catalizador. Se observó que cuando se usa tetralin con el catalizador, el aumento de la gravedad API y reducción de la viscosidad es prominente. Además, las remociones de metales son las más altas cuando el aceite se trata con la solución de tetralin-catalizador. También se observa la mejora de la relación hidrógeno-carbón.

2.4.4. El rol del agua

De acuerdo a Dejhosseini y colaboradores³⁵, el uso de agua para la producción de combustibles más ligeros a partir de aceites pesados podría ser un método prometedor si el agua pudiera actuar como fuente de hidrógeno. Se espera que el agua supercrítica (por encima de su temperatura crítica y presión crítica: 647 K y 22,1 MPa respectivamente), proporcione un nuevo medio de reacción para el mejoramiento de petróleo pesado debido a la solubilidad de hidrocarburos pesados en agua supercrítica y la reactividad del agua supercrítica como fuente de radicales. El agua supercrítica forma una sola fase con los hidrocarburos que tienen un peso molecular relativamente alto. También se sabe que esta funciona como una fuente de radicales en la reacción de oxidación y, por lo tanto, se espera que sea una fuente de hidrógeno en la descomposición térmica de hidrocarburos, que es también una reacción radicalaria.

El mismo autor afirma que para mejorar la hidrogenación catalítica utilizando el hidrógeno generado a partir de moléculas de agua, se debe aumentar la concentración de agua y, por lo tanto, se espera que el agua supercrítica sea un reactivo efectivo para el craqueo catalítico debido a su alta concentración.

2.4.5. Desactivación y envenenamiento del catalizador

La desactivación del catalizador es un fenómeno complejo. Los contaminantes presentes en la alimentación pueden envenenar, es decir desactivar, los sitios activos del catalizador; su superficie y sus poros pueden cubrirse con carbono o coque producido por reacciones no deseadas de reactivos hidrocarbonados, productos intermedios y finales; el catalizador puede no resistir la alta temperatura utilizada, etc. Las principales causas de desactivación pueden clasificarse como *envenenamiento*, *formación de depósitos*, *degradación térmica* (sinterización, evaporación), *daños mecánicos y corrosión/lixiviación* por la mezcla de reacción. Cabe señalar que las causas enumeradas suelen ser interdependientes³⁶.

Básicamente, el envenenamiento de los catalizadores de hidroprocesamiento ocurre por una o varias causas como bloqueo del sitio activo por especies fuertemente adsorbidas, cobertura del sitio activo por depósitos de coque o metales, constreñimiento/bloqueo de la boca del poro o sinterización de la fase activa. Un veneno es una sustancia que compite por la adsorción en los sitios activos, cuya adsorción puede ser reversible o irreversible³⁷.

Fahim y colaboradores ¹² afirman que las impurezas que pueden causar la desactivación o el envenenamiento del catalizador en procesos de refinamiento del petróleo incluyen: coque, azufre, nitrógeno, metales y agua. El nitrógeno tiende a envenenar el catalizador neutralizando sus sitios ácidos. El envenenamiento por azufre es debido al deslizamiento de mercaptano y sulfuro de hidrógeno junto con la alimentación. También existe la posibilidad de envenenamiento por catalizador debido al transporte de sulfato con vapor de agua en vapor y H₂S disuelto en agua impura de alimentación.

La desactivación da como resultado la poca estabilidad del catalizador o una disminución lenta de la conversión con el tiempo. El tipo y grado de desactivación dependerá de las características de la alimentación de acuerdo a los autores³⁷. Inicialmente, la deposición de coque causa una rápida desactivación que en varias horas alcanza un estado pseudo-estacionario. A continuación, se observa la desactivación por depósitos metálicos durante un período más largo hasta que se observa una drástica desactivación causada por la restricción de los poros y el bloqueo.

Además, los mismos autores afirman que la deposición de coque es influenciada por la composición de la alimentación, las propiedades del catalizador, la presión parcial del hidrógeno y la temperatura de operación.

La desactivación por coque y metales se produce en mayor medida en alimentaciones pesadas. Además, la deposición de coque aumenta con el intervalo de ebullición de la alimentación. Sin embargo, para alimentaciones con un intervalo de ebullición similar, causa un envenenamiento más severo la que tenga la mayor concentración de precursores de coque, tales como aromáticos y compuestos heterocíclicos.

La composición de la superficie catalítica es de gran importancia para controlar el grado de deposición de coque. Los precursores de coque como alquenos, aromáticos y heterocíclicos pueden transformarse en especies de mayor peso molecular si no hay suficiente hidrógeno activo para evitarlo. La presencia de una alta concentración de hidrógeno activo en la superficie del catalizador puede convertir los precursores de coque en productos estables. Sin embargo, a altas temperaturas de funcionamiento, la probabilidad de esta conversión disminuye debido a limitaciones termodinámicas.

En cuanto a la desactivación por metales, en la misma referencia ³⁷, se menciona que la deposición de metales causa un problema importante en la refinación. Una de las razones del aumento continuo del contenido de metal catalítico es que, durante el hidroprocesado, los metales (en su mayoría V y Ni) se convierten en sulfuros, que autocatalizan la reacción de deposición de metal. Por lo tanto, la reacción de desmetalización puede continuar en los sitios recién creados después de que los sitios activos originales del catalizador hayan sido cubiertos por depósitos metálicos. Debido a esto, los esquemas de hidroprocesamiento utilizan a menudo catalizadores de hidrodeshidrogenación para eliminar selectivamente los metales y proteger los catalizadores de aguas abajo.

2.4.6. Temperatura de operación

El efecto de la temperatura de operación en los depósitos de coque de catalizador es descrita por Ancheyta y Speight³⁷ del siguiente modo: A baja temperatura, el coque aumenta porque la conversión de especies pesadas en fracciones más ligeras es lenta y la vida útil de las moléculas pesadas en la superficie del catalizador se prolonga, aumentando la posibilidad de reacciones de polimerización. Otra razón para esta observación podría ser que las resinas se convierten más rápido que los asfaltenos, provocando la precipitación de este último. Por encima de 375 °C, la transformación de asfaltenos puede aumentar debido a la mayor temperatura, pero también porque la hidrogenación de precursores de coque compite exitosamente con su polimerización. Un aumento drástico de la formación de coque por encima de 440 °C es posiblemente debido a un aumento en la deshidrogenación, seguido de reacciones de policondensación.

2.4.7. Regeneración de catalizadores desactivados

Una vez que la actividad del catalizador ha disminuido hasta un nivel crítico, se suele regenerar y reutilizar el catalizador; la eliminación del catalizador suele ser

el último recurso, especialmente teniendo en cuenta las consideraciones ambientales. La regeneración consiste en la quema de los depósitos carbonosos en presencia de oxígeno y gas inerte a temperatura controlada. La regeneración completa de los catalizadores gastados de aceites pesados es difícil debido a la presencia de sulfuros metálicos que no pueden ser completamente quemados y dejan óxidos metálicos (de vanadio y níquel) sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, el envenenamiento por deposición de metales es típicamente irreversible. Los depósitos metálicos pueden eliminarse parcialmente del catalizador mediante una lixiviación suave para no destruir el soporte y evitar la eliminación excesiva del metal catalítico. Por lo tanto, es prácticamente imposible la regeneración completa del catalizador. Durante la regeneración oxidativa del catalizador puede producirse sinterización y redistribución de la fase metálica activa con la consecuente pérdida de sitios activos, también puede ocurrir una disminución en la resistencia a la trituración y pérdida de la fase activa por desgaste de la partícula del catalizador durante la regeneración. Por ello, una manipulación cuidadosa del catalizador y el control de la temperatura de regeneración y la composición del gas (por ejemplo, oxígeno/nitrógeno) serán útiles para recuperar tanto como sea posible los sitios catalíticos originales y actividad catalítica ³⁷.

De acuerdo a Moulijn ³⁶, es preferible la prevención del envenenamiento, ya que la regeneración puede no ser fácil y puede implicar tratamientos específicos para venenos específicos. Por ejemplo, la formación de sulfuro metálico desactiva los catalizadores metálicos soportados. Por oxidación, estos sulfuros pueden convertirse en trióxido de azufre, que se desorbe del metal. La reducción subsiguiente regenera entonces el catalizador envenenado. Desafortunadamente, el trióxido de azufre puede reaccionar con el soporte, a menudo reacciona con la alúmina, para formar sulfatos. Sin embargo, la formación de muchos sulfatos es favorable termodinámicamente sólo hasta una cierta temperatura, por encima de la cual el sulfato se rompe para formar SO_x, que puede ser eliminado en la fase gaseosa. Los mismos principios se aplican a muchos de este grupo de venenos [N, P, As, Sb (VA) y O, S, Se, Te (VIA)].

2.4.8. Reducción de la viscosidad e incremento de los grados API

La viscosidad es considerada como uno de los factores más importantes para el transporte de aceites pesados a través de tuberías. Según Hashemi y colaboradores⁷, para el transporte comercial de bitumen, la gravedad API se incrementa a un número de 19-21 API y su viscosidad se reduce a aproximadamente (250 cP a 10 °C). Actualmente, se realiza la mayor parte del enriquecimiento en superficie, utilizando instalaciones de mejoramiento en superficie o utilizando un diluyente adecuado para satisfacer estas especificaciones de la materia prima. Los autores muestran ejemplos en los cuales se ha demostrado que la presencia de nanocatalizadores dentro del medio tiene un efecto dramático sobre la reducción de la viscosidad del bitumen de Athabasca. Se observa que la viscosidad de los productos se reduce frente al tiempo de la reacción, la reducción

de la viscosidad es mayor a temperaturas más altas y además se produce un aumento en la gravedad API del líquido producido. De forma similar, la gravedad API de los productos se puede emplear como un signo de mejora de la calidad. Como resultado de la mejora de las materias primas pesadas, la densidad del producto disminuye y la gravedad API aumenta.

3. PLANTEAMIENTO

3.1. Justificación

Como se ha mencionado en la introducción, la industria petrolera comienza un periodo de procesamiento de altos volúmenes de crudo pesado y extrapesados, con lo cual se ha comenzado un desafío tecnológico a nivel mundial. Se pretende poner en práctica varias tendencias que podrían establecerse a raíz de la disminución de los precios del crudo como desarrollo de tecnologías que ayudarían a maximizar la recuperación del petróleo.

En este trabajo, se estudia el potencial uso de los soportes catalíticos con base en carbono, para ser utilizados durante el acuaprosesamiento de aceites catalizado por CeO_2 . Se utilizan diferentes técnicas de caracterización para obtener la información estructural de los materiales, así como se evalúa el desempeño del material para reacciones de desplazamiento de agua (WGS), que es un primer paso para evaluar su potencial usos en dicho procesamiento.

3.2. Hipótesis

La estructura carbonácea de soportes activos (leonardita y nanoplaquetas de grafeno) ayudaría a la dispersión del catalizador de CeO_2 sobre éstos, por interacciones secundarias, y por tanto promovería la formación de H_2 del agua durante su aplicación en acuaprosesamiento de aceites pesados.

3.3. Objetivo general

Evaluar el desempeño de catalizadores de CeO_2 con base en soportes carbonáceos para su potencial uso en el acuaprosesamiento de aceites pesados mediante la reacción de desplazamiento de agua (WGS).

3.4. Objetivos específicos

- Evaluar la viabilidad de síntesis de catalizadores de CeO_2 soportados, mediante el método del poliol con microondas, en proceso simultáneo.
- Caracterización estructural y elemental de los soportes prístinos y catalizadores soportados mediante las técnicas de microscopía electrónica

de barrido (SEM), difracción de rayos x (DRX), espectroscopia Raman, fisisorción de nitrógeno y Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS).

- Evaluar el desempeño catalítico de los soportes en la reacción de desplazamiento de agua.
- Dilucidar sobre la estructura y propiedades de los materiales obtenidos con su desempeño catalítico para el desplazamiento de agua y su potencial usos en el hidroprocesamiento de aceites pesados.

4. METODOLOGÍA

4.1. Síntesis de CeO₂ soportado

4.1.1. Materiales para la Síntesis de CeO₂ soportado

Los materiales de soporte fueron obtenidos comercialmente. En el caso de las nanoplaquetas de grafeno (GNP's), éstas tienen espesor promedio menor a 3 nm (entre 3-8 monocapas de grafeno) y 2-8 micras de dimensiones laterales; se adquirieron de Graphene Supermarket y la leonardita, un lignito oxidado, fue obtenida por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (IHSS, por sus siglas en inglés) como "Gascoyne leonardite 1BS104L" y según sus especificaciones contiene 10.9% p/p de agua como función de humedad relativa, 13% p/p de residuos inorgánicos en la muestra seca y una composición elemental en % p/p (de la muestra seca sin cenizas) de 49.2, 4.52 y 0.9 de C, H y N, respectivamente.

La sal precursora utilizada fue Nitrato de amonio y cerio (IV) (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) y se obtuvo de Sigma Aldrich con pureza ≥98.5%.

Se utilizaron dos tipos de solvente: 1,4-butanodiol con pureza de 99%, obtenido de Sigma Aldrich y glicerol al 99.5% de marca Karal.

4.1.2. Métodos Síntesis de CeO₂ soportado

La síntesis de nanopartículas de óxido de cerio se realizó por el método de poliol iniciada por microondas descrito por Soren y colaboradores³⁸. Este método consiste en irradiar con microondas la muestra contenida en el vaso de teflón, a la potencia necesaria para calentar la muestra a determinada temperatura y mantenerla por cierto tiempo. De manera que la potencia varía para controlar la temperatura del sistema, como se muestra en la figura 7.

Se utilizó el equipo de microondas ETHOS UP MILESTONE, añadiendo a un vaso de teflón 0.5g del precursor de Nitrato de amonio y cerio y 20 ml de 1,4-butanodiol como solvente y agente estabilizante. La reacción se llevó a cabo a 200°C por 10 minutos. El material obtenido se etiquetó como "CeB".

De manera similar se realizó la síntesis agregando el material de soporte, leonardita (IHSS), en una relación de precursor/soporte de 1 a 3, obteniendo el respectivo catalizador que se denominó "LCeB". Los mismos métodos se realizaron modificando el solvente a glicerol (99.5%, karal), obteniendo los catalizadores que se denominaron como "CeG" y "LCeG", este último con leonardita en la misma proporción mencionada. Asimismo, los materiales soportados en GNP's con los dos disolventes mencionados se etiquetaron como GCeB y GCeG, para el butanodiol y

el glicerol, respectivamente. En la Figura 7 se presenta la gráfica donde se muestra el perfil de temperatura durante la síntesis de los catalizadores.

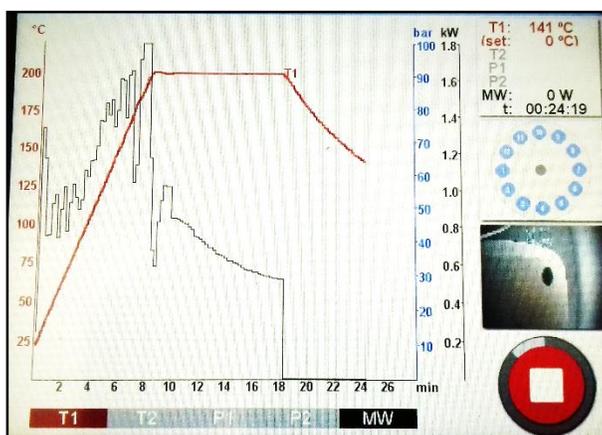


Figura 7. Gráfica del sistema de reacción. Temperatura y Potencia en función del tiempo

Los precipitados obtenidos (catalizadores), se separaron por centrifugación, se lavaron varias veces con isopropanol y agua desionizada hasta obtener un sobrenadante transparente, y posteriormente se secaron a 80°C.

4.2. Técnicas de caracterización

Se llevó a cabo la caracterización estructural-cristalina, elemental, de textura y térmica de los materiales obtenidos por medio de las técnicas enlistadas en la tabla 4.

Tabla 4. Técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores

Técnica de caracterización	Marca	Modelo	Aplicación
Microscopía electrónica de barrido	FEI	FIB Dual Beam Helios Nanolab 600	Identificación de la morfología y dispersión de los materiales
Difracción de rayos X	RIGAKU	SmartLab	Identificación y cuantificación de las fases cristalográficas de los materiales y

			estimación del tamaño de cristalito.
Espectroscopia Raman	Renishaw	inVia Basis	Evaluar el grado de grafitización de los materiales con base en carbono.
Espectrometría de electrones fotoemitidos por rayos-X	PHI	5000 VersaProbe II	Obtener la composición elemental, evaluar estados de oxidación del cerio sintetizado con cada disolvente.
Fisorción de Nitrógeno	Quantachrome	Nova 3200e	Determinar el área superficial y radio promedio de poros por medio de la adsorción de Nitrógeno a 77K
DSC-TGA	TA Instruments	SDT Q600	Evaluar la estabilidad térmica del material bajo un flujo de N ₂ y de O ₂
Fisorción de Nitrógeno y CO ₂	Micrometrics	TriStar II	Verificar el área superficial y distribución de tamaño de poro del material GCeB
TPR-MS	Quantachrome	Chembet 3000	Evaluar la temperatura de reducción de GCeB
XRD	Rigaku	ULTIMA III	Identificar cambios en la estructura cristalina de GCeB después de otros tratamientos térmicos
TPD-NH ₃	Quantachrome	TriStar II	Determinar los sitios ácidos del material GCeB
WGS-MS	Sistema de reacción		Evaluación de desempeño catalítico.

4.2.1. Análisis estructural y cristalino

El análisis morfológico de los materiales se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM del inglés, Scanning Electron Microscopy) en el equipo FEI Helios NanoLab 600i con un haz doble y un detector de electrones secundarios operado a 5 kV. El mismo equipo y condiciones se aplicaron para el análisis elemental semicuantitativo (SEM-EDS). Las muestras CeB y CeG fueron adheridas con una cinta de carbono a pines de aluminio, mientras que las que contienen materiales carbonáceos, se colocaron sobre una capa de pintura de plata.

Debido a que algunas muestras presentaban efecto de carga durante la visualización de las imágenes SEM, éstas fueron recubiertas con oro, sin embargo, hubo cierto enmascaramiento de la superficie de la muestra, ocultando su textura con las partículas de oro. Este problema fue eliminado mediante la colocación de la muestra (previamente dispersa en isopropanol) sobre rejillas de cobre que normalmente se utilizan en microscopía de transmisión.

Se utilizó Espectroscopia Raman (inVia Basis Renishaw) con fuente de radiación de láser rojo con longitud de onda de 514 nm como parte de la caracterización de los materiales soportados con base en carbono.

La estructura cristalina, tanto de los soportes prístinos como de los materiales obtenidos (CeB, CeG, LCeB, LCeG, GCeB y GCeG), fue determinada mediante Difracción de Rayos X (DRX) con el equipo SmartLab RIGAKU, en un intervalo 2θ de 10° a 90° a pasos de 0.01° .

Para comprobar la estructura cristalina de GCeB, así como evaluar su estabilidad durante los tratamientos térmicos y reacción catalítica, se realizó el análisis de rayos X utilizando un difractómetro de rayos X Rigaku ULTIMA III con radiación Cu K-alfa como fuente de rayos X. Las exploraciones se realizaron en el intervalo de 3 a 90 grados de 2-theta usando un paso de 0.05 grados y un tiempo de conteo de 0.2 grados por minuto, operando a 40 kV y 44 mA para obtener el difractograma completo para cada material analizado. Las muestras se colocaron en un portamuestras Rigaku de fondo cero, modelo 906163 (10 mm x 0,2 mm Pozo Si510) para su análisis.

4.2.2. Análisis de textura

Las propiedades de textura, tales como área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poros, de los soportes prístinos (GNP's y leonardita) y de los productos de CeO₂ y CeO₂ soportado en grafeno; se determinaron por la fisisorción de nitrógeno a 77K. Previo al análisis, las muestras se desorbieron en vacío a 200°C durante 7h. Se utilizó un equipo de análisis de fisisorción (Quantachrome Nova 3200e). Para el cálculo de área superficial específica se usó el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) y para el diámetro de poro se utilizó el método BJH.

Previo a la evaluación catalítica del material GCeB, la muestra se llevó nuevamente al análisis de fisisorción (Micrometrics TriStar II), con N₂ y CO₂ a 77K, calculando el área superficial por el método BET. El pretratamiento de la muestra se llevó a cabo a 200°C bajo un flujo de N₂ durante 7 y 48 horas.

4.2.3. Análisis elemental

Para evaluar el efecto del tipo de solvente en la formación de óxidos de cerio, se determinó la composición elemental de CeB y CeG, así como los estados de oxidación del cerio mediante XPS (PHI 5000 Versaprove II), en donde se obtuvieron espectros de inspección en el intervalo de 0 a 1100 eV. Posteriormente se obtuvieron espectros de alta resolución para carbono (C 1s), oxígeno (O 1s) y cerio.

4.2.4. Análisis térmico

El material GCeB fue sometido a análisis termogravimétrico bajo un flujo de 100 cm³/min de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 1000°C, para verificar hasta qué temperatura sería estable durante el pretratamiento para la determinación del área superficial y la reducción.

Posteriormente la termogravimetría fue realizada bajo un flujo de 30 ml/min de 5% de oxígeno en helio, con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 350°C, manteniendo esta temperatura constante por 2 horas. Esto con el fin de evaluar su estabilidad en atmósfera oxidativa y determinar la viabilidad para realizar pruebas de oxidación (TPO) sin destruir el catalizador.

La reducción a temperatura programada (TPR) se realizó en el equipo analizador de quimisorción Quantachrome Chembet 3000. Una masa de 0.042g de catalizador reducible fue pretratada para asegurar su desorción a 200°C por 48 horas. Posteriormente se colocó en el reactor de lecho fijo, se bajó la temperatura a 100°C y fue expuesto a un flujo de una mezcla de gas reductor (10% H₂ en Ar), mientras que la temperatura se incrementó de forma lineal con una rampa de 10°C/min hasta alcanzar los 700°C.

Durante otro análisis TPR, una masa de 0.048g de GCeB fue reducida de forma similar a la anterior, utilizando un flujo de 10% H₂ en Ar, con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 350°C.

Los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) se usaron para caracterizar las propiedades ácido-base del material GCeB. En este análisis, una cantidad de 0.14 g del material GCeB (adsorbente) se sometió a un pretratamiento con flujo de Ar a 350°C por 5 horas. Posteriormente, se redujo la temperatura a 100°C para llevarse a cabo la adsorción del gas adsorbente (NH₃ y CO₂) durante 1 hora. Después de esto, se cambió a un flujo de He para comenzar la desorción del gas utilizando una rampa de temperatura lineal de 10°C/min hasta 500°C. La tasa de desorción se monitoreó continuamente mediante el detector de

conductividad térmica. El acoplamiento del detector de masas cuadrupolar durante el experimento permitió la determinación de la cantidad total de gas (NH_3/CO_2) adsorbido químicamente.

4.2.5. Evaluación de desempeño catalítico

Para evaluar el desempeño catalítico de GCeB, se llevó a cabo la reacción de desplazamiento de agua (WGS, del inglés Water Gas Shift) utilizando el sistema de reacción mostrado en la Figura 8. El material se tamizó previamente para obtener partículas con tamaño de 2-3 mm, una masa de 0.78g del catalizador tamizado se colocó en el reactor de lecho fijo. Previo a la reacción se realizó la reducción del catalizador con un flujo de 100 ml/min de H_2 a 350°C durante toda la noche. Posteriormente, se purgó con He y se redujo la temperatura a 200°C para hacer pasar el flujo de vapor de agua, incrementando la temperatura en el reactor hasta 300°C durante media hora hasta alcanzar el estado estacionario. Posteriormente se hizo pasar el flujo de 2.7538 ml/min de la mezcla CO-Ar para mantener una velocidad espacial, WHSV de 0.17 h^{-1} (WHSV = flujo másico de CO/ masa del catalizador).

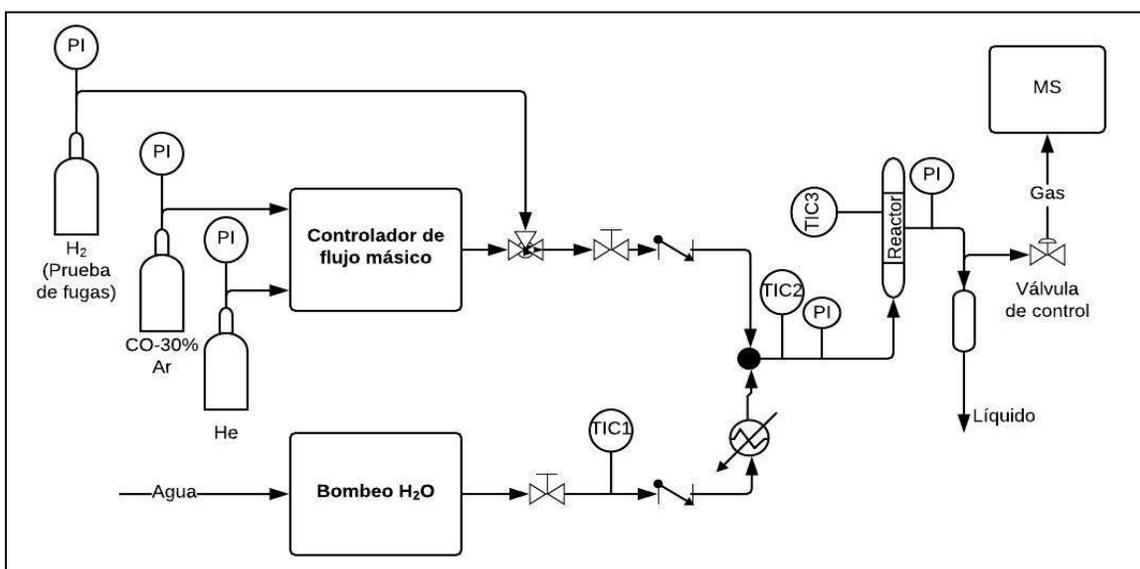


Figura 8. Diagrama de flujo de proceso del sistema de reacción WGS

Los gases efluentes del reactor fueron monitoreados continuamente mediante el acoplamiento del detector de masas cuadrupolar para su posterior cuantificación. La temperatura de reacción se mantuvo por 1 hora de reacción y se aumentó en 20°C a una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ fue de 1.5.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Por medio de la microscopía electrónica de barrido fue identificada la morfología de los materiales de ceria (CeB y CeG) y ceria soportada en soportes carbonáceos (GCeB, GCeG, LCeB y LCeG), obtenidos mediante la síntesis por microondas.

En la figura 9 se presentan las micrografías de SEM de los materiales CeB y CeG. Dichas muestras, como se logra apreciar exhiben una gran diferencia morfológica.

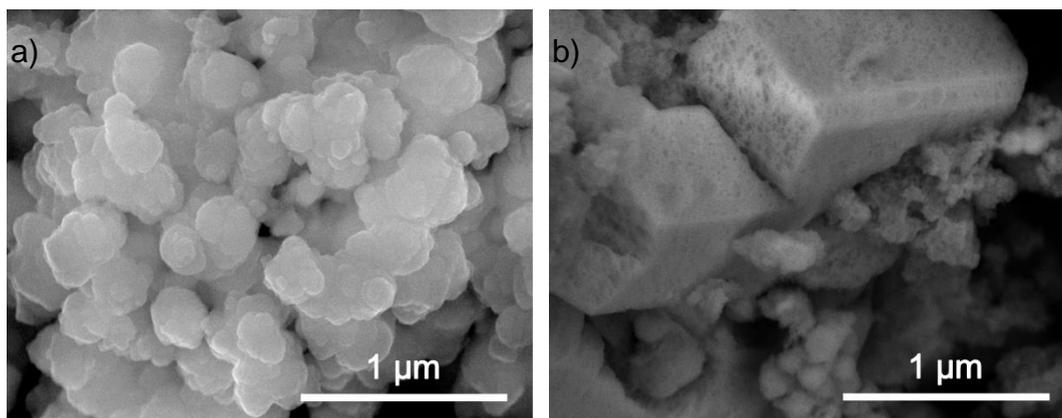


Figura 9. Micrografías EB (ES) a 50000X de: a) CeB, b) CeG

En el caso de la ceria obtenida usando 1,4-butanodiol como solvente (Figura 9-a), se confirma que las nanopartículas sintetizadas presentan la superposición de varias partículas formando aglomerados, y dado que esta morfología se aprecia en toda la imagen, se puede decir que se obtuvo un material homogéneo. Este material es muy similar al obtenido y reportado por los autores en cuyo trabajo se basó el método de síntesis³⁸ utilizado en este trabajo de tesis, demostrando que el método es reproducible. Por otro lado, en el caso del material obtenido usando glicerol como solvente (Figura 9-b), se puede observar en la micrografía que éste no es homogéneo ya que presenta una variedad de partículas con diferentes morfologías como barras y aglomeraciones; además de que en el caso de las barras se nota que éstas son porosas. Lo anterior deja claro que hay un efecto en la morfología por parte de los disolventes utilizados. Posiblemente debido a la estructura química del

glicerol, más corta y compacta que el butanodiol, no se pueda crear un efecto envolvente de las partículas de ceria y por ello las partículas obtenidas son más grandes en algunos casos y heterogéneas en su morfología.

En la Figura 10 se presenta el análisis elemental semicuantitativo mediante EDS. A partir de dicho análisis, se obtuvieron porcentajes atómicos alrededor de 15 y 80% de cerio y oxígeno, respectivamente; tanto en la muestra CeB como en CeG. Cabe señalar que estos porcentajes no corresponden al cálculo esperado de acuerdo a la estequiometría, esto se atribuye a la presencia de especies de oxígeno en el material, posiblemente debido al disolvente. A pesar de no haber correspondencia en los porcentajes atómicos obtenidos y esperados, un aspecto sumamente importante es el hecho de tener evidencia de la formación de ceria, bajo las condiciones experimentales que se utilizaron, y aparentemente en cantidades similares para ambos disolventes.

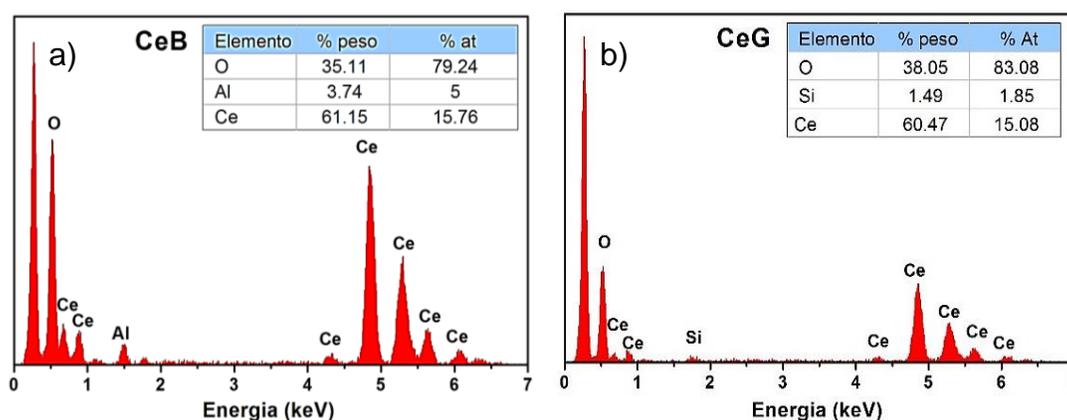


Figura 10. EDS de CeB y CeG

Mediante la preparación de la muestra sobre rejilla de cobre, fue posible mejorar la visualización de las muestras, comprobando que el 1,4-butanodiol presenta mejores capacidades como agente estabilizador durante la formación de partículas de CeO_2 , posiblemente como se mencionó anteriormente debido a un efecto envolvente.

Para estas muestras, preparadas sobre rejilla de cobre, y en especial para el caso de la muestra CeB, en la Figura 11 se observan partículas esféricas con diferentes tamaños y que se aglomeran entre sí. Los tamaños de estas partículas esféricas van de los 4 a 60 nm. Además, es importante notar que la superficie de dichas partículas presenta rugosidad y que pareciera que a su vez cada partícula está constituida por partículas aún más pequeñas, como se puede apreciar en la Figura

11 en la micrografía de la derecha que es un acercamiento de la zona enmarcada en la micrografía de la izquierda.

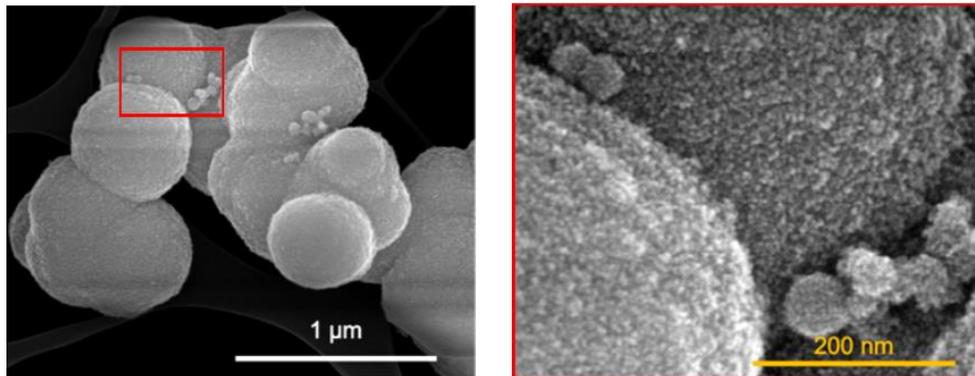


Figura 11. Micrografías EB (ES) de CeB sobre rejilla de cobre

En cuanto a la muestra CeG, en la Figura 12 se presentan dos micrografías, siendo la de la derecha una ampliación de la zona indicada en la micrografía de la izquierda.

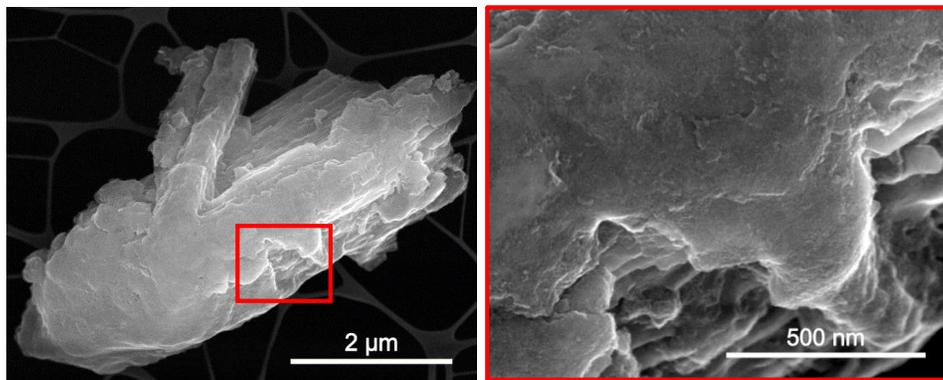


Figura 12. Micrografías EB (ES) de CeG sobre rejilla de cobre

Como se aprecia en la Figura 12, este material es muy diferente morfológicamente al obtenido con butanodiol. En este caso, el uso de glicerol da lugar a partículas que forman un tipo de estructura similar a placas superpuestas una sobre otra. Además, la superficie parece ser poco rugosa en comparación con la superficie de la muestra obtenida con butanodiol. Estas dos figuras, 11 y 12, dejan

observar claramente el efecto del disolvente sobre la morfología, y muy probablemente ello tenga alguna influencia en su comportamiento catalítico.

Las micrografías correspondientes a los materiales de ceria soportada en grafeno (GCeB y GCeG) se muestran en las Figuras 13 y 14, respectivamente.

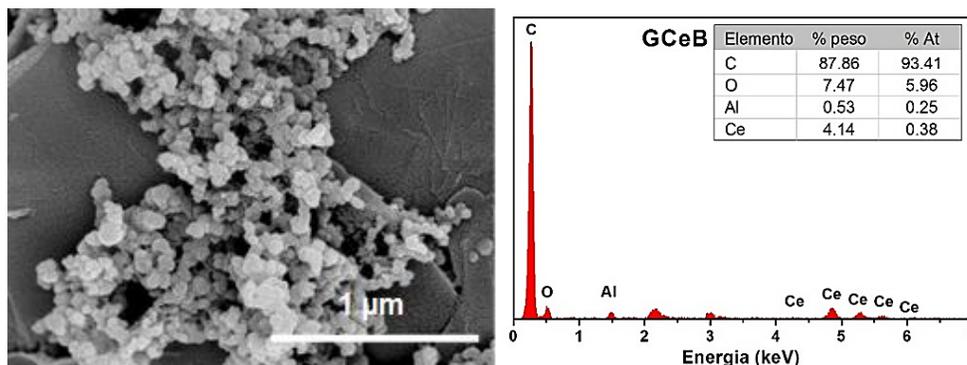


Figura 13. Micrografía EB (ES) de GCeB con recubrimiento de oro y EDS

En el caso de la muestra generada en presencia de butanodiol, GCeB, se aprecia en la Figura 13 que existe la deposición de las partículas de ceria sobre las hojas de grafeno. Asimismo, se observa que hubo consistencia en la forma de las partículas de ceria obtenidas, ya que también fueron esféricas, como cuando se obtuvieron en ausencia del grafeno.

La deposición de las partículas de ceria sobre las hojuelas de grafeno no fue tan regular ya que se notan zonas sin recubrir de la superficie de dichas hojuelas.

El análisis EDS indica la formación de ceria, aunque el porcentaje es relativamente bajo (4 % en peso). Este hecho es muy importante de mencionar ya que se demuestra que la metodología utilizada en la síntesis de este material es viable para obtener catalizadores soportados en un solo paso.

Para el caso del catalizador sintetizado usando glicerol en presencia del grafeno, se observa en la Figura 14 que hay aglomeración de las partículas de ceria, y que igualmente no tienen una distribución regular sobre la superficie del grafeno.

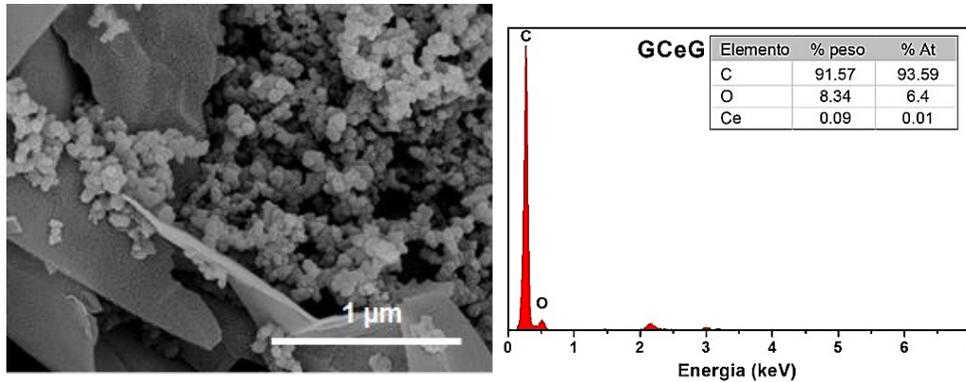


Figura 14. Micrografía EB (ES) de GCeG con recubrimiento de oro y ED

Un hecho de llamar la atención es que el porcentaje de cerio detectado es notablemente menor al porcentaje obtenido en la muestra GCeB. Este dato es poco alentador ya que querría decir que se necesitaría incrementar la cantidad de sal de cerio inicial. No obstante, también es posible obtener en un solo paso catalizador soportado en grafeno.

En cuanto a los catalizadores sintetizados en presencia de leonardita, en la figura 15 se presenta la micrografía correspondiente a la muestra sintetizada utilizando butanodiol como disolvente.

Como se observa en la micrografía, la morfología parece ser la superposición de placas rugosas y en algunas zonas pareciera haber aglomerados, aunque poco definidos. En lo que respecta al contenido de cerio en esta muestra, éste es alrededor del 3 % en peso.

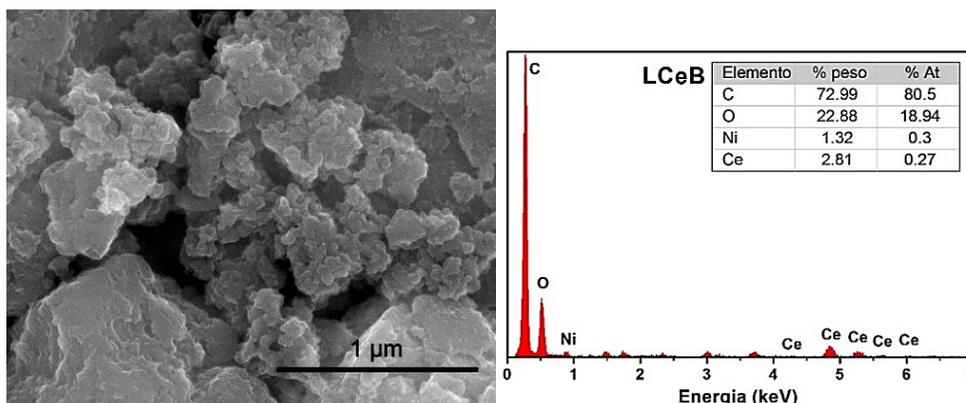


Figura 15. Micrografía EB (ES) y EDS de LCeB

En la figura 16 se presenta la micrografía de ceria sobre leonardita, LCeG; y se aprecia aquí también una morfología de placas superpuestas, pero en este caso, no tan rugosas como cuando se usó butanodiol.

Asimismo, el contenido de cerio detectado por el análisis EDS realizado en esta muestra es menor que el determinado en la muestra LCeB, resultado similar al obtenido con el grafeno; aunque con leonardita el porcentaje es mayor (1.17 vs 0.09 % en peso).

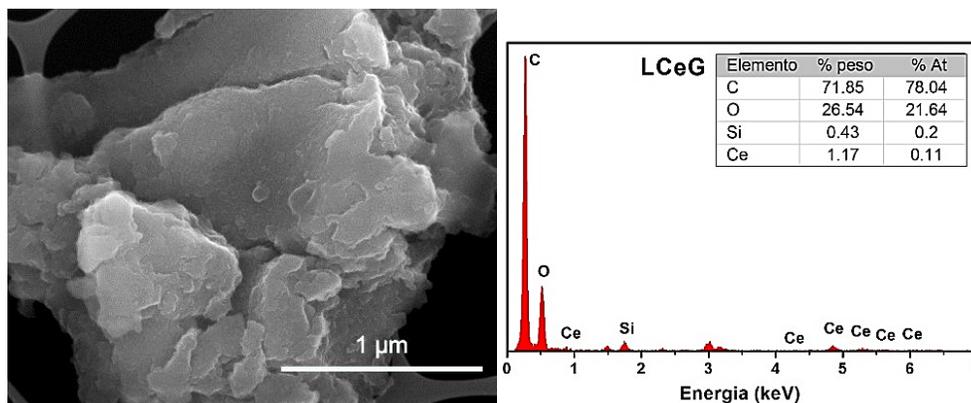


Figura 16. Micrografía EB (ES) y EDS de LCeG

Lo anterior es indicativo que influyen tanto el tipo de disolvente como el tipo de soporte en la efectividad de conversión de la sal de cerio; obteniéndose mayores porcentajes en peso con el butanodiol con ambos soportes (grafeno y leonardita). La leonardita proporciona mayor porcentaje de conversión respecto al grafeno cuando se utiliza glicerol como disolvente.

La morfología también se ve influenciada por el tipo de soporte ya que para el caso del grafeno las partículas tienden a ser o son esféricas; en tanto que con la leonardita las partículas de ceria no exhiben alguna morfología claramente definida.

5.2. Espectroscopia Raman

En estructuras de carbono, tales como el grafito y grafeno se suelen encontrar las siguientes bandas características; la banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) que es un modo Raman de doble resonancia, y que puede ser entendido como una medida del desorden estructural que proviene del carbono amorfo y de cualquier defecto. La banda G ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) que se origina a partir de las vibraciones tangenciales de los enlaces carbono-carbono³⁹.

Los espectros Raman de la leonardita, y de los catalizadores soportados en ésta, se muestran en la figura 17, y son muy similares a aquéllos de las sustancias húmicas encontrados en la literatura⁴⁰. Se pueden apreciar picos correspondientes a los de materiales grafiticos.

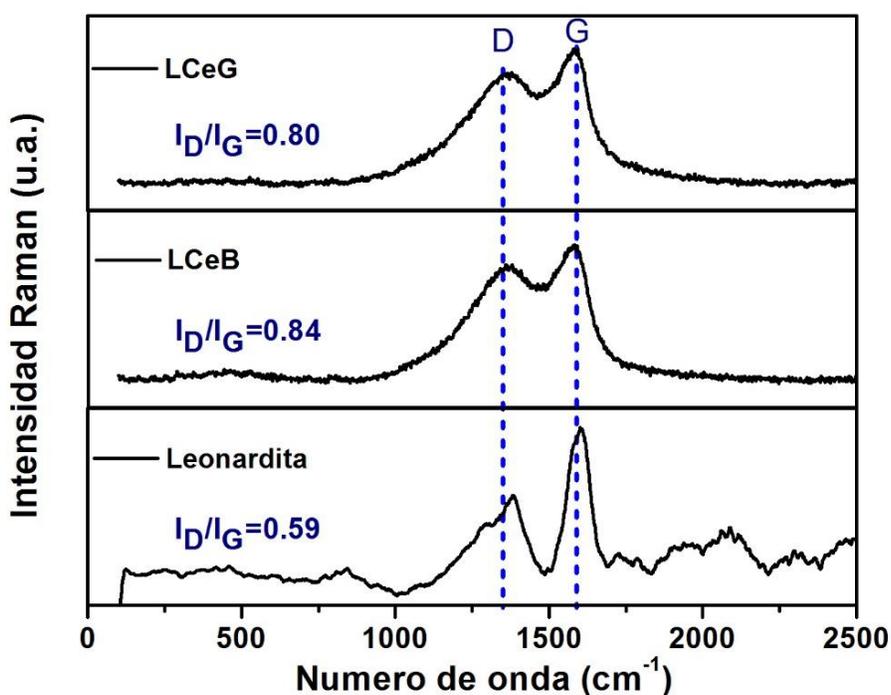


Figura 17. Espectro Raman de leonardita, LCeB y LCeG

La relación de intensidades de las bandas D y G, $R=I_D/I_G$, se puede utilizar para evaluar la densidad del desorden del material, un mayor valor de R, indica mayor desorden del material⁴¹. La relación I_D/I_G es menor en la leonardita ($I_D/I_G = 0.56$), en relación a los obtenidos con los catalizadores soportados. En cuanto a éstos, el mayor valor de R, es decir el mayor desorden se obtuvo para el catalizador sintetizado en presencia del butanodiol, lo cual es explicable ya que se trata de una

molécula con mayor número de carbonos en su cadena que podrían interactuar más fácilmente con la leonardita e introducir defectos en ésta.

En el caso del glicerol, aunque también es más desordenado que la leonardita (R de 0.84 vs 0.59), tiene un valor ligeramente menor que para el catalizador con butanodiol ya que cuenta con una estructura más compacta y con menor capacidad de rotación, por lo que la afectación de la estructura carbonácea se esperaría que fuese menor, tal cual ocurre.

Por otro lado, el espectro Raman del GNP's y de los catalizadores soportados en éste, se muestran en la Figura 18.

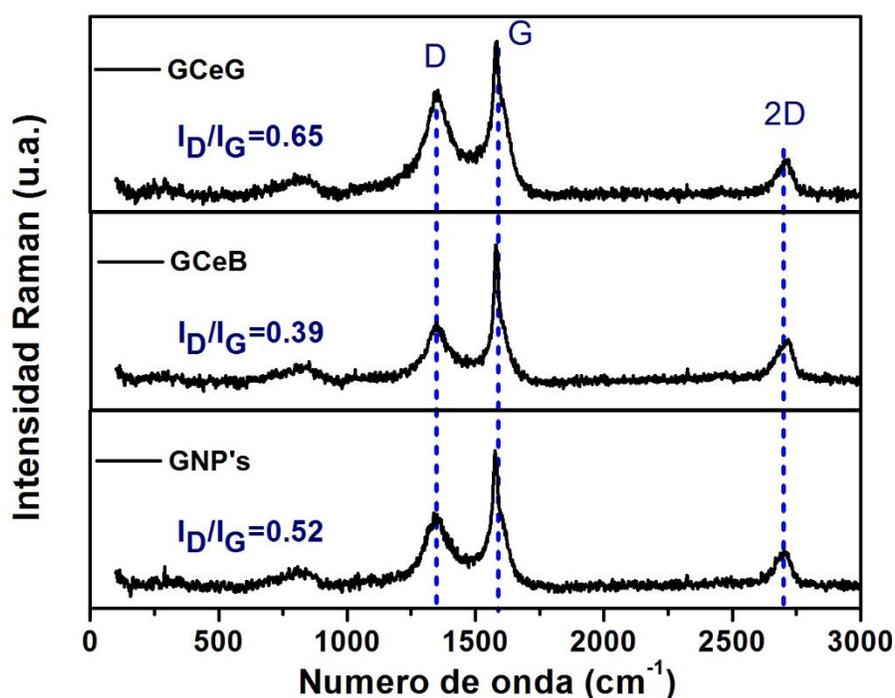


Figura 18. Espectro Raman de GNP's, GCeB y GCeG

Se pueden observar las mismas bandas D y G características de materiales gráficos, además de la banda llamada 2D o G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), la cual, de acuerdo a Lehman y colaboradores³⁹, es un sobretono de la banda D, este modo es sensible al aumento de la densidad de defectos. Además, se puede observar un ligero aumento en la intensidad de la banda G' en los espectros de CeO_2 soportado en grafeno, que, de acuerdo con los autores⁴², confirma la decoración exitosa de CeO_2 en las láminas de grafeno.

En este caso, el valor R para el catalizador sintetizado usando butanodiol es el menor, incluso menor que el de las nanoplaquetas de grafeno puro. Esto querría decir que la interacción del butanodiol con el soporte es tal que se minimiza la distorsión (defectos) provocada por la superposición de las plaquetas, ya que en realidad la señal que se reduce es la correspondiente a la banda D.

En tanto que para el catalizador sintetizado con glicerol el valor R es el mayor de todas las muestras, es decir que su estructura si introduce defectos, posiblemente por su restringida capacidad de giro que tiene.

5.3. Difracción de rayos x (DRX)

La estructura cristalina tanto de los soportes prístinos como de los materiales obtenidos (CeB, CeG, LCeB, LCeG, GCeB y GCeG) fue determinada mediante Difracción de Rayos X, DRX (SmartLab RIGAKU), en un intervalo 2θ de 10° a 90° a pasos de 0.01° .

El tamaño de cristalito promedio de las muestras, fue evaluado utilizando el software JADE 6, el cual se basa en la ecuación de Debye-Scherrer:

$$\beta = K\lambda / (B \cos\theta) \quad \text{Ec. 7}$$

Donde K es el factor de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm), B es ancho a la altura media (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg⁴³.

El difractograma del producto identificado como CeB, mostrado en la Figura 19, presenta un buen ajuste con la fase cúbica del CeO_2 , con estructura tipo fluorita, cerianita (JCPDS #75-0390) con tamaño de cristalito estimado de 6.6 nm; mientras que el difractograma de CeG (figura 20), muestra una señal que no se identifica con ninguna fase cristalina, por el contrario, éste se puede asociar con un material amorfo.

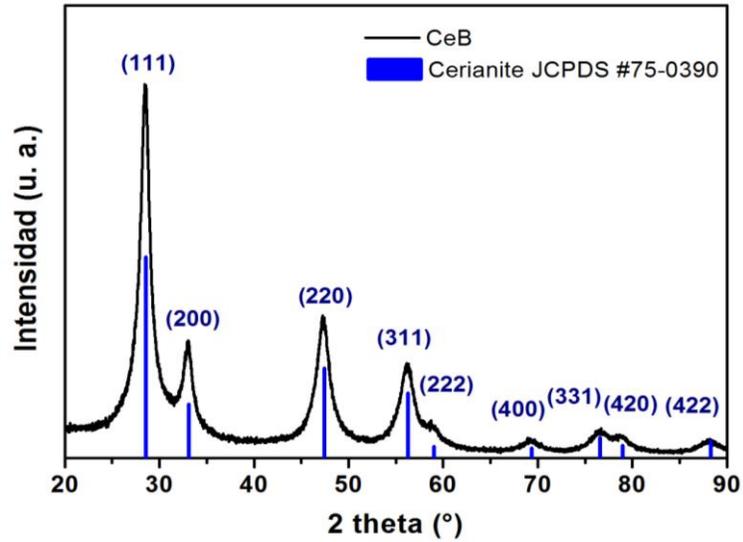


Figura 19. Difractograma de CeB

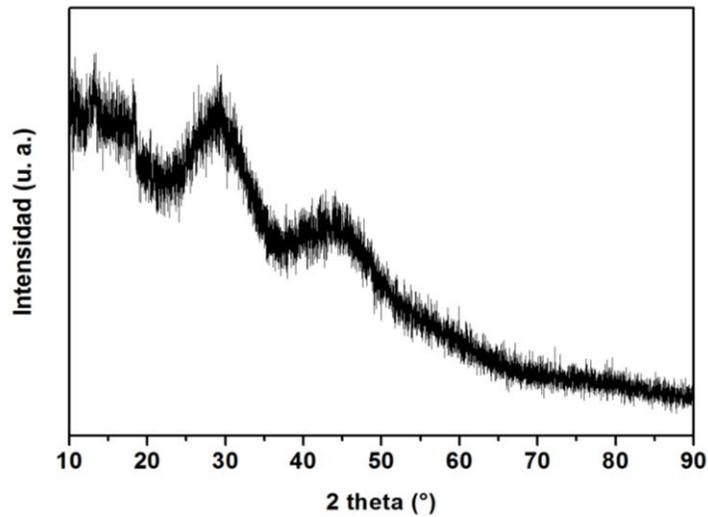


Figura 20. Difractograma de CeB

El difractograma de rayos X de la leonardita, se muestra en la figura 21, donde se identificaron tres fases cristalinas mediante el uso de software y bases de datos. El análisis de fases por refinamiento Rietveld se realizó en el software Jade versión 6, utilizando las tarjetas ICSD #75-2078 (grafito, C), #70-0936 (yeso, $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$) y #79-1906 (cuarzo, SiO_2); estas últimas dos fases concuerdan con la literatura revisada⁴⁴. Los planos son difíciles de identificar por completo en el

patrón de difracción, sin embargo, se estimó un porcentaje en peso de yeso, cuarzo y grafito de 44.9%, 30.4% y 24.7% en peso respectivamente.

Adicionalmente, en la misma Figura 21, se muestran los difractogramas de los catalizadores de CeO₂ soportados en leonardita. Dichos catalizadores presentan un difractograma muy similar al del soporte pristino, ausentándose cualquier fase relacionada al cerio. Esto se podría atribuir a la baja concentración de CeO₂ en el soporte o bien a sí hay presencia de CeO₂ (como se comprobó por el análisis EDS) pero estas partículas presentan una elevada dispersión en el mismo.

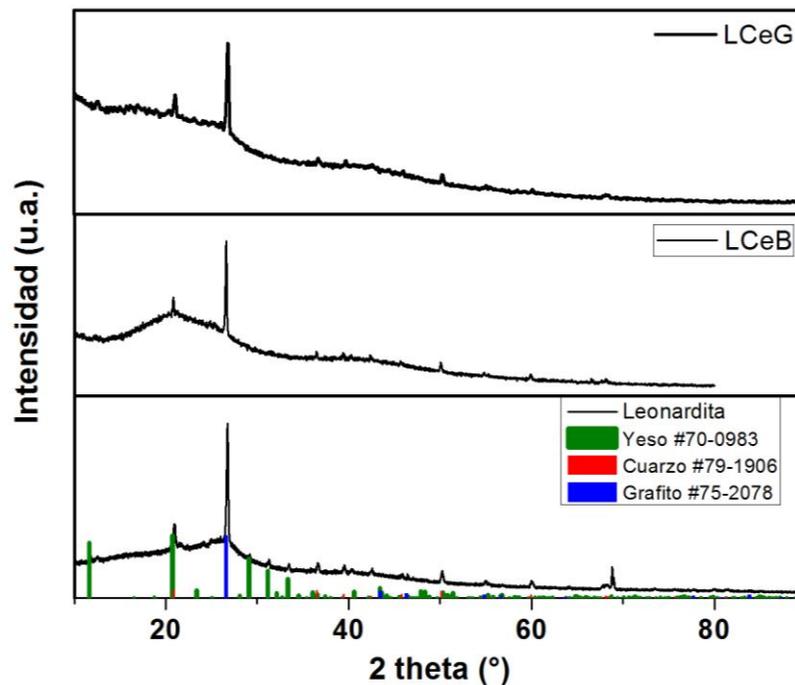


Figura 21. Difractogramas de: a) Leonardita, b) LCeB, c) LCeG

En el caso del grafeno, el difractograma del soporte pristino se presenta en la figura 21, y se identificó con la fase de grafito (PDF #01-0640), la cual presenta una estructura hexagonal (a y $b= 0.247\text{nm}$, $c=0.68 \text{ nm}$). El pico de difracción con mayor intensidad se centra en un valor de 2θ de 26.51° y corresponde a la difracción del plano (200), con un espacio entre láminas de 0.34 nm , que corresponde a la distancia interplanar calculada por la ecuación que representa la ley de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ec. 8}$$

El tamaño de cristalito es de 20.3 nm, el cual corresponde al espesor estimado de las nanoplaquetas, las cuales a su vez están compuestas por un número de capas (n), que puede ser estimado mediante la siguiente ecuación:

$$n = \beta / d_{002} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde n es el número de capas promedio de las GNP's, β es el tamaño de cristalito y d_{002} es la distancia interplanar (002) de la estructura gráfica⁴³. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.

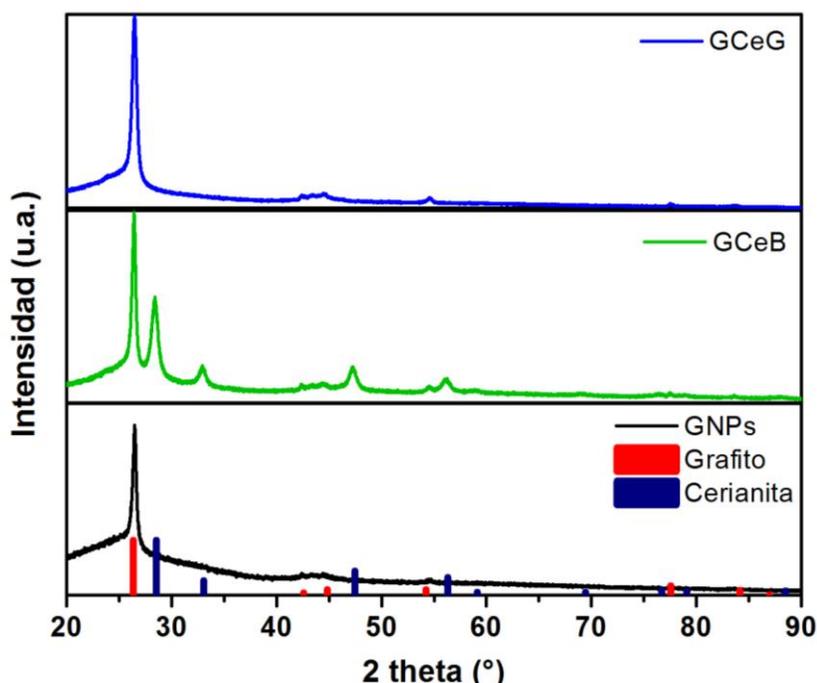


Figura 22. Difractograma de GNP's, GCeB, GCeG

En el difractograma del catalizador identificado como GCeB (ver figura 22), se puede apreciar la identificación con las fases de cerianita y grafito, las cuales por refinamiento de Rietveld se estimaron con un contenido en peso de 36.2% y 63.8% respectivamente. Estos resultados indican la formación de CeO_2 con estructura cúbica. El tamaño de cristalito correspondiente se estima de 10.4 nm para la fase cerianita mientras que el de la fase grafito es de 13.6 nm, para este último con una distancia entre capas de 0.24 nm.

En relación al catalizador sintetizado en presencia de glicerol, GCeG, el difractograma de éste no presenta la fase cerianita, sino únicamente la fase

correspondiente al grafito, cuyos parámetros cristalográficos se encuentran en la tabla 5. Lo cual, no necesariamente significa que no esté presente la cerianita, sino que el límite de detección del equipo no sea suficiente.

Tabla 5. Parámetros cristalográficos de GNP's, GCeB y GCeG determinados por DRX

muestra	2θ (200) Grafito	d(002) (nm)	β Grafito (nm)	n Grafeno	% peso Cerianita	β Cerianita (nm)
GNP's	26.45	0.34	20.3	59		
GCeB	26.38	0.34	13.6	40	36.2	10.4
GCeG	26.44	0.34	14.8	43		

5.4. Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción o adsorción física ocurre cuando un gas (adsortivo) entra en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente). La materia en el estado adsorbido es conocida como adsorbato, la cual es un gas adsorbible⁴⁵. Este proceso es reversible, es decir, el adsorbato puede ser desorbido en respuesta a un cambio de gradiente de la concentración de la solución.

Para tal fin, se utilizó el equipo de análisis de fisisorción (Quantachrome Nova 3200e). El cálculo de área superficial específica se realizó mediante el método Brunauer–Emmett–Teller (BET), el cual se basa en la formación de multicapas y supone que las moléculas superiores en las adsorbidas están en equilibrio dinámico con el vapor del adsortivo. Con la suposición adicional de que la multicapa tiene un espesor infinito en $P/P_0 = 1$, es posible llegar a la ecuación BET, expresada generalmente en su forma lineal:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[n\left(\frac{1-P}{P_0}\right)\right]} = \left(\frac{1}{n_m C}\right) + \left[\frac{(C-1)}{n_m C}\right] \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ec. 10}$$

Donde n_m es la capacidad (material adsorbido) de la monocapa y C es la constante empírica, la cual está relacionada de forma exponencial al calor neto de adsorción. De acuerdo a la ecuación 7, n_m y C pueden ser calculadas de la pendiente e intersección de la gráfica lineal BET de $P/n(P_0-P)$ contra P/P_0 ⁴⁵.

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes prístinos, se encuentran en la figura 23. La leonardita presenta una isoterma (fig. 23-a), de forma similar a la de tipo III, que se atribuye a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. El ciclo de histéresis a presión relativa de 0.08 a 0.95 P/P_0 se asocia al tipo H4, generalmente observado en materiales complejos que contienen microporos y mesoporos⁴⁵.

La isoterma del soporte de grafeno (fig. 23-b), se interpreta como una isoterma de tipo II, asociada a materiales no porosos. Esto es considerable ya que el nitrógeno tiene un diámetro cinético de 3.76 Å, permitiendo que la adsorción de nitrógeno ocurra tanto en la superficie como entre las GNP's, excepto los espacios entre las capas de grafeno, los cuales miden 3,4 Å. En la isoterma ocurre una superposición entre el llenado de la monocapa y el inicio de la adsorción de múltiples capas. Además, se presenta no reversibilidad ya que tiene un ciclo de histéresis de tipo H3 a presión relativa de 0.4 a 0.95 P/P_0 , típico para materiales con partículas similares a placas.

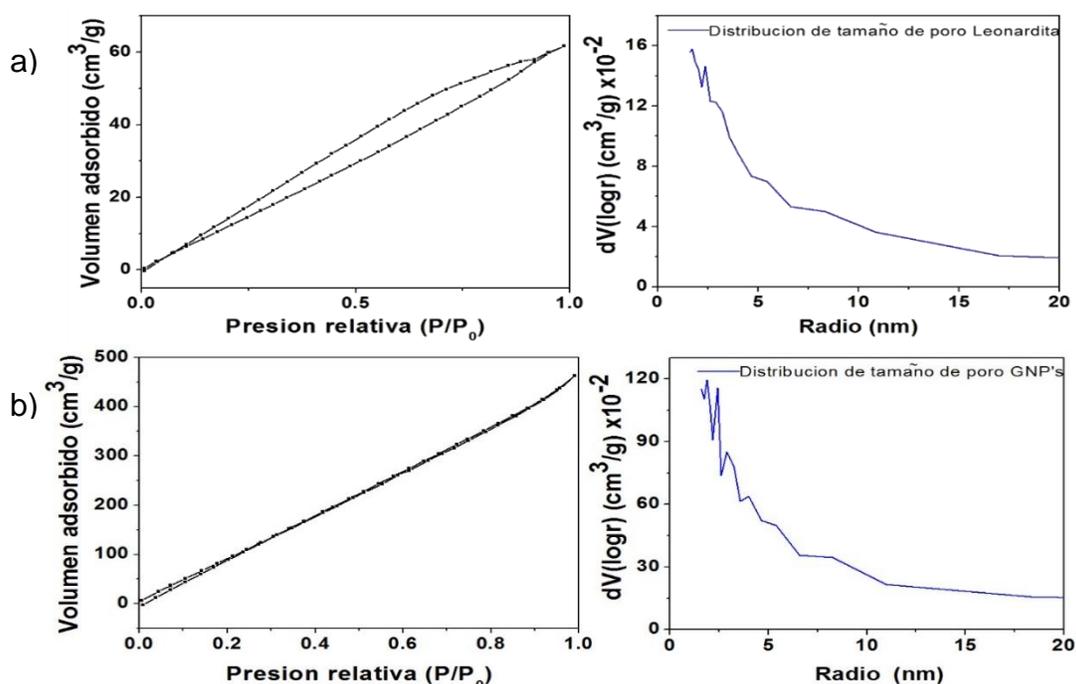


Figura 23. Isotherma por fisiorción de N₂ y distribución de tamaño de poros de: a) Leonardita, b) GNP's

En el caso de las isothermas de fisiorción de N₂ para los materiales de ceria (Figura 24), éstas presentan diferentes características según el tipo de solvente que fue utilizado. El material CeB (figura 24a) presenta una isoterma 4típica de

adsorbentes mesoporosos correspondiente al Tipo IV, en esta se presenta el incremento rápido de cantidad adsorbida a ultra baja presión ($P/P_0 = 0-0.06$), debido a interacciones adsorbente-adsorbentes en microporos estrechos (de dimensiones moleculares), lo que resulta en el llenado de microporos a muy baja P/P_0 ⁴⁶, además se observa un bucle de histéresis asociado a la condensación capilar, ocurriendo en el intervalo de presión relativa P/P_0 de 0.17 a 0.95. Por otro lado, la isoterma encontrada para CeG (Figura 24b) es de forma similar a la de tipo III (encontrada para la leonardita), en la cual se aprecia una histéresis relacionada a la micro y mesoporosidad.

Las isotermas que mostraron los materiales de ceria/grafeno (GCeB y GCeG), hacen notar que estos materiales también tienen diferencias en sus propiedades texturales. El material GCeB tiene cierta similitud con el soporte pristino ya que ambos presentan la isoterma del tipo II (figura 24c), que como se explicó anteriormente, se relaciona con materiales no porosos o macroporosos y cuya forma resulta de la adsorción monocapa-multicapa ilimitada hasta una alta P/P_0 . En este caso, se puede observar el comienzo de la sección media casi lineal alrededor de 0.05 de presión relativa, este punto corresponde a la finalización del llenado de la monocapa.

La isoterma de tipo IV resultante de la adsorción-desorción en el material GCeG (figura 24d), presenta el ciclo de histéresis de tipo H3 a presión relativa P/P_0 de 0.16 a 0.95 resultante de la condensación capilar, este es dado por agregados no rígidos de partículas similares a placas⁴⁶. La isoterma, aunque es similar al soporte pristino, exhibe una ligera histéresis, como ya se mencionó y ello es consecuencia de la presencia de las partículas de CeO_2 .

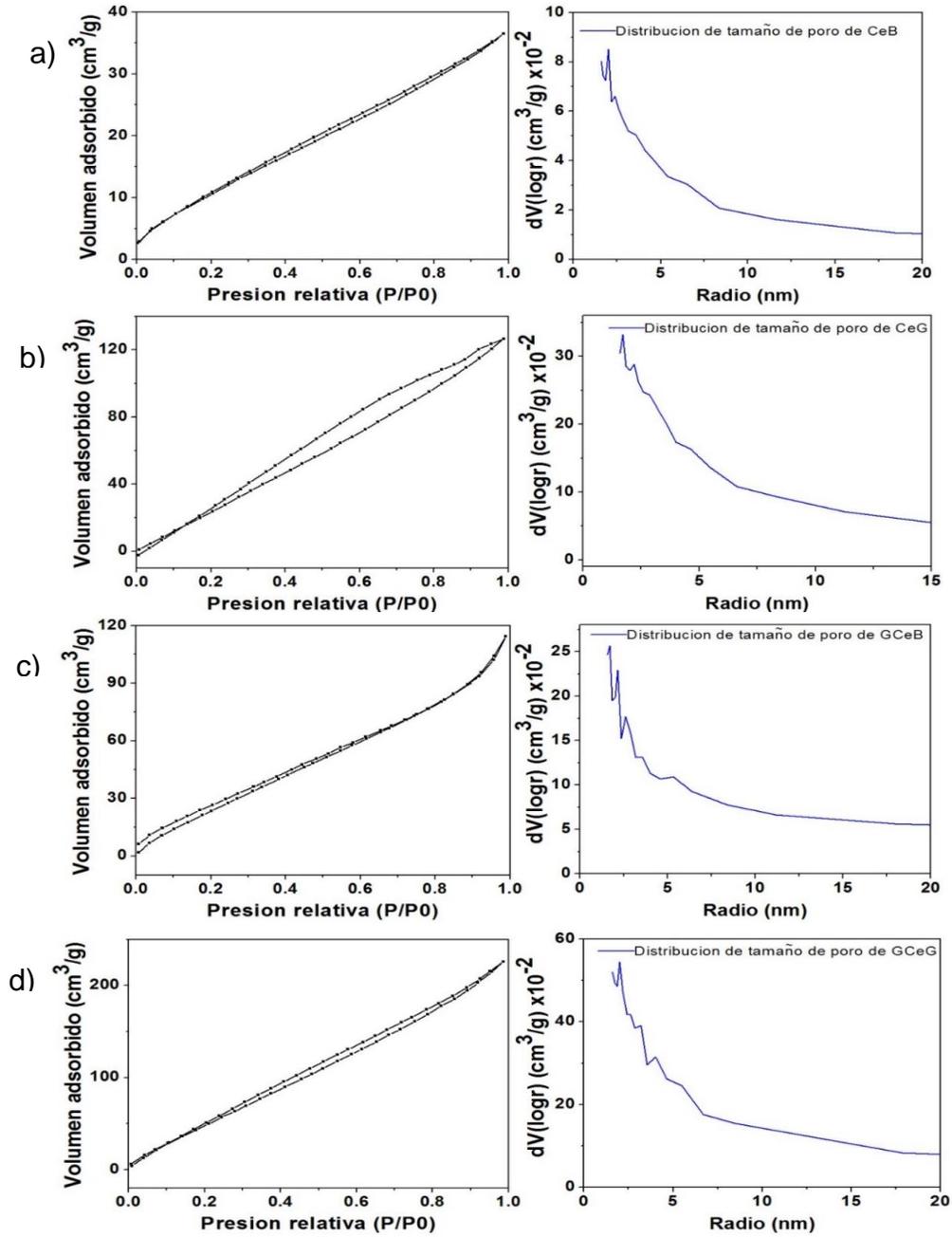


Figura 24. Isotherma por fisiorción de N₂ y distribución de tamaño de poros de los materiales:
 a) CeB, b) CeG, c) GCeB y d) GCeG

El análisis de poros se realizó por el método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), este procedimiento se basa en el vaciado (desorción) de los poros mediante una reducción escalonada de P/P_0 teniendo en cuenta el adelgazamiento de la multicapa en los poros ya vaciados del condensado. Mediante este método se puede obtener una distribución de tamaño de poros expresada en forma gráfica.

Los resultados del análisis de textura por medio de la fisisorción de N_2 a 77K se muestran en la tabla 6, donde, S_{BET} es el área superficial específica BET; V_{Tot} , volumen de poro de desorción acumulativa del método BJH y R_{prom} , el radio promedio de poros.

Tabla 6. Propiedades de textura de los materiales

Muestra	S_{BET} (m²/g)	V_{Tot} (cm³/g)	R_{prom} (nm)
Leonardita	115.5	0.089	1.653
GNP's	818.7	0.645	1.600
CeB	49.54	0.045	2.280
CeG	214.6	0.179	1.826
GCeB	128.3	0.156	2.755
GCEG	300.8	0.308	2.322

En el caso de los soportes prístinos, leonardita y GNP's, como se esperaba, el segundo muestra la mayor área superficial (115.5 y 818.7 m²/g respectivamente), lo cual se atribuye a que es un material nanométrico, el cual expone una mayor superficie. La actividad catalítica de un material se verá favorecida en áreas de mayor superficie y las partículas más pequeñas porque hay sitios más activos disponibles para que ocurran los fenómenos de superficie.

Es preciso mencionar que, de acuerdo a la literatura⁴⁷ el grafeno siempre ha sido considerado por tener un área superficial específica tan alta como 2630m²/g, suponiendo que es una subestructura del grafito de una sola capa. Sin embargo, la agregación entre las capas ocurre debido a la fuerte interacción π - π entre las capas, dando lugar a un área superficial específica más pequeña. Por lo tanto, no es sorprendente que se haya reportado en otros trabajos un área superficial específica del grafeno del orden de 100 m²/g.

Por otro lado, ambos soportes (leonardita y GNP's) exhiben un radio menor a 2 nm (ver tabla 6), característico de materiales microporosos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC mencionada en la literatura⁴⁸, lo cual concuerda con la

isoterma obtenida (figura 23 b), clasificada como tipo II, propia de micro y macroporosidad.

Los materiales de ceria sin soporte, CeB y CeG, presentan una gran diferencia en el valor de área superficial, siendo mayor para CeG. Se puede atribuir esta diferencia en el tamaño de las mismas partículas, así como en su morfología. Sin embargo, existe poca diferencia en el radio promedio de poros estimado, el cual está alrededor de 2 nm para ambos materiales, clasificado en el límite entre micro y meso porosidad.

Se puede observar una reducción del área superficial del soporte (GNP's) al haberse sometido a un anclaje o deposición de partículas de ceria, como es el caso de las muestras GCeB y GCeG, las cuales presentan un área superficial de 128.3 y 300.8 m²/g respectivamente. Además, la deposición de estas partículas concuerda con el aumento en el radio de poros, que se observa de alrededor de 2.5 nm para ambos materiales, indicando que las nanopartículas también se depositan entre las láminas de grafeno.

5.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El espectro de inspección de CeB se muestra en la Figura 25. En dicha figura se observan señales correspondientes a C 1s, O 1s, N 1s, Ce 3d y Ce 4d; con porcentajes atómicos de 78.27%, 17.07%, 3.82%, 0.11% y 0.73%, respectivamente. Los bajos porcentajes de cerio se han atribuido a un gran contenido de solvente remanente en la muestra.

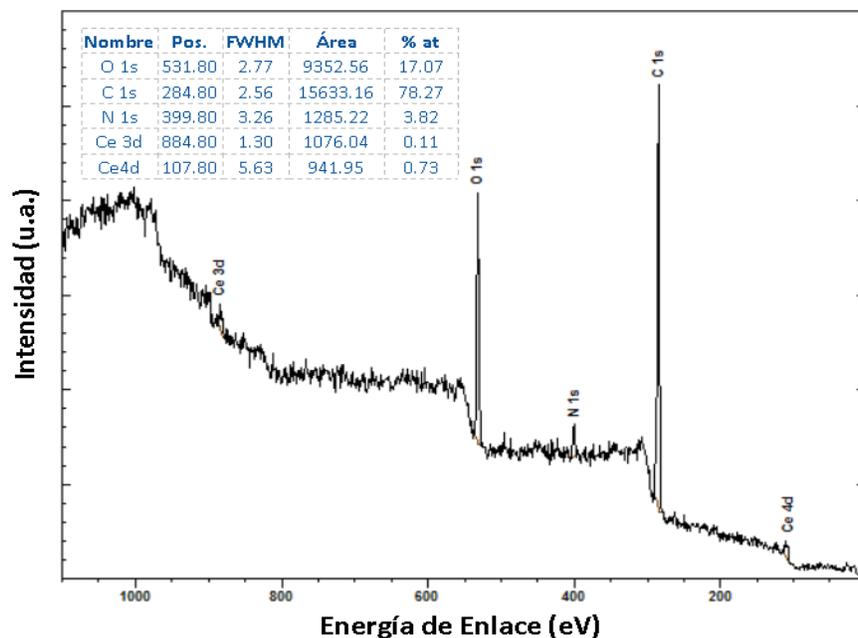


Figura 25. Espectro XPS de inspección de CeB

Para la misma muestra, en el espectro de alta resolución de C 1s, la deconvolución permite observar 3 picos (Figura 26-a). De acuerdo con las referencias consultadas⁴⁹, El primero de ellos, a 284 eV se asigna al enlace C-C, el segundo a 285 eV se asigna al enlace C-OH, debido a presencia de impurezas en la muestra y, por último, a 287 eV corresponde al enlace C-O por impurezas en la muestra o contenido de solvente (1,4-butanodiol). El espectro de O 1s se conforma por dos picos (Figura 26-b). En general, la señal de los óxidos se encuentra alrededor de 528-530 eV⁵⁰, por lo tanto el pico a 528 eV, se asigna a la señal del O en CeO₂. El segundo pico, alrededor de 531 eV, se asigna al enlace C-OH⁵ posiblemente debido a la presencia de solvente remanente en el material.

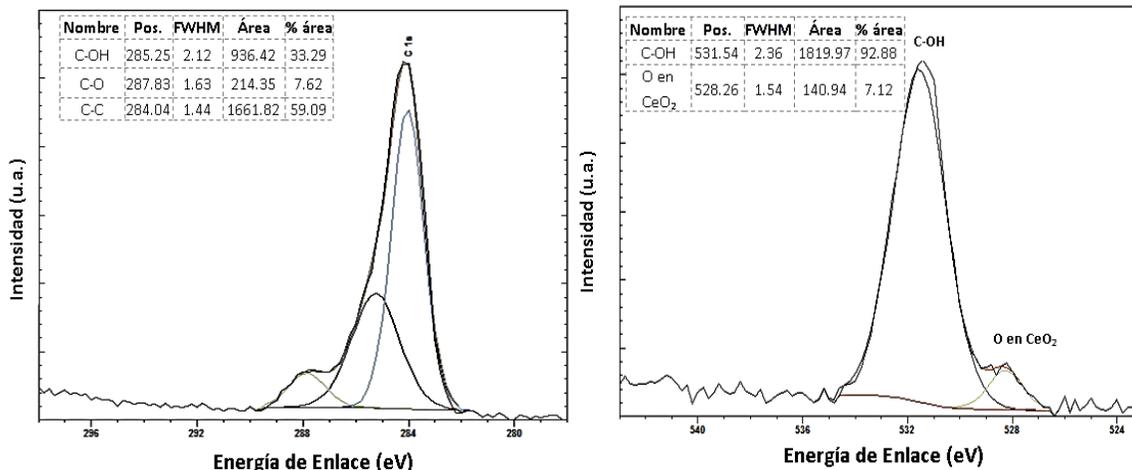


Figura 26. Espectro XPS de CeB de alta resolución para: a) C 1s, b) O 1s

De acuerdo con diversos autores^{42,50,51}, un espectro de Ce 3d típico para el cerio con estado de oxidación IV, presenta seis picos, los cuales corresponden a tres pares de dobletes de espín-órbita, mientras que el espectro Ce 3d de óxido de Ce (III) muestra dos pares de dobletes. U y V se refieren a los componentes espín-órbita $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$, respectivamente, con una separación de 16.5 eV.

En el espectro de alta resolución del cerio 3d obtenido para la muestra CeB, que se muestra en la figura 27, se pueden apreciar a simple vista 3 zonas. Los picos que aparecen en la energía de enlace de 875 a 890 eV son atribuidos al Ce $3d_{5/2}$. La segunda zona, con energías de enlace entre 890 y 910 eV, incluye la superposición de espectros del Ce $3d_{3/2}$ y Ce $3d_{5/2}$. La tercera zona se debe a la aparición del pico del satélite asociado al Ce $3d_{3/2}$ con una energía de 917.5 eV, la presencia de este pico se encuentra únicamente relacionada al Ce⁴⁺ con dicha configuración electrónica⁵⁰.

El espectro es consistente con aquellos reportados por los autores mencionados y por medio de la deconvolución de los picos se aprecia una combinación de estados de oxidación III (picos V_0 , V' , U_0 y U') y IV (V , V'' , V''' , U , U'' y U''').

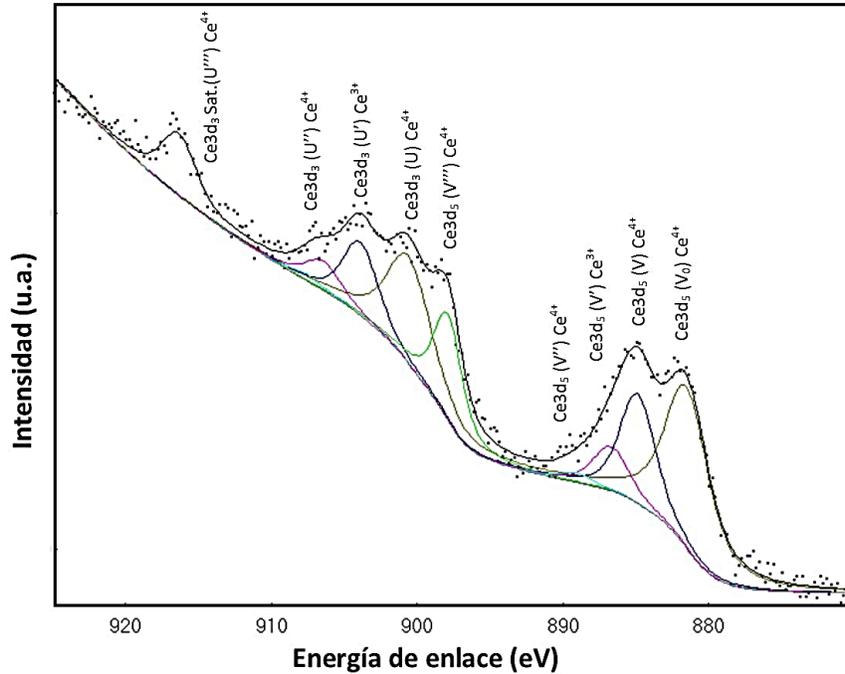


Figura 27. Espectro XPS de CeB de alta resolución para Ce 3d

La presencia de Ce^{4+} está relacionada con la formación de CeO_2 con estructura cúbica de tipo fluorita, en la cual el catión Ce^{4+} se rodea de ocho iones O^{2-} mientras que la introducción de iones Ce^{3+} se asocia con la creación de vacancias de oxígeno en la red cristalina de CeO_2 como defectos⁵², donde el número de coordinación de Ce^{4+} a O^{2-} se reduce de ocho a siete, introduciendo iones 3+ en la red cristalina, tal como se muestra en la figura reportada por Deshpande et al⁵³.

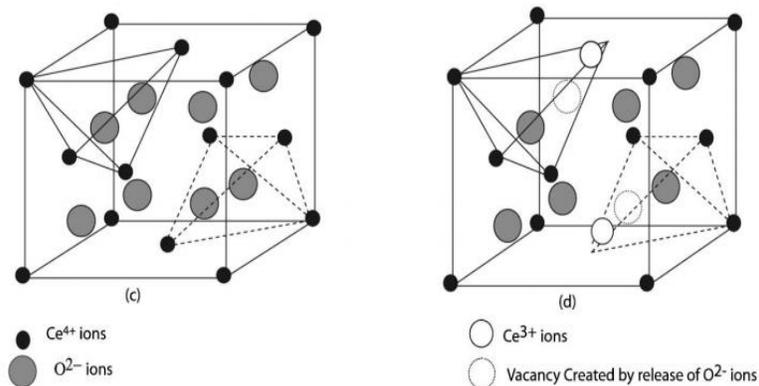


Figura 28. Diagrama de la estructura de CeO_2 tipo fluorita, estructura de ceria distorsionada debido a la introducción de vacancias de oxígeno.

El cambio en el estado de valencia, de Ce^{4+} a Ce^{3+} introduce vacancias de oxígeno en la red cristalina. Por lo tanto, la presencia de Ce^{3+} indica indirectamente la presencia de vacancias de oxígeno en la red.⁵⁴ En este sentido, la concentración de iones Ce^{3+} en las partículas sintetizadas, se puede calcular mediante el análisis semicuantitativo del área integrada de picos, de la siguiente forma^{53,54}:

$$[Ce^{3+}] = \frac{A_{v0} + A_{v'} + A_{u0} + A_{u'}}{A_{v0} + A_{v'} + A_{u0} + A_{u'} + A_v + A_{v''} + A_{v'''} + A_u + A_{u''} + A_{u'''}} \quad \text{Ec. 11}$$

Se realizó el ajuste de picos (chi cuadrada = $1.794e^{-05}$) mediante el software AAnalyzer versión 1.33, para el espectro de la Figura 27, obteniendo los valores de área integrada mostrados en la Tabla 7. Sustituyendo los valores en la ecuación 8, se obtiene un valor de 55% atómico de Ce (III).

Tabla 7. Parámetros de ajuste de picos del espectro Ce 3d de CeB

Pico	Ce 3d _{5/2}					Ce 3d _{3/2}				
	v0	v	v'	v''	v'''	u0	u	u'	u''	u'''
Edo. Ox.	3+	4+	3+	4+	4+	3+	4+	3+	4+	4+
E. de enlace (eV)	881	884	886	889	898	901	904	905	907	916
Área	276.4	121.1	63.4	14.6	76.2	87.4	63.7	20.9	20.4	65.9

La presencia de vacancias de oxígeno genera electrones localizados en la superficie de la ceria, que pueden interactuar con grupos funcionales (hidroxilo) en la Leonardita, otra explicación es la interacción del Ce^{+3} con grupos carbonilo de este mismo material. En la Figura 29 se muestra parte de la estructura de la leonardita donde se observan algunos de sus grupos funcionales y las posibles interacciones con la ceria.

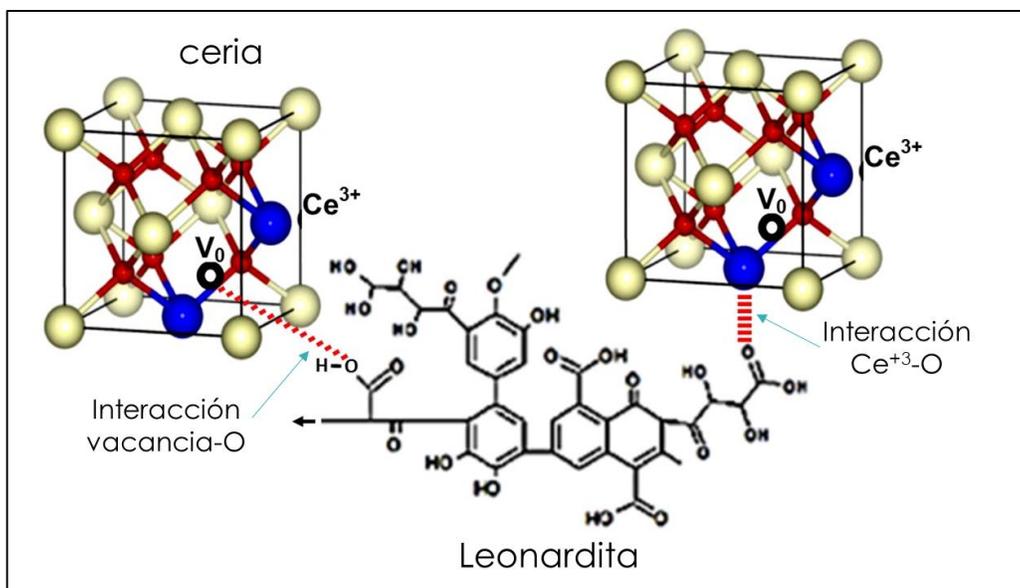


Figura 29. Interacciones Ceria-Leonardita

En cuanto al soporte de grafeno, se espera que las vacancias de oxígeno presenten una interacción con enlaces pi del grafeno que conforman una nube electrónica (Figura 30). Por otro lado, los electrones localizados en la superficie de la ceria (generados por vacancias de oxígeno), también podrían interactuar con grupos funcionales en hojas de óxido de grafeno reducido (RGO)⁵⁴.

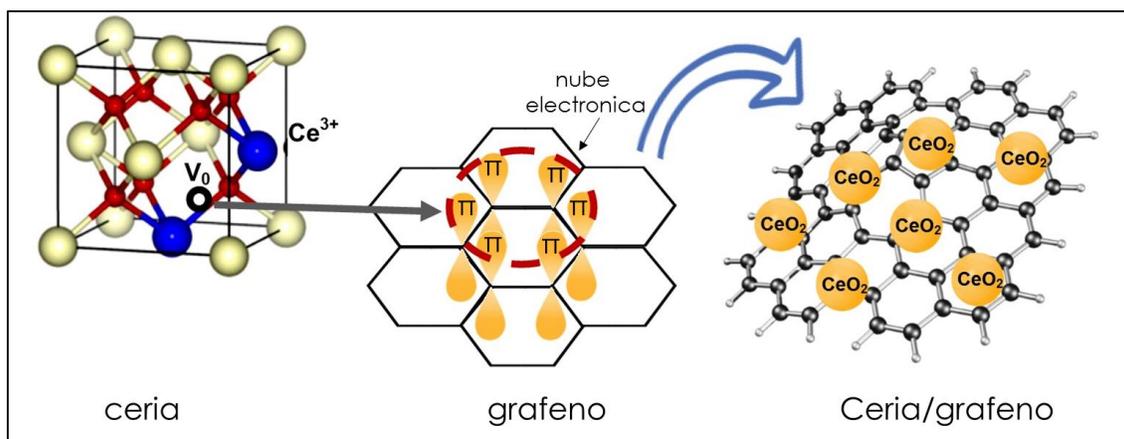


Figura 30. Interacción Ceria-Grafeno

Para la muestra CeG, los porcentajes atómicos obtenidos del espectro de inspección se muestran en la Figura 31. Nuevamente, se aprecia un bajo contenido de cerio, explicado por la presencia de disolvente remanente en el material.

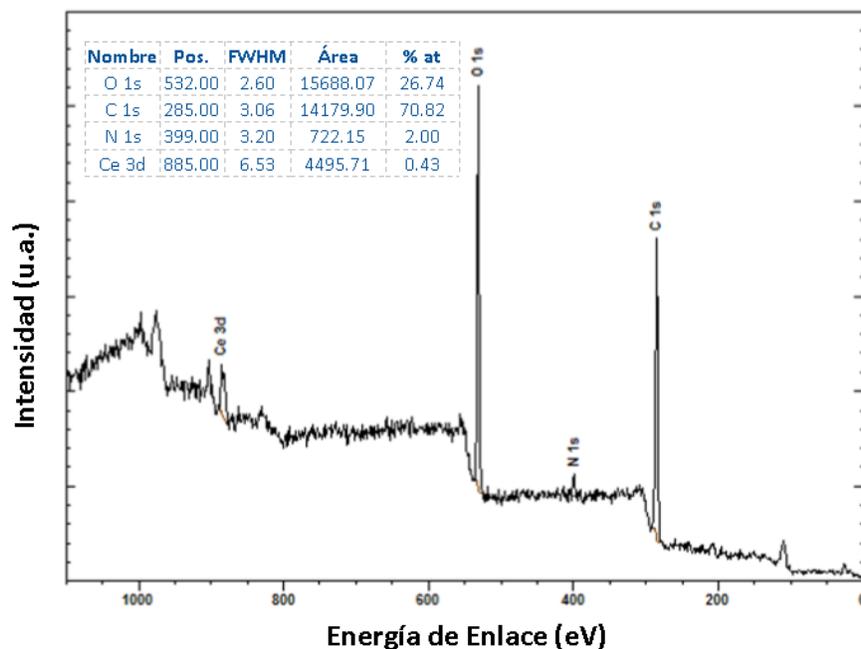


Figura 31. Espectro XPS de inspección de CeG

De forma similar a CeB, en el espectro de C 1s de CeG el pico a 285 eV se asigna al enlace C-C, mientras que el segundo a 287 eV se atribuye al enlace C-OH por contenido de disolvente en la muestra⁴⁹ (ver figura 32).

El espectro de emisión de O 1s reveló un perfil asimétrico que se deconvolucionó en una señal, que muestra 3 picos, como se aprecia en la Figura 32.

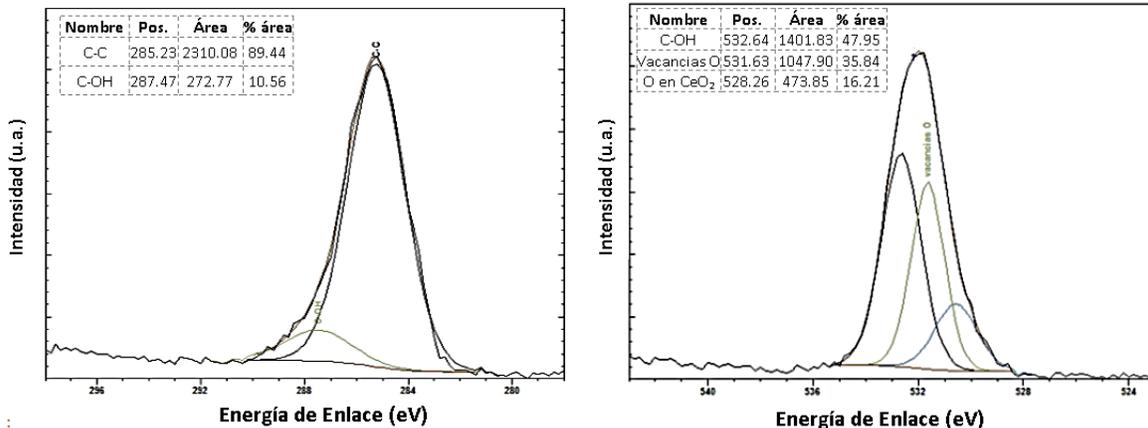


Figura 32. Espectro XPS de CeG de alta resolución para: a) C 1s, b) O 1s

El pico a baja energía de enlace, alrededor de 530 eV, se asigna al oxígeno de la red cristalina en CeO₂, el pico a 531 eV se asigna a vacancias de oxígeno, de acuerdo con la literatura revisada^{55,56}. Se observa que la intensidad del pico relacionado con las vacancias de oxígeno es mayor para la muestra CeG que para CeB, lo cual indica un mayor nivel de defectos (vacancias) en la superficie del material⁵². Finalmente, el pico con energía de enlace superior (532 eV), está asociado a la formación de grupos hidroxilo en la superficie del material o posible presencia de solvente (glicerol) en la muestra.

En el análisis de la muestra CeG, en la región del cerio 3d, mostrado en la figura 33 se aprecia la ausencia del pico satélite en la región cercana a 916 eV y su respectivo doblete a 889 eV, los cuales son característicos al Ce (IV)⁵⁷. Debido a ello, el espectro puede asignarse a la presencia predominante de Ce (III).

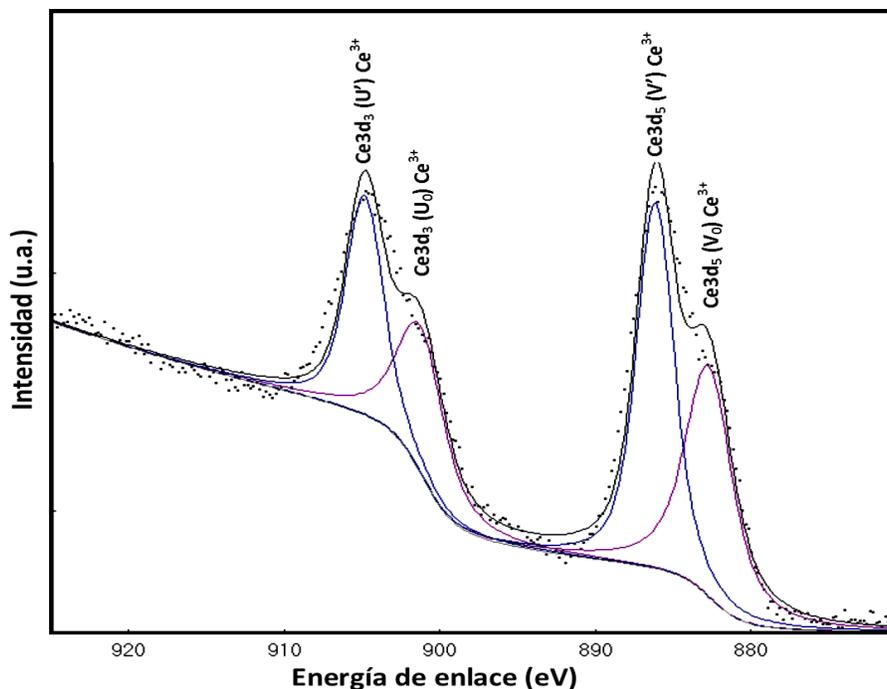


Figura 33. Espectro XPS de CeB de alta resolución para Ce 3d

5.6. Desempeño catalítico

Se realizaron pruebas de desempeño catalítico del material de CeO_2 soportado en grafeno (GCeB); en el cual, se comprobó la formación de la fase cerianita y se observó con facilidad su deposición en el soporte, por medio de la microscopía electrónica, además presenta propiedades texturales adecuadas, todo lo cual condujo a su selección para evaluar sus propiedades catalíticas. Previo a la evaluación del catalizador en la reacción de desplazamiento de agua (WGS, del inglés water gas shift), se llevó a cabo la caracterización estructural, térmica, de textura y reactividad del material. La estructura cristalina se analizó antes y después de haber sometido el material a tratamientos térmicos o reacciones.

5.6.1. Análisis térmico (DSC-TGA)

El equipo utilizado (TA Instruments SDT Q600) proporciona mediciones simultáneas de cambio de peso (TGA) y verdadero flujo de calor diferencial (DSC) en la misma muestra.

La termogravimetría es aplicada al material para analizar su descomposición y estabilidad térmica a través del cambio de masa en función de la temperatura. Mientras tanto, Los datos del flujo de calor DSC se normalizan dinámicamente utilizando el peso de la muestra instantánea a cualquier temperatura dada. De esta

manera se pueden examinar los eventos térmicos en una muestra durante el calentamiento.

El material GCeB fue sometido térmicamente bajo un flujo de 100 cm³/min de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 1000°C, con la finalidad de verificar hasta qué temperatura sería estable durante el pretratamiento para la determinación del área superficial y la reducción.

Como se observa en el termograma de la Figura 34, ocurre una pérdida de aproximadamente 6% de peso entre los 100 y 200°C, la cual se atribuye a presencia de humedad. Además, alrededor de los 250°C comienza una declinación en el peso del material, es decir, comienza su descomposición. Debido a esto se determinó que la temperatura en el pretratamiento en bajo flujo de N₂, previo a otros análisis, puede alcanzar hasta 200°C.

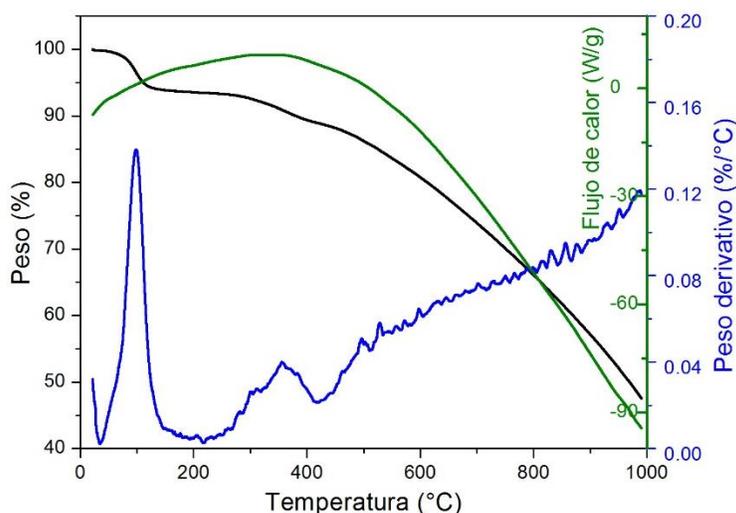


Figura 34. TGA-DSC con N₂ hasta 1000°C

Posteriormente la termogravimetría fue realizada bajo un flujo de 30 ml/min de 5% de oxígeno en helio, con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 350°C, manteniendo esta temperatura constante por 2 horas. Esto con el fin de evaluar su estabilidad en atmósfera oxidativa y determinar la viabilidad para realizar pruebas de oxidación (TPO) sin destruir el catalizador.

En el termograma en atmósfera oxidativa (figura 33), el material presenta una exoterma por debajo de los 300°C, atribuida a combustión del material. Posteriormente, a 350°C se presenta una endoterma, que al presentar pérdida de peso puede deberse a la descomposición del material. Estas características del

material, indican que no es adecuado llevarlo a oxidación a temperatura programada (TPO), ya que el material se estaría descomponiendo.

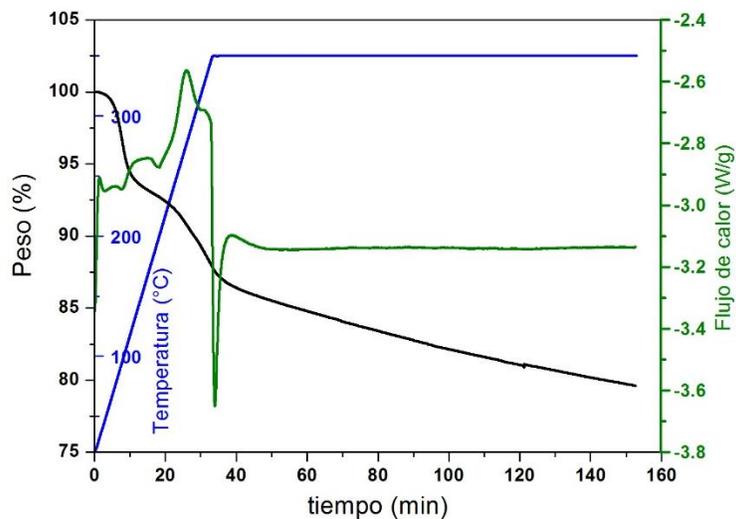


Figura 35. TGA-DSC con 5%O₂ en Ar hasta 350°C

5.6.2. Determinación del área superficial BET

Por medio de la fisisorción de nitrógeno (Figura 36) se pudo obtener que el área superficial del material es de 42 m²/g, posteriormente se evaluó con la fisisorción de CO₂ (Figura 37), obteniendo un valor ligeramente superior (49 m²/g). Ambos valores difieren de lo obtenido previamente en el equipo Quantachrome Nova 3200e del IPICyT (ver sección 5.4.), en el cual el pretratamiento se realizó en vacío, esto se atribuye a la presencia de especies adsorbidas al material, que no permiten la adecuada fisisorción del N₂ o CO₂, las cuales únicamente se han podido remover de la muestra por medio del vacío.

Las isotermas de adsorción-desorción presentadas en las Figuras 36 y 37, son muy similares y ambas se pueden clasificar como isotermas de tipo IV. Es posible apreciar a ultra baja presión ($P/P_0 = 0.01$) el punto en el cual termina el llenado de la monocapa, así como un ciclo de histéresis de tipo H1, que es típico para materiales mesoporosos.

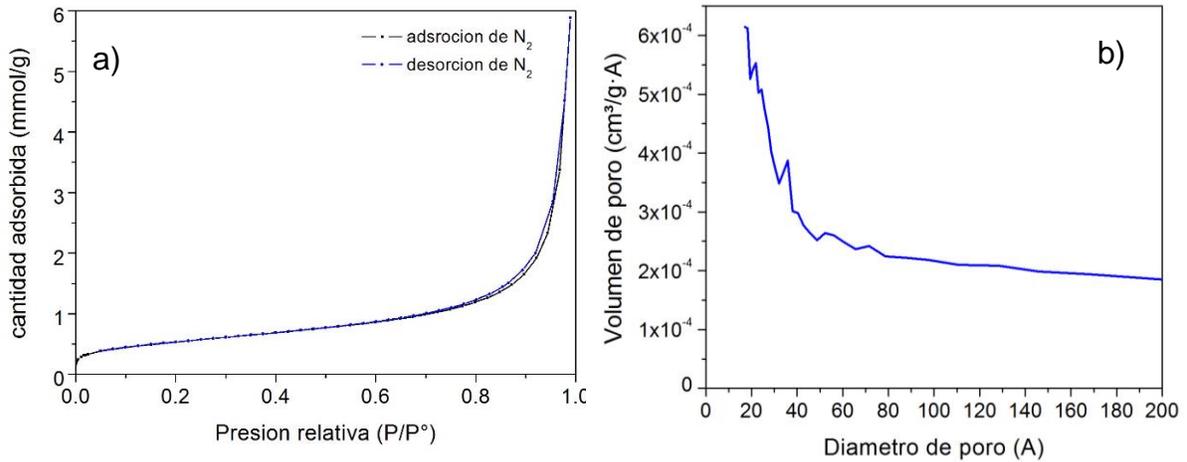


Figura 36. a) Isotherma por fisisorción de N_2 . b) Distribución de tamaño de poros en la fisisorción con N_2

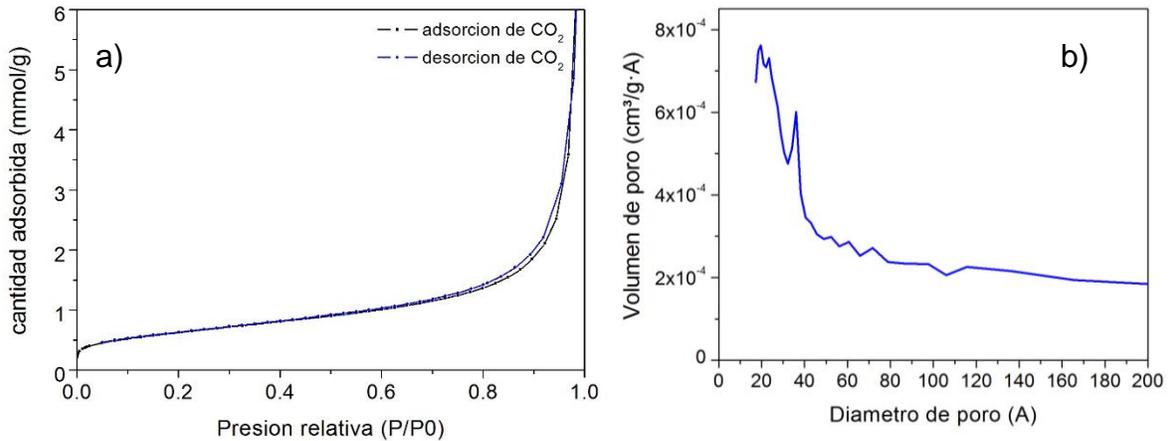


Figura 37. a) Isotherma por fisisorción de CO_2 . b) Distribución de tamaño de poros en la fisisorción con CO_2

Por otro lado, la distribución de tamaño de poros (Figuras 36b y 37b) se presenta de forma muy similar para la fisisorción con N_2 y CO_2 y esta concuerda con la distribución obtenida en el experimento previo (ver Figura 24a). Ésta se encuentra entre la micro y mesoporosidad ya que se centra entre los 2 y 4 nm. Por el método de BJH se obtuvo un ancho promedio de poros de 183 Å en la fisisorción con N_2 y 188 Å con CO_2 . Los resultados se presentan en la Tabla 8, a continuación.

Tabla 8. Propiedades de textura de GCeB, obtenidas de la fisisorción con N₂ y CO₂

Análisis	Pretratamiento	Área superficial BET: (m²/g)	Volumen acumulativo de poros de desorción BJH: (cm³/g)	Ancho promedio de poro de desorción BJH: (Å)
Fisisorción de N ₂	200°C, 7h	42.30	0.203	183.5
Fisisorción de CO ₂	200°C, 48h	49.60	0.245	188.5

5.6.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Durante este experimento, los flujos de gas se estabilizan mediante controladores de flujo másico y la mezcla de gas de alimentación reductora pasa a través de una unidad de tamiz molecular de desoxigenación antes de entrar en la celda de referencia del TCD. La mezcla de gases luego fluye a través del lecho de catalizador en el reactor y a través de una trampa fría (donde se condensa el agua producida) antes de que entre en la celda de medición del TCD.⁵⁸ La velocidad de reducción se sigue continuamente midiendo la composición (contenido de H₂) de la mezcla de gas reductor a la salida del reactor. Además, mediante el acoplamiento de un espectrómetro de masas cuadrupolar, se monitoreó la composición del gas de salida, permitiendo la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumida.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de ceria pura y dopada, metales nobles soportados en ceria, ceria soportada en Al₂O₃ y ceria con óxidos mixtos. Según Boaro⁵⁹, algunos de los principales hallazgos mediante esta técnica son los siguientes: (i) la ceria puede reducirse por hidrógeno a temperaturas superiores a 600 K, y su reducción se ve fuertemente afectada por las propiedades de textura y morfológicas, la ceria nanocristalina se reduce con mayor facilidad que los grandes cristales de ceria en bulto. (ii) se ha observado una reducción irreversible y reversible (reducción con y sin formación de agua/vacancias) dependiendo de varias variables como pretratamientos, sales precursoras, presencia de metales nobles, etc. (iii) la presencia de metales nobles cambia drásticamente el comportamiento redox debido a la activación de hidrógeno por el metal a una temperatura más baja y la consiguiente migración al soporte (ceria) favoreciendo la reducción de la superficie, el llamado efecto H₂-“spillover” y (iv) ocurre la incorporación de hidrógeno por ceria durante la reducción, aunque este fenómeno ha dado lugar a debate y controversia en la literatura.

La figura 38 muestra la curva de TPR hasta 700°C, la cual, se puede deconvolucionar en 3 picos denotados como α , β y γ , los cuales se centran a 405, 450 y 481°C respectivamente, los primeros dos picos se asignan a la ceria superficial, debido a la remoción de iones de oxígeno superficiales. Los iones de oxígeno ceria superficial son removidos con mayor facilidad durante el proceso de reducción a baja temperatura, mientras que los iones de oxígeno en bulto (a los que se debe la reducción de la ceria en bulto) deben ser transportados a la superficie antes de reducirse, provocando que la reducción ocurra a mayor temperatura⁶⁰. El último pico corresponde a la reducción de la superficie del soporte de grafeno^{61,62}, posiblemente debido a su gasificación para producir metano⁶³.

La literatura⁶⁴ menciona que la ceria pura se reduce a 500 y 800 °C, temperaturas que corresponden a la reducción de ceria superficial y ceria en bulto, respectivamente. En la muestra GCeB existe un desplazamiento hacia una menor temperatura de reducción en comparación con la ceria pura, indicando que el soporte de grafeno facilita la reducción de las especies de ceria, esto puede ser provocado por el fenómeno de “spillover” de hidrógeno⁶⁰ sobre el soporte, induciendo a la reducción de ambos materiales. Este fenómeno es a menudo involucrado para explicar reacciones catalíticas con catalizadores soportados, primero la molécula de hidrógeno es adsorbida de forma disociada en el catalizador metálico (en este caso, el grafeno) y después, los átomos de H se extienden (“spill”) y migran sobre el óxido (CeO₂). Debido a que el átomo de H es reactivo y móvil en la superficie, reduce el CeO₂ formando OH o vacancias de oxígeno^{65,66}.

El área total de estos picos equivale a 4152.42, lo cual se traduce en un consumo de 89 μmol de H₂/g de catalizador.

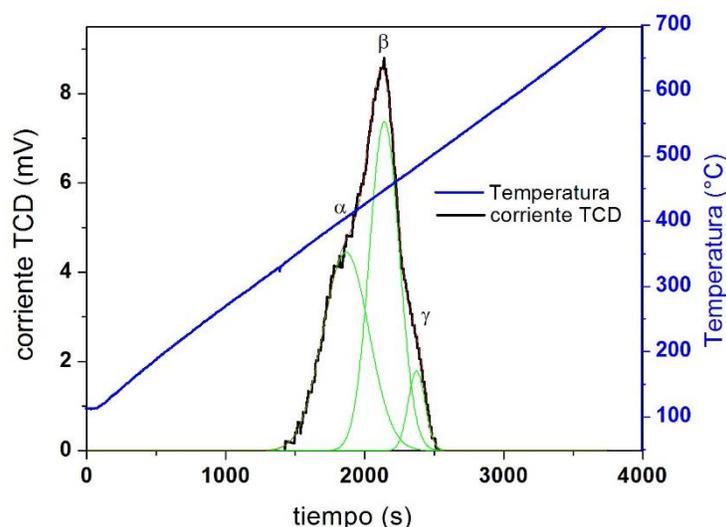


Figura 38. Perfil de TPR hasta 700°C

Observando que la reducción del material comienza a 350°C, esta temperatura puede ser establecida como temperatura de activación del catalizador durante la evaluación catalítica por medio de la reacción de WGS, por lo cual se considera realizar ahora la TPR hasta esta temperatura. El perfil obtenido se muestra en la Figura 39. En este análisis el consumo de H₂ fue de 31.3 μmol H₂/g de catalizador.

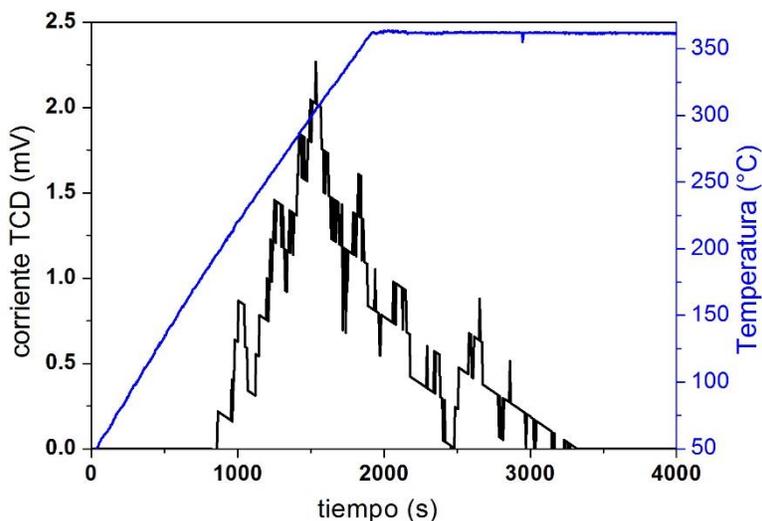


Figura 39. Perfil de TPR hasta 350°C

5.6.4. Desorción de amoníaco a temperatura programada (NH₃-TPD)

La temperatura a la cual las especies se desorben de una superficie es indicativa de la fuerza del enlace superficial; cuanto mayor es la temperatura, más fuerte es el enlace. Por lo tanto, la adsorción de una molécula a baja temperatura y el seguimiento posterior de sus características de desorción con la temperatura, es una manera simple de caracterizar las propiedades de superficie de catalizadores y adsorbentes. Esta es la base de los métodos de análisis TPD, en los que, para un aumento lineal de la temperatura, se registra la concentración de las partículas que se desorben en función de la temperatura⁵⁹.

Las señales obtenidas de la desorción de amoníaco se muestran en la Figura 38. La señal TCD integra todos los gases a la salida del sistema (Figura 40-a), debido a ello, en estos experimentos es conveniente el acoplamiento del detector MS, que permite el seguimiento de los gases específicos y con ello, una cuantificación adecuada. En la figura 40-b se puede apreciar la detección de los gases H₂ (relación masa a carga, m/e=2), NH₃ (m/e=16 y 17) y N₂O (m/e=44) durante la desorción.

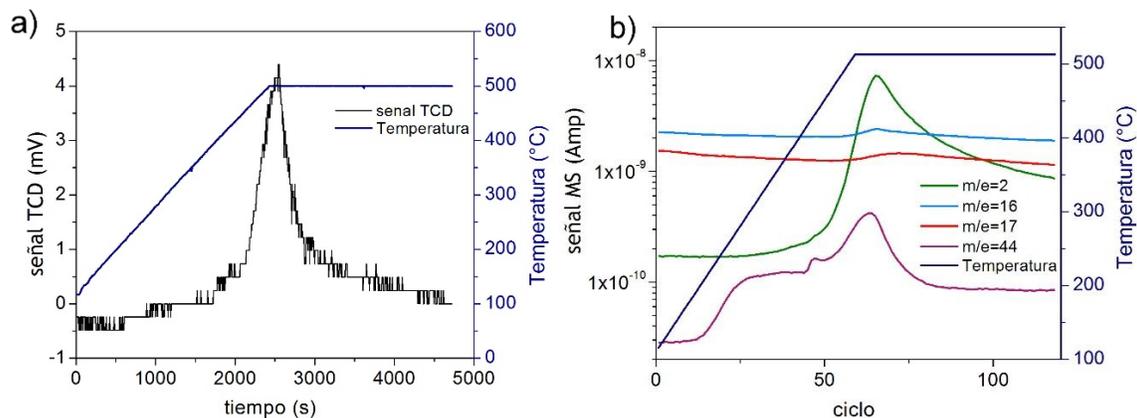


Figura 40. Perfiles de TPD señales de: a) TCD, b) MS

La cuantificación de los sitios ácidos de Lewis de catalizadores se lleva a cabo comúnmente mediante NH_3 -TPD. La temperatura a la cual se desorbe el amoníaco es un indicador de la fortaleza de los sitios ácidos del catalizador. En este sentido, los sitios ácidos débiles presentan señales de desorción inferiores a 200°C , los sitios ácidos con fuerza media presentan señales entre los 200 y 450°C , mientras que para los sitios ácidos fuertes estas señales se presentan a temperaturas superiores a 450°C ⁶⁷. La desorción de NH_3 de GCeB ocurrió a 500°C , por lo cual es posible afirmar que el material presenta sitios ácidos fuertes.

Mediante esta técnica también es posible evaluar el número de sitios ácidos totales, que se estima a partir de la intensidad de los picos de desorción sobre la masa del catalizador utilizada en el experimento, mientras para calcular la densidad de sitios ácidos totales se divide la intensidad de los picos sobre el área superficial.

Cabe mencionar que la intensidad de los picos se convirtió a consumo de amoníaco ($\mu\text{mol NH}_3$) mediante una curva de calibración. Los resultados de la cuantificación se encuentran resumidos en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de NH_3 -TPD

Muestra	Temperatura de NH_3 -TPD	Consumo NH_3 (μmol)	Número de sitios ácidos totales ($\mu\text{mol g}^{-1}$ cat)	Densidad de sitios ácidos totales ($\mu\text{mol m}^{-2}$)
GCeB	500°C	22.08	154.71	0.52

Los resultados mostrados en la Tabla 9 serían indicativos de que el catalizador sintetizado potencialmente es adecuado para la reacción de acuaprociamiento. Este dato es similar al de catalizadores basados en grafeno estudiados por Zeinab y colaboradores⁶² para hidrosulfuración de nafta y diesel, en términos de los sitios ácidos.

5.6.5. Desorción de CO₂ a temperatura programada (CO₂-TPD)

De forma análoga a NH₃-TPD, los sitios básicos de Lewis asociados a la superficie de un catalizador son responsables de la adsorción de CO₂, debido a ello esta técnica de caracterización es generalmente utilizada para conocer la fortaleza y cantidad de sitios básicos en catalizadores.

El perfil de desorción de CO₂ de la muestra GCeB no muestra características distinguibles en el intervalo de 100-500°C (no mostrado para brevedad), sugiriendo que el material de CeO₂/grafeno carece (o presenta muy poco) de basicidad de Lewis.

5.6.6. Reacción de desplazamiento de agua (WGS)

En este trabajo la reacción de WGS ha sido llevada a cabo con la finalidad de evaluar si el catalizador de CeO₂/grafeno tiene la capacidad de disociar el agua para producir el hidrógeno que se requiere en el hidrosulfuración de aceites.

De acuerdo con Alamolhoda⁶⁸, la reacción WGS es un proceso exotérmico que ocurre de la siguiente forma:



Con $\Delta H = -41.2$ kJ/mol y $\Delta G = -28.6$ kJ/mol.

Bajo ciertas condiciones, puede ocurrir la reacción secundaria:



Se han estudiado, hasta la fecha, varios catalizadores para la reacción de WGS, entre los cuales las combinaciones de metales y óxidos metálicos, en especial, la ceria (y materiales basados en CeO₂), han llamado la atención y han dominado estas investigaciones debido a su capacidad para cambiar de estados de oxidación (Ce³⁺/Ce⁴⁺) y de transportar oxígeno⁶⁹.

Para evaluar la actividad catalítica y potencial efecto sinérgico del catalizador sintetizado de ceria (11% en peso) soportada en grafeno, se llevó a cabo la reacción de WGS catalizada por GCeB y las mismas condiciones de reacción se utilizaron para la reacción catalizada por un material de 12% CeO₂/Al₂O₃.

Mediante el monitoreo de los gases a la salida del sistema con el MS en línea se detectaron señales de relación masa a carga (m/z) de 2, 4, 16,18, 28, 40 y 44 correspondientes a H₂, He, CH₄, H₂O, CO, Ar y CO₂ respectivamente y éstas se cuantificaron mediante la calibración con una mezcla de gases de concentración conocida. Las Figuras 41 y 42 muestran la cuantificación de los productos obtenidos de la reacción WGS (H₂, CO₂ y CH₄) para los materiales mencionados.

La conversión de CO y selectividad hacia H₂, CO₂ y CH₄ pudieron ser calculadas mediante las siguientes ecuaciones⁶⁸:

$$\text{Conversión de CO} = \frac{\text{moles CO}_{\text{alimentación}} - \text{moles CO}_{\text{productos}}}{\text{moles CO}_{\text{alimentación}}} \quad \text{Ec. 14}$$

$$\text{Selectividad}_i = \frac{(\text{moles}_i)_{\text{productos}}}{\sum_i (\text{moles}_i)_{\text{productos}}} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde moles_i es la cantidad molar de producto i después de la reacción.

Para ambos materiales, la mayor actividad catalítica dentro del intervalo medido (300-400°C) se da a los 400°C, ya que existe una mayor producción de H₂ a esta temperatura, la concentración molar de H₂ alcanzada con CeO₂/Al₂O₃ es de 0.22%, mientras que con el catalizador de CeO₂/grafeno es de 0.51%, las conversiones de CO a esa misma temperatura para cada catalizador son de 3 y 7% respectivamente. Estos datos son evidencia de que el grafeno, probablemente mediante un mecanismo de transferencia del hidrógeno de la disociación del agua, mejora sustancialmente (100 %) la actividad catalítica de la ceria, a dicha temperatura. Incluso a 300 °C presenta mayor actividad catalítica (6 %) y también a 380 °C (74%) en la producción de H₂, que la ceria soportada en alúmina (soporte comercial).

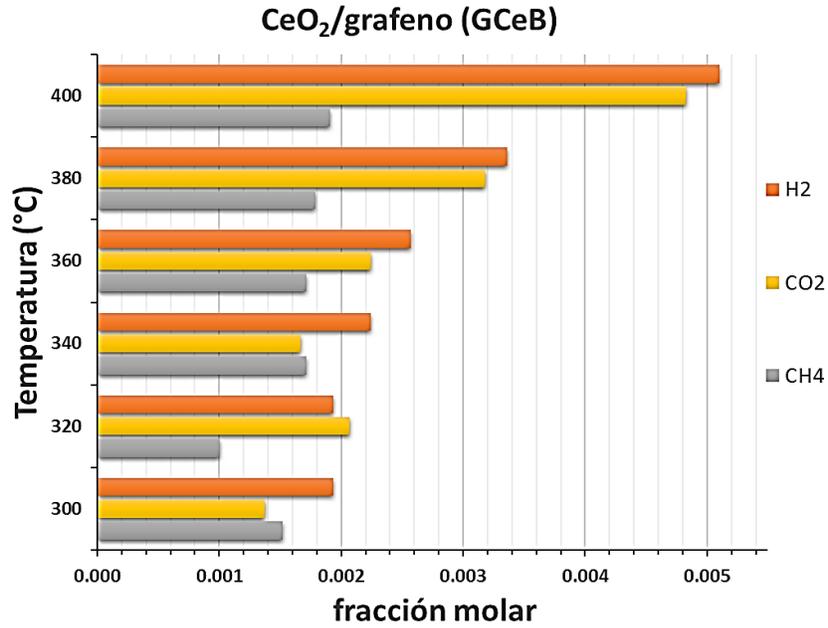


Figura 41. Productos de la reacción de WGS catalizada por CeO₂/grafeno a diferentes temperaturas.

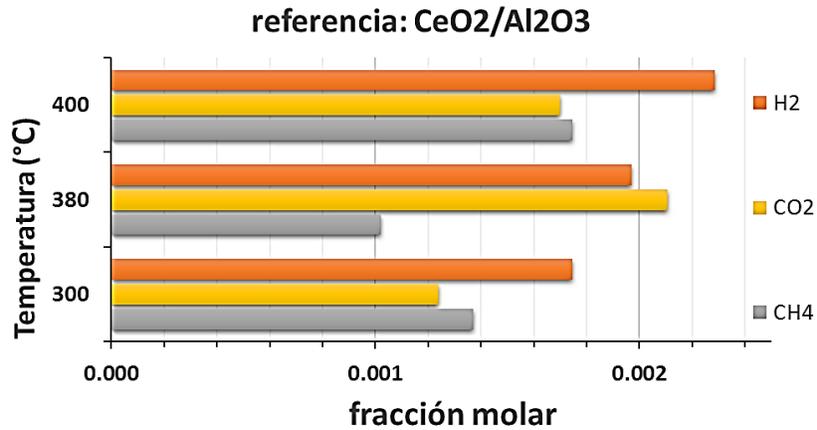


Figura 42. Productos de la reacción de WGS catalizada por CeO₂/Al₂O₃ a diferentes temperaturas

En la Figura 43 se presentan los perfiles de conversión del CO en función de la temperatura. Es notable la mejoría en dicha conversión del catalizador sintetizado de CeO₂ soportado en grafeno.

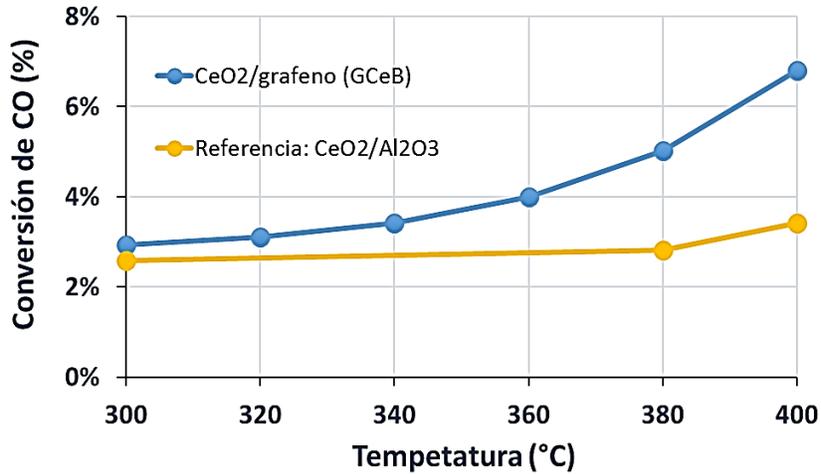


Figura 43. Conversión de CO con diferentes catalizadores

En términos de la selectividad de la reacción, la Tabla 10 muestra la selectividad de H₂, CO₂ y CH₄ en los productos de la reacción a 400°C. Se puede apreciar que el catalizador de CeO₂/grafeno logró una mayor selectividad de H₂ en la reacción, así como menor selectividad hacia el producto no deseado, metano.

Tabla 10. Selectividad en la reacción de WGS con los catalizadores de CeO₂ soportado a 400°C

Catalizador	Conversión CO (%)	Selectividad H ₂ (%)	Selectividad CO ₂ (%)	Selectividad CH ₄ (%)
CeO ₂ /grafeno	6.8	43.1	40.8	16.1
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	3.4	40.6	30.1	31.0

Los resultados mostrados en la Tabla 10 dan cuenta del adecuado comportamiento del catalizador sintetizado respecto al de referencia, ya que es capaz de producir 48% menos metano y convertir 100% más el CO.

5.6.7. Estabilidad estructural

La difracción de rayos X se aplicó tanto al material GCeB original, es decir, antes de cualquier reacción, como al GCeB después de su reducción hasta 700 y 350°C, TGA en oxígeno, y reacción de WGS. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 44. En esta ocasión los datos se procesaron mediante el software PDXL de Rigaku y los tamaños del dominio cristalino se calcularon usando la ecuación de Scherrer con el mismo software. La base de datos abierta cristalográfica (COD) se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras, las cuales corresponden a Grafito (PDF No.: 9000046) y Cerianita (PDF No.: 9009008).

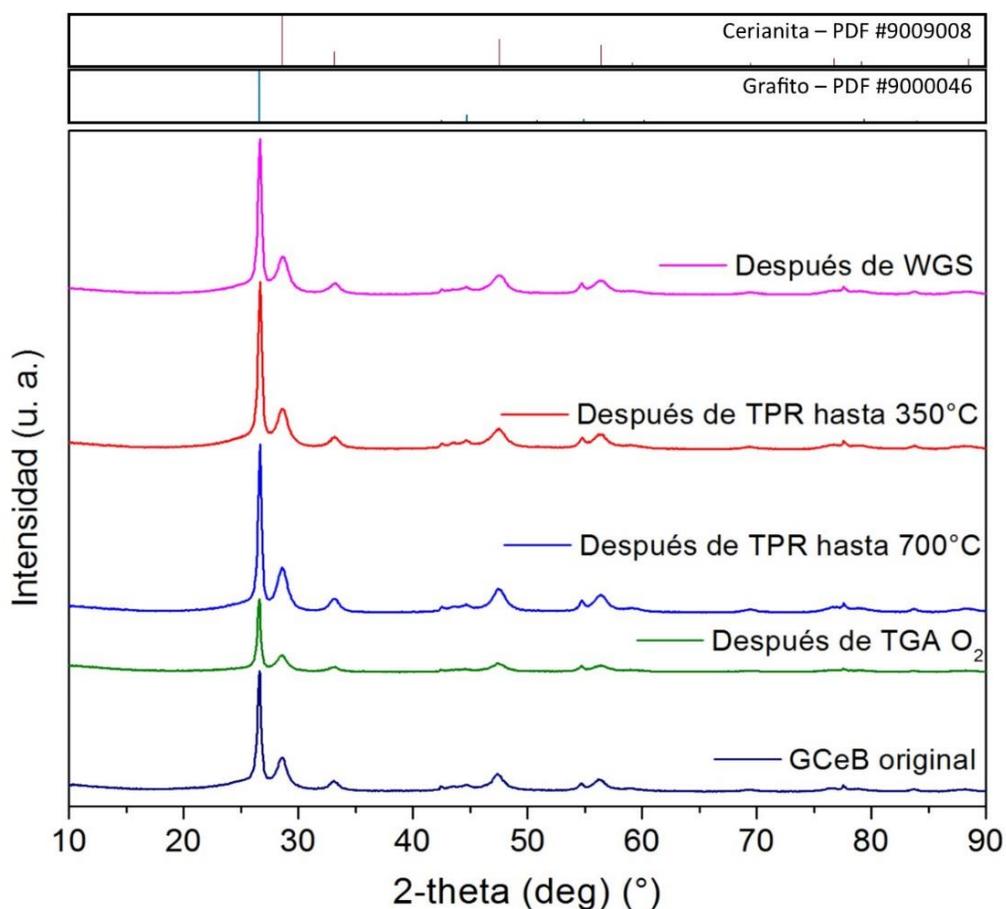


Figura 44. Difractograma de GCeB original y después de tratamientos

Para la muestra GCeB original se obtuvo 11% de la fase cerianita, cuyo tamaño de cristalito se estima en 7.8 nm; resultados que difieren de lo obtenido en la caracterización previa del material (ver sección 5.3), sin embargo, esta diferencia

se debe al error experimental en el análisis de los resultados previos, en este análisis se ha utilizado un portamuestras para la eliminación de fondo, aunado a esto, el ajuste de los datos tiene mejor precisión en el software PDXL ya que éste se ha calibrado adecuadamente a las condiciones experimentales. Los parámetros cristalográficos más relevantes se encuentran resumidos en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros cristalográficos de GCeB

Muestra	2θ (200) Grafito	d₍₀₀₂₎ (nm)	β Grafito (nm)	n Grafeno	% peso Cerianita	β Cerianita (nm)
GCeB Original	26.59	0.335	24.6	72	11.0	7.8
Después de TPR (350°C)	26.65	0.334	23.5	70	9.6	7.5
Después de TPR (700 °C)	26.56	0.335	27.3	81	12.3	8.0
Después de O2 TGA (350°C)	26.56	0.335	27.3	81	11.0	7.2
Después de reacción WGS	26.63	0.334	24.16	73	9.7	6.4

Los resultados del porcentaje de la fase cerianita (Tabla 11) bajo las diferentes condiciones de la muestra se encuentran alrededor del 10% a excepción de cuando la muestra se lleva hasta los 700°C para su reducción con nitrógeno, en este caso la fase cerianita aumenta a 12.3%, lo que implicaría que hubo pérdida de carbón (fase de grafito) debido a algún proceso como la metanización, otra explicación es que, debido a que el material no se calcinó después de la síntesis, ciertos compuestos o grupos provenientes del precursor (nitrato, amoniaco) aún estaban presentes en la muestra y fueron perdidos al alcanzar los 700°C. Asimismo, se observa que el tamaño de cristalito " β " del grafeno tiende a aumentar con los tratamientos térmicos, existiendo una organización de las partículas para formar capas.

Es preciso mencionar que las diferencias cristalográficas que se presentaron en el material son muy pocas, confirmando que su estructura es estable después de los tratamientos a los que se expuso.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron catalizadores novedosos de ceria soportada en soportes carbonáceos propuestos como catalizadores para el mejoramiento de aceites por medio de acuaprocésamiento.

La caracterización general de los materiales obtenidos permitió conocer que el método de síntesis propuesto es viable, económico, sencillo y reproducible. Además, se estableció que la selección del disolvente y agente estabilizador es un factor crítico en las características del CeO_2 . Así, con el uso del 1,4-butanodiol fue posible obtener partículas de ceria esféricas que tienden a formar aglomerados y estructura de cerianita con tamaño de cristalito alrededor de 8 nm, además, adicionando el soporte de grafeno las partículas de ceria pueden ser depositadas y dispersas sobre este material de manera efectiva.

El material de CeO_2 /grafeno tiene un área superficial específica cercana a 50 m^2/g , su reducción comienza alrededor de los 350°C, tiene una densidad de sitios ácidos de 0.52 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y aparentemente no presenta sitios básicos.

En términos de la actividad catalítica de ceria, en la reacción de WGS, ésta se ve mejorada por el soporte de grafeno, duplicando la conversión alcanzada de CO respecto a la conseguida con el catalizador soportado en alúmina. Aunado a lo anterior, la selectividad hacia la producción de H_2 con el catalizador sintetizado de CeO_2 /grafeno es de 41% y tiene una baja selectividad (50 % menos que con el soporte de alúmina) hacia el producto no deseado (CH_4). Adicionalmente a estas características, se observa mediante DRX que el material presenta una estructura estable ante los diversos tratamientos térmicos llevados a cabo y la reacción estudiada.

Se demostró el efecto del grafeno en el mejoramiento de las propiedades catalíticas de la ceria ya que se observó que este soporte puede disminuir las temperaturas de reducción de la ceria (de 500 y 800°C a 405 y 450°C) y aumentar su actividad catalítica en la reacción de WGS, por tanto, se puede afirmar que existe un efecto sinérgico en el CeO_2 /grafeno que puede ser ocasionado por la capacidad del grafeno para transportar hidrógeno mediante un mecanismo de tipo "spillover".

Finalmente, este catalizador es un candidato adecuado para ser utilizado en las reacciones de acuaprocésamiento de aceites pesados y extrapesados, con la finalidad de reducir permanente su viscosidad.

7. PERSPECTIVAS A FUTURO

Debido a la mejora en las propiedades catalíticas de la ceria con el uso de soporte con base en grafeno, existen retos que pueden dirigir las investigaciones futuras en esta área. Entre ellos está la obtención de un material con elevada área superficial y dispersión homogénea de partículas.

El grafeno “puro” no es un soporte ideal para partículas debido a su alta hidrofobicidad. Una alternativa a esto existe en la introducción de grupos funcionales en la superficie, de esta manera los catalizadores basados en grafeno pueden ofrecer centros polares que permitan la acumulación de partículas. La expansión y exfoliación del óxido de grafeno mediante el método de Hummers puede ser utilizada para la obtención de grafeno con mayor área superficial, otros métodos consisten en la intercalación, dopaje con heteroátomos (N, P, S, B) e hibridación de grafeno con nanotubos de carbono⁴⁷.

Otro reto consiste en incrementar la reducibilidad de la ceria, que es un mecanismo esencial en los catalizadores de óxidos. Esto puede ser modificado de diversas formas, como el dopaje o la nanoestructuración⁷⁰. Hasta este momento se puede decir que el grafeno si tiene un efecto en la reducibilidad de la ceria, sin embargo, esto podría ser mejorado con la adición de nanopartículas metálicas depositadas en la superficie, las cuales además podrían aumentar su capacidad para cambiar de estado de oxidación, característica que le brindaría propiedades catalíticas extraordinarias a la ceria.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Comisión Nacional de Hidrocarburos. Producción nacional de petróleo y gas. (2018).
2. Secretaria de Energía. Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2015-2029. (2015).
3. Speight, J. The Chemistry and Technology of Petroleum, Fourth Edition. **1**, (2006).
4. Speight, J. G. & Speight, J. G. CHAPTER 8 – UPGRADING HEAVY OIL. in *Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands* 261–294 (2009). doi:10.1016/B978-1-933762-25-8.50013-4
5. Servicio Geológico Mexicano. Origen y formación. (2017). Available at: http://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Origen-y-formacion.html.
6. Wauquier, J. P. El refino del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. (Ediciones D{\'i}az de Santos, 2004).
7. Servicio Geológico Mexicano. Características del petróleo. (2017). Available at: http://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html.
8. Gary, J. H. & Handwerk, G. E. *Petroleum Refining*. (Taylor & Francis, 2001).
9. Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A. & Elkilani, A. *Fundamentals of Petroleum Refining. Fundamentals of Petroleum Refining* (2010). doi:10.1016/C2009-0-16348-1
10. Guo, K., Li, H. & Yu, Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. *Fuel* **185**, 886–902 (2016).
11. Hart, A. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **4**, 327–336 (2014).
12. Journal, B., Santos, R. G., Loh, W., Bannwart, A. C. & Trevisan, O. V. an Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. **31**, 571–590 (2014).
13. Martínez-Palou, R. *et al.* Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *J. Pet. Sci. Eng.* **75**, 274–282 (2011).
14. Joseph, D. D., Hall, A. & Street, U. Lubricated pipelining.

15. Maity, S. K., Ancheyta, J. & Marroquín, G. Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review. *Energy and Fuels* **24**, 2809–2816 (2010).
16. Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P. & Yang, C. Mechanism of Catalytic Aquathermolysis: Influences on Heavy Oil by Two Types of Efficient Catalytic Ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺. *Energy & Fuels* **24**, 1502–1510 (2010).
17. Iskandar, F., Dwinanto, E., Abdullah, M., Khairurrijal & Muraza, O. Viscosity reduction of heavy oil using nanocatalyst in aquathermolysis reaction. *KONA Powder Part. J.* **2016**, 3–16 (2016).
18. Chen, Y., Wang, Y., Wu, C. & Xia, F. Laboratory Experiments and Field Tests of an Amphiphilic Metallic Chelate for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil. *Energy & Fuels* **22**, 1502–1508 (2008).
19. Hyne, J. B. *et al.* Aquathermolysis of heavy oils. *Rev. Tec. Intevep* **2**, 87–94 (1982).
20. WU, C. *et al.* Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst. *J. Fuel Chem. Technol.* **38**, 684–690 (2010).
21. Clark, P. D. & Kirk, M. J. Studies on the Upgrading of Bituminous Oils with Water and Transition Metal Catalysts. *Energy & Fuels* **8**, 380–387 (1994).
22. Chen, Y., Wang, Y., Lu, J. & Wu, C. The viscosity reduction of nano-keggin-K₃PMo₁₂O₄₀ in catalytic aquathermolysis of heavy oil. *Fuel* **88**, 1426–1434 (2009).
23. Muraza, O. & Galadima, A. Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel* **157**, 219–231 (2015).
24. Wen, S., Zhao, Y., Liu, Y. & Hu, S. A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation. *International Symposium on Oilfield Chemistry* (2007). doi:10.2118/106180-MS
25. Yi, Y., Li, S., Ding, F. & Yu, H. Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Pet. Sci.* **6**, 194–200 (2009).
26. Xu, Y., Yuan, M., Zhao, S. & Xu, C. Upgrading heavy oil using syngas as the hydrogen source with dispersed catalysts. *Pet. Sci. Technol.* **27**, 712–732 (2009).
27. LI, W., ZHU, J. hua & QI, J. hua. Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* **35**, 176–180 (2007).
28. Nassar, N. N., Hassan, A. & Pereira-Almao, P. Application of Nanotechnology for Heavy Oil Upgrading: Catalytic Steam Gasification/Cracking of Asphaltenes. *Energy & Fuels* **25**, 1566–1570 (2011).

29. Iskandar, F. *et al.* Fe₃O₄/Zeolite nanocomposites synthesized by microwave assisted coprecipitation and its performance in reducing viscosity of heavy oil. *AIP Conf. Proc.* **1586**, 132–135 (2014).
30. Guo, K., Gu, M. & Yu, Z. Carbon Nanocatalysts for Aquathermolysis of Heavy Crude Oil: Insights into Thiophene Hydrodesulfurization. *Energy Technol.* **5**, 1228–1234 (2017).
31. Guo, K., Zhang, Y., Shi, Q. & Yu, Z. The Effect of Carbon-Supported Nickel Nanoparticles in the Reduction of Carboxylic Acids for in Situ Upgrading of Heavy Crude Oil. *Energy and Fuels* **31**, 6045–6055 (2017).
32. Zhao, F., Liu, Y., Fu, Z. & Zhao, X. Using hydrogen donor with oil-soluble catalysts for upgrading heavy oil. *Russ. J. Appl. Chem.* **87**, 1498–1506 (2014).
33. Mohammad, A. A. A. & Mamora, D. D. Insitu Upgrading of Heavy Oil Under Steam Injection With Tetralin and Catalyst. *International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium* (2008). doi:10.2118/117604-MS
34. Dejhosseini, M. *et al.* Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water. *Energy and Fuels* **27**, 4624–4631 (2013).
35. Moulijn, J. A., van Diepen, A. E. & Kapteijn, F. Deactivation and Regeneration. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0098
36. Ancheyta, J. & Speight, J. G. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. (CRC Press, 2007).
37. Hashemi, R., Nassar, N. N. & Pereira Almaso, P. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges. *Appl. Energy* **133**, 374–387 (2014).
38. Soren, S., Bessoi, M. & Parhi, P. A rapid microwave initiated polyol synthesis of cerium oxide nanoparticle using different cerium precursors. *Ceram. Int.* **41**, 8114–8118 (2015).
39. Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E. & Meunier, V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **49**, 2581–2602 (2011).
40. YANG, Y., Li, B. & Tao, Z. Characterization of Humic Substances by Laser Raman Spectroscopy. *Spectrosc. Lett.* **27**, 649–660 (1994).
41. Osswald, S., Havel, M. & Gogotsi, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 728–736 (2007).
42. Khan, M. E., Khan, M. M. & Cho, M. H. Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures. *Sci. Rep.* **7**, 1–17 (2017).

43. Sharma, R., Chadha, N. & Saini, P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **55**, 625–629 (2017).
44. Olivella, M. A., Solé, M., Gorchs, R., Lao, C. & De Las Heras, F. X. C. GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF A SPANISH LEONARDITE COAL GEOCHEMICZNA. *Arch. Min. Sci.* **56**, 789–804 (2011).
45. Neimark, A. V., Sing, K. S. W. & Thommes, M. Surface Area and Porosity. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0037
46. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *IUPAC Tech. Rep.* **87**, 1051–1069 (2015).
47. Wei, Z., Guo, D., Hou, Y., Xu, H. & Liu, Y. Progress on the graphene-involved catalytic hydrogenation reactions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **67**, 126–139 (2016).
48. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Springer Netherlands **16**, (2004).
49. Biesinger, M. C. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages. *XPS Fitting* (2015). Available at: www.xpsfitting.com.
50. Hassen, S. Ben, Bousselmi, L., Berçot, P., El Rezrazi, M. & Triki, E. XPS characterization and corrosion resistance of cerium-treated magnesium coatings. *Rare Met.* **30**, 368–373 (2011).
51. Mullins, D. R., Overbury, S. H. & Huntley, D. R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surface. *Surf. Sci.* **409**, 307–319 (1998).
52. Yang, Y., Jin, Y., He, H. & Ye, Z. Facile synthesis and characterization of ultrathin cerium oxide nanorods. *CrystEngComm* **12**, 2663 (2010).
53. Deshpande, S., Patil, S., Kuchibhatla, S. V. & Seal, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1–3 (2005).
54. Ansari, S. A. *et al.* Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. *RSC Adv.* **4**, 16782–16791 (2014).
55. Chen, M. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Appl. Surf. Sci.* **158**, 134–140 (2000).
56. Holgado, J. P., Alvarez, R. & Munuera, G. Study of CeO₂ XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO₂. *Appl. Surf. Sci.* **161**, 301–315 (2000).

57. Helmut, K. Temperature-Programmed Reduction and Oxidation. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 1080–1096 (American Cancer Society, 2008). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0056
58. Boaro, M., Vicario, M., De Leitenburg, C., Dolcetti, G. & Trovarelli, A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: Characterization of ceria-based, model three-way catalysts. *Catal. Today* **77**, 407–417 (2003).
59. Maciel, C. G., Silva, T. D. F., Profeti, L. P. R., Assaf, E. M. & Assaf, J. M. Study of CuO/CeO₂ catalyst with for preferential CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). *Appl. Catal. A Gen.* **431–432**, 25–32 (2012).
60. Ding, J. *et al.* Optimum Preferential Oxidation Performance of CeO₂-CuOx-RGO Composites through Interfacial Regulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 7935–7945 (2018).
61. Hajjar, Z., Kazemeini, M., Rashidi, A. & Bazmi, M. Graphene based catalysts for deep hydrodesulfurization of naphtha and diesel fuels: A physiochemical study. *Fuel* **165**, 468–476 (2016).
62. Taboada, C. D., Batista, J., Pintar, A. & Levec, J. Preparation, characterization and catalytic properties of carbon nanofiber-supported Pt, Pd, Ru monometallic particles in aqueous-phase reactions. *Appl. Catal. B Environ.* **89**, 375–382 (2009).
63. Xie, Y. *et al.* Improvement role of CNTs on catalytic performance in the CeO₂/xCNTs-CuO catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 21979–21989 (2016).
64. Alayoglu, S. *et al.* Pt-mediated reversible reduction and expansion of CeO₂ in Pt nanoparticle/mesoporous CeO₂ catalyst: In situ X-ray spectroscopy and diffraction studies under redox (H₂ and O₂) atmospheres. *J. Phys. Chem. C* **117**, 26608–26616 (2013).
65. Spreafico, C., Karim, W., Ekinci, Y., Van Bokhoven, J. A. & Van De Vondele, J. Hydrogen Adsorption on Nanosized Platinum and Dynamics of Spillover onto Alumina and Titania. *J. Phys. Chem. C* **121**, 17862–17872 (2017).
66. Ud Din, I., Shaharun, M. S., Subbarao, D. & Naeem, A. Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature. *J. Power Sources* **274**, 619–628 (2015).
67. Alamolhoda, S., Vitale, G., Hassan, A., Nassar, N. N. & Pereira Almaso, P. Development and characterization of novel combinations of Ce-Ni-MFI solids for water gas shift reaction. *Can. J. Chem. Eng.* **9999**, 1–12 (2018).
68. Pal, D. B., Chand, R., Upadhyay, S. N. & Mishra, P. K. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2018). doi:10.1016/j.rser.2018.05.003

69. Puigdollers, A. R., Schlexer, P., Tosoni, S. & Pacchioni, G. Increasing oxide reducibility: The role of metal/oxide interfaces in the formation of oxygen vacancies. *ACS Catal.* **7**, 6493–6513 (2017).