



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Diseño, síntesis y evaluación de catalizadores de
CeO₂/grafeno modificados con ZrO₂ y/o NiO para
la reacción de Water Gas Shift**

Tesis que presenta

Victoria Ávalos Ballester

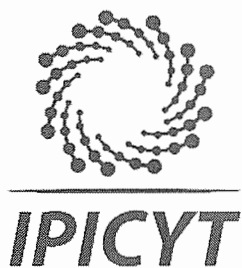
Para obtener el grado de

Maestro(a) en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

San Luis Potosí, S.L.P., Enero de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Diseño, síntesis y evaluación de catalizadores CeO₂/grafeno modificados con ZrO₂ y/o NiO para la reacción de Water Gas Shift*" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Victoria Avalos Ballester** y aprobada el **cinco de febrero de dos mil veinte** 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

Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez
Miembro del Comité Tutorial

Dra. Patsy Verónica Ramírez González
Miembro del Comité Tutorial

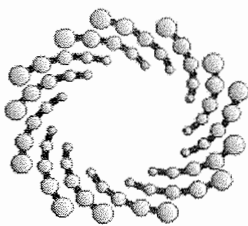


Créditos Institucionales

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: 635828) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Se realizó una estancia de investigación en la Universidad de Calgary, Alberta, Canadá; bajo la dirección del Dr. Pedro Pereira Almao.



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 055 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 5 días del mes de febrero del año 2020, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc	Presidente	IPICYT
Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez	Secretaria	UASLP
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.

Victoria Avalos Ballester

sobre la Tesis intitulada:

Diseño, síntesis y evaluación de catalizadores CeO_2 /grafeno modificados con ZrO_2 y/o NiO para la reacción de Water Gas Shift

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

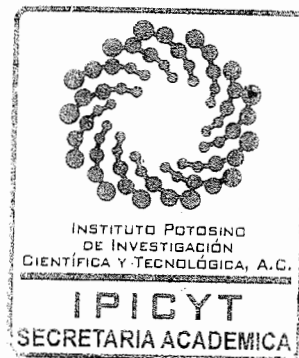
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 17:40 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 5 días del mes de febrero de 2020.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Velez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

A mis padres, por su apoyo incondicional y por impulsarme a realizar mis metas. Les debo todo lo que soy.

A mis hermanos por estar siempre presentes, y por todos los buenos momentos, sé que siempre podré contar con ustedes.

A mi sobrino, por darle siempre alegría a los momentos y recuerdos que compartimos.

A toda mi familia, por estar siempre pendientes de mí a pesar de la distancia.

Agradecimientos

Al IPICYT y especialmente a la División de Materiales Avanzados por permitirme el uso de sus instalaciones y por contribuir a mi formación académica y científica.

Al Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios por dejarme formar parte de su grupo de trabajo, por su trato siempre amable, por su tiempo y dedicación a mi trabajo y por compartir conmigo parte de su experiencia.

A la Universidad de Calgary en Alberta Canadá, por abrirme sus puertas durante mi estancia de investigación. En especial al Dr. Pedro Pereira Almao por aceptarme y al Dr. Gerardo Vitale por sus enseñanzas, consejos, y por su tiempo y dedicación para conmigo.

Al LINAN por permitirme el uso de sus equipos para la caracterización de mis catalizadores. Agradezco especialmente a la técnico M.C. Ana Iris Peña Maldonado por sus atenciones y su apoyo en la preparación de muestras y en la obtención de muy buenas micrografías de SEM. También agradezco a la técnico M.C. Beatriz Adriana Rivera Escoto por las caracterizaciones mediante Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X.

A la M.C Alejandra Colunga Álvarez, técnico de la División de Ciencias Ambientales por la capacitación y supervisión en el uso del horno de microondas.

Al LANBAMA por la realización del análisis mediante ICP de mis muestras, en especial a la I.Q María Guadalupe Ortega Salazar por sus buenas atenciones.

A mis Padres por su apoyo incondicional y por alentarme a dar siempre lo mejor de mí.

A mis compañeros de generación, quienes en muchas ocasiones se convirtieron en compañeros de estudio.

Al Laboratorio de Polímeros y a los integrantes del grupo de polímeros, en especial a la técnico M.C. Victoria González Rodríguez por orientarme en mis inicios en el laboratorio y por su trato siempre amable y cordial y también a mi compañera Valeria Alvarado por compartir conmigo sus conocimientos y su experiencia para la realización de mi tesis.

A mis sinodales, por sus puntuales observaciones durante las presentaciones de avances de tesis y por el tiempo dedicado a este trabajo.

A mi compañera y amiga, por alentarme en los momentos más difíciles y por hacer que siempre creyera en mí.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Resumen	xiii
Abstract	xiv
1. Introducción	1
1.1. Justificación	2
1.2. Hipótesis	3
1.3. Objetivo general	4
1.3.1. Objetivos específicos	4
2. Marco Teórico	5
2.1. Petróleo	5
2.1.1. Composición química	5
2.1.2. Densidad	8
2.1.3. Gravedad API	8
2.1.4. Viscosidad	9
2.2. Catálisis	11
2.2.1. Reacción WGS	11
2.2.1.1. Catalizadores utilizados en la reacción WGS	12
2.2.1.1.1. Catalizadores de alta temperatura	13
2.2.1.1.2. Catalizadores de baja temperatura	14
2.2.1.1.3. Catalizadores basados en ceria y metales nobles	15
2.2.1.1.4. Catalizadores basados en carbono	17
2.2.1.1.5. Catalizadores nanoestructurados	18
2.3. Ciclo REDOX del CeO ₂	20
2.3.1. Interacción CeO ₂ /grafeno	21
2.4. Importancia de reducir la viscosidad	22
3. Metodología experimental	23
3.1. Materiales para la síntesis de catalizadores	23
3.2. Síntesis de catalizadores	24
3.2.1. Catalizador CeO ₂ /grafeno	25
3.2.2. Catalizadores CeO ₂ -ZrO ₂ /grafeno	26
3.2.3. Catalizadores CeO ₂ -NiO/grafeno	27
3.2.3.1. Síntesis de NiO	27
3.2.4. Catalizador ZrO ₂ -CeO ₂ -NiO/grafeno	29
3.3. Técnicas de caracterización	29

3.3.1. Composición química	29
3.3.2. Propiedades morfológicas	30
3.3.3. Propiedades estructurales	30
3.3.4. Propiedades texturales	31
3.3.5. Propiedades térmicas	31
3.3.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	31
3.3.5.2. Reducción a temperatura programada (TPR)	32
3.4. Evaluación catalítica	33
4. Resultados y discusión	35
4.1. Composición química	35
4.2. Propiedades morfológicas	38
4.3. Propiedades estructurales	58
4.3.1. Difracción de rayos X	58
4.3.2. Espectroscopía Raman	63
4.4. Fisisorción de N ₂	68
4.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	75
4.6. Reducción a temperatura programada (TPR)	84
5. Resultados de la evaluación catalítica	93
6. Conclusiones	100
Referencias	102

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a la gravedad API	9
Tabla 2. Nomenclatura para la presentación de resultados	35
Tabla 3. Reporte de análisis elemental	36
Tabla 4. Reporte de análisis elemental (catalizadores con Ni)	37
Tabla 5. Análisis semicuantitativo del catalizador Ce-Ni-1	40
Tabla 6. Análisis elemental semicuantitativo (EDX) del catalizador Ce-Ni-2	43
Tabla 7. Análisis elemental del catalizador Ce-Ni-3 mediante EDX	46
Tabla 8. Análisis elemental semicuantitativo del catalizador Ce-Zr-1	50
Tabla 9. Análisis semicuantitativo del catalizador Ce-Zr-2	52
Tabla 10. Análisis elemental semicuantitativo del catalizador Ce-Zr-3	54
Tabla 11. Cuantificación de fases y tamaño promedio de cristal del grafeno y los catalizadores Ce-GNp y Ce-Ni	60
Tabla 12. Cuantificación de fases y tamaño promedio de cristal de los catalizadores de Ce-GNp, Ce-Zr y Zr-Ce-Ni	62
Tabla 13. Relación D/G asociada a los espectros Raman para cada muestra	65
Tabla 14. Relación D/G para el catalizador Zr-Ce-Ni y los catalizadores de la serie Ce-Ni	67
Tabla 15. Análisis textural del soporte y los catalizadores	71
Tabla 16. Pérdidas de peso de las muestras CeO ₂ y GNp durante el análisis termogravimétrico	75
Tabla 17. Pérdidas de peso registradas durante el análisis termogravimétrico del catalizador Ce-GNp	78
Tabla 18. Registro de pérdidas de peso durante el análisis termogravimétrico de los catalizadores Ce-Ni	80
Tabla 19. Datos de pérdida de peso para los catalizadores Ce-Zr durante el análisis termogravimétrico	81
Tabla 20. Datos de pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico del catalizador Zr-Ce-Ni	83
Tabla 21. Resultados obtenidos en la evaluación de CeO ₂ /Al ₂ O ₃ en la reacción WGS	95
Tabla 22. Selectividad del CeO ₂ /Al ₂ O ₃ en la reacción WGS	95
Tabla 23. Resultados de la evaluación del catalizador Zr-Ce-Ni en la reacción WGS	97
Tabla 24. Selectividad de Zr-Ce-Ni en la reacción WGS	97
Tabla 25. Resultados de la evaluación de Ce-Ni-3 en la reacción WGS	99
Tabla 26. Selectividad del catalizador Ce-Ni-3 en la reacción WGS	99

Lista de figuras

Figura 1. Clasificación del aceite crudo por sus diferentes propiedades	10
Figura 2. Clasificación de los catalizadores utilizados en la reacción WGS	12
Figura 3. Estructura cristalina del CeO_2 , a) iones de Ce^{4+} , b) presencia de vacancias de oxígeno y de iones Ce^{3+}	21
Figura 4. Interacción CeO_2 /grafeno	21
Figura 5. Esquema de la síntesis de catalizadores	26
Figura 6. Proceso de síntesis del NiO	28
Figura 7. Diagrama de flujo de proceso del sistema de reacción WGS	34
Figura 8. Micrografías del catalizador Ce-Ni-1 a 20000x, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados	38
Figura 9. Micrografías del catalizador Ce-Ni-1, a) 50000x, b) 100000x, c) histograma de distribución de tamaño de partícula, d) Espectro EDX del catalizador	39
Figura 10. Micrografía del catalizador Ce-Ni-1 sólido, a) 10000x, b) espectro EDX	41
Figura 11. Micrografías a 20000x del catalizador Ce-Ni-2, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados	41
Figura 12. Micrografías del catalizador Ce-Ni-2, a) 50000x, b) 100000x, c) distribución de tamaño de partícula, d) espectro EDS del catalizador	42
Figura 13. Micrografía del catalizador Ce-Ni-2, a) 10000x, b) Espectro EDX del catalizador	44
Figura 14. Micrografías del catalizador Ce-Ni-3, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados	44
Figura 15. Micrografías del catalizador Ce-Ni-3, a) 50000x, b) 100000x, c) histograma de distribución de tamaño de partícula, d) espectro EDX del catalizador	45
Figura 16. Micrografía del catalizador Ce-Ni-3, a) 10000x, b) espectro EDX	47
Figura 17. Micrografías del catalizador Ce-Zr-1 a 20000x, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados	48
Figura 18. Micrografías del catalizador Ce-Zr-1, a) 50000x, b) 100000x	48
Figura 19. Catalizador Ce-Zr-1, a) distribución de tamaño de partículas, b) Espectro EDX	49
Figura 20. Micrografías del catalizador Ce-Zr-2, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados	50
Figura 21. Micrografías del catalizador Ce-Zr-2, a) 50000x, b) 100000x, c) distribución de tamaño de partícula, d) espectro EDX	51

Figura 22. Micrografías del catalizador Ce-Zr-3 a 20000x, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados	52
Figura 23. Micrografías del catalizador Ce-Zr-3, a) 50000x, b) 100000x, c) Distribución de tamaño de partículas, d) espectro EDX	53
Figura 24. Micrografías a 20000x del catalizador Zr-Ce-Ni, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados	54
Figura 25. Micrografías del catalizador Zr-Ce-Ni, a) 50000x, b) 100000x, c) distribución de tamaño de partículas, d) espectro EDX	55
Figura 26. Micrografías del catalizador Zr-Ce-Ni (muestra sólida)	56
Figura 27. Espectros EDX del catalizador Zr-Ce-Ni	57
Figura 28. Comparación de difractogramas de GNp, Ce-GNp y de los catalizadores de la serie Ce-Ni	59
Figura 29. Comparación de difractogramas de GNp, Ce-GNp y de los catalizadores de la serie Ce-Zr	61
Figura 30. Difractograma del catalizador Zr-Ce-Ni	63
Figura 31. Espectros Raman de los catalizadores Ce-Zr, Ce-GNp y el soporte GNp	64
Figura 32. Espectros Raman de los catalizadores de la serie Ce-Ni	66
Figura 33. Tipos de isothermas de adsorción establecidos por la IUPAC	68
Figura 34. Tipos de histéresis	70
Figura 35. Isothermas de adsorción – desorción de las muestras GNp y Ce-GNp	72
Figura 36. Isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores de la serie Ce-Ni	73
Figura 37. Isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores de la serie Ce-Zr y del catalizador Zr-Ce-Ni	74
Figura 38. Termogramas de CeO ₂ y GNp en atmósferas de aire y N ₂ , a) CeO ₂ en aire, b) CeO ₂ en N ₂ , c) GNp en aire	76
Figura 39. Termogramas del catalizador Ce-GNp, a) atmósfera de aire, b) atmósfera de N ₂	77
Figura 40. Termogramas de los catalizadores Ce-Ni, a) Ce-Ni-1 en aire, b) Ce-Ni-1 en N ₂ , c) Ce-Ni-2 en aire, d) Ce-Ni-2 en N ₂ , e) Ce-Ni-3 en aire, f) Ce-Ni-3 en N ₂	79
Figura 41. Termogramas de los catalizadores, a) Ce-Zr-1 en aire, b) Ce-Zr-1 en N ₂ , c) Ce-Zr-2 en aire, d) Ce-Zr-2 en N ₂ , e) Ce-Zr-3 en aire, f) Ce-Zr-3 en N ₂	82
Figura 42. Termogramas del catalizador Zr-Ce-Ni, a) en aire, b) en N ₂	83
Figura 43. Curva de TPR hasta 700°C para el catalizador CeO ₂ /grafeno	86

Figura 44. Difractogramas de la muestra Ce-GNp antes y después del TPR	87
Figura 45. a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR para el catalizador Ce-Ni-1	88
Figura 46. a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR para el catalizador Ce-Ni-2	89
Figura 47. a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR para el catalizador Ce-Ni-3	90
Figura 48. Análisis de TPR para los catalizadores de la serie Ce-Zr, a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR	91
Figura 49. Análisis de TPR para el catalizador Zr-Ce-Ni, a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR	92
Figura 50. Comparación de los datos obtenidos para la muestra CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (blanco) en la reacción WGS a 260°C y 400°C	94
Figura 51. Resultados de la evaluación catalítica de la muestra Zr-Ce-Ni en la reacción WGS	96
Figura 52. Resultados de la evaluación del catalizador Ce-Ni-3 en la reacción WGS	98

Resumen

Diseño, síntesis y evaluación de catalizadores de CeO₂/grafeno modificados con ZrO₂ y/o NiO para la reacción de Water Gas Shift

Las investigaciones en el área de catálisis han tomado mucho auge en la actividad industrial, y especialmente en la industria del petróleo e hidrocarburos, por tal motivo se llevó a cabo la síntesis de catalizadores con base en óxido de cerio, modificado con níquel y zirconio, en soporte carbonáceo con la finalidad de evaluar la actividad de éstos en la reacción de water gas shift (WGS), para posteriores aplicaciones en el mejoramiento de petróleo pesado y extrapesado.

Los resultados de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores sintetizados dieron una pauta para evaluar a los más aptos en la reacción WGS, siendo estos el Zr-Ce-Ni y Ce-Ni-3.

Además, se evaluó la selectividad de los catalizadores sintetizados hacia la producción de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Los resultados obtenidos indican que la modificación del óxido de cerio con níquel da lugar al mejor resultado en términos de actividad catalítica con respecto al blanco (CeO₂/Al₂O₃), además de ser el catalizador con mejor selectividad (mayor relación de hidrógeno/metano).

PALABRAS CLAVE. Actividad catalítica, selectividad, producción de hidrógeno

Abstract

Design, synthesis and evaluation of CeO₂ / graphene catalysts modified with ZrO₂ and / or NiO for the Water Gas Shift reaction

Research in the area of catalysis has taken a lot of boom in industrial activity, and especially in the oil and hydrocarbons industry, for this reason the synthesis of catalysts based on cerium oxide, modified with nickel and zirconium, was carried out on carbonaceous support in order to evaluate the activity of specified in the reaction of change of water gas (WGS), for later applications in the upgrading of heavy and extra heavy oil.

The results of the characterizations made to the synthesized catalysts obtained a guideline to evaluate the most suitable in the WGS reaction, these being Zr-Ce-Ni and Ce-Ni-3.

In addition, the selectivity of the catalysts synthesized towards the production of hydrogen, methane, monoxide and carbon dioxide was evaluated. The results obtained indicate that the modification of cerium oxide with nickel gives the best result in terms of catalytic activity with respect to the target (CeO₂ / Al₂O₃), in addition to being the catalyst with better selectivity (higher hydrogen / methane ratio).

KEY WORDS. Catalytic activity, selectivity, hydrogen production

1. Introducción

Las investigaciones en el área de catálisis han tomado mucho auge en la actividad industrial, y especialmente en la industria del petróleo e hidrocarburos. La finalidad del presente trabajo es el aprovechamiento y mejoramiento del petróleo pesado y extrapesado mediante el uso de catalizadores soportados.

Los catalizadores estudiados consisten en la síntesis de óxido de cerio (CeO_2) en presencia de óxido de níquel (NiO) y/ó óxido de zirconio (ZrO_2) como dopantes y de grafeno como soporte, dicha síntesis se realizó en un solo paso mediante radiación de microondas. El soporte y las nanopartículas de ZrO_2 fueron adquiridos comercialmente, mientras que el CeO_2 y el NiO fueron sintetizados, a partir de sales comerciales. La decisión de utilizar productos comerciales durante la preparación de los catalizadores se tomó con base en la necesidad de optimizar tiempos de producción y de garantizar la reproducibilidad del proceso de síntesis.

La razón del uso del CeO_2 como sitios activos de los catalizadores se debe a su excepcional característica del ciclo REDOX de éste. El óxido de cerio como promotor redox tiene la capacidad de almacenar O_2 en condiciones oxidantes, para luego liberarlo cuando la composición de los gases es reductora, lo cual es posible a través del mecanismo de oxidación- reducción $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. Además, el uso del CeO_2 promueve la dispersión de los metales nobles, y las reacciones de desplazamiento del gas de agua y reformado de hidrocarburos con vapor.

El mejoramiento de petróleo pesado y extrapesado, y en específico la reducción de su viscosidad, se propone mediante el hidrógeno generado por la disociación de vapor de agua mediante la reacción de Water Gas Shift (Desplazamiento de agua) con el uso de catalizadores con base en CeO_2 .

La finalidad de introducir ZrO_2 y/o NiO en los catalizadores fue la de reemplazar algunos átomos de Ce por Zr o Ni en la estructura tipo Fluorita del CeO_2 , lo que permitiría obtener mayor transporte de O_2 y consecuentemente mayor cantidad de hidrógeno disponible para la saturación de hidrocarburos presentes en el petróleo, lo que daría lugar a la reducción de su viscosidad.

El grafeno se utilizó como soporte debido a que puede generar el efecto denominado “spill over” que consiste en el transporte de hidrógeno, de un ambiente rico en H_2 (vapor de agua), a una superficie carbonácea (grafeno).

Para ello se sintetizaron catalizadores basados en CeO_2 /grafeno y se obtuvieron dos series de catalizadores: una con óxido de zirconio como dopante con relaciones molares entre los óxidos de 90:10, 75:25 y 50:50 y otra serie utilizando NiO con las relaciones molares mencionadas anteriormente; adicionalmente, se utilizaron ambos óxidos, de níquel y zirconio, como dopantes en un catalizador con relaciones molares de 25:50:25 para ZrO_2 : CeO_2 : NiO respectivamente. Todos los catalizadores fueron caracterizados mediante ICP, SEM, XRD, fisisorción de N_2 , TGA en atmósferas de aire y N_2 y reducción con temperatura programada (TPR), siendo esta última caracterización, muy útil como indicativo de la actividad de los catalizadores en la reacción de WGS.

1.1. Justificación

El petróleo es la mayor fuente de energía en la actualidad y lo seguirá siendo hasta que se desarrollen fuentes de energía alterna que sean eficientes y suficientes para abastecer la demanda a nivel mundial y de acuerdo a diversas fuentes [1], para que esto suceda transcurrirá mucho tiempo, por lo que la demanda de petróleo crudo seguirá aumentando. Por esta razón, es necesario el aprovechamiento de los crudos pesados, ya que las reservas de petróleo convencional (viscosidad < 100 cP y bajo contenido de azufre) son cada vez más escasas. Por estos motivos, y tomando como base las referencias bibliográficas consultadas, se propone la

síntesis de catalizadores con base en óxido de cerio para evaluarlos en su capacidad del rompimiento de moléculas de vapor de agua, para generar hidrógeno. Lo anterior es relevante debido a que se requiere ello como primer paso durante el acuaprosesamiento de aceites pesados, que se utiliza con la finalidad de reducir permanentemente la viscosidad y disminuir los niveles de impurezas (heteroátomos y metales pesados) de los mismos, para facilitar su transporte y posterior procesamiento.

Los catalizadores sintetizados tendrán como base el CeO_2 , ya que es un material que ha llevado a múltiples investigaciones para su aplicación en la reacción de Water-Gas-Shift (WGS), y éstas han mostrado buenos resultados; por lo que se pretende aprovechar el ciclo de óxido-reducción de dicho óxido para la producción de H_2 a partir de vapor de agua.

Con el dopaje de NiO y ZrO_2 se busca que los átomos de Ni y Zr sustituyan a algunos átomos de Cerio en la estructura cristalina del CeO_2 (tipo Fluorita), y de esta manera generar mayor cantidad de vacancias de oxígeno, haciendo más eficiente el ciclo redox. Además, el Ni es un componente típico en los catalizadores para Hidrotratamiento [2] (reducción de azufre y metales pesados), por lo que potencialmente ayudaría al mejoramiento del aceite.

El grafeno fue elegido como soporte debido a que presenta gran área superficial y por las investigaciones, en trabajos previos del grupo de trabajo del IPICYT, que se han realizado en soportes carbonáceos para la reacción WGS, mismas que indican un aumento de actividad catalítica para el óxido de cerio, mediante un efecto de transporte conocido como “spill over”.

1.2. Hipótesis

El dopaje de catalizadores de CeO_2 con NiO y/o ZrO_2 , mediante el método de un solo paso, permitirá la sustitución de éstos en la estructura cristalina del óxido de

cerio y con ello se facilitará la disociación del agua para producir suficiente H_2 durante la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGS).

1.3. Objetivo General

Generar catalizadores con base en CeO_2 , modificados con ZrO_2 y/o NiO y soportados en grafeno, para estudiarlos en términos de su capacidad de generación de H_2 mediante la reacción de WGS.

1.3.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar CeO_2 en presencia de NiO y/o ZrO_2 , mediante el proceso de un solo paso.
- Evaluar si dichos óxidos logran insertarse en la estructura de tipo Fluorita del CeO_2 .
- Analizar las propiedades de los catalizadores (morfología, área superficial, cristalinidad, tamaño de partícula y composición) mediante las técnicas de caracterización adecuadas.
- Evaluar la capacidad catalítica de los diferentes catalizadores sintetizados, en términos de generación de H_2 mediante la reacción de WGS.

2. Marco teórico

2.1. Petróleo

Por definición, el petróleo es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos que se producen en depósitos de roca sedimentaria en todo el mundo y además contiene pequeñas cantidades de compuestos con nitrógeno, oxígeno y azufre, así como trazas de componentes metálicos [3].

El petróleo tiene mucha importancia en la sociedad moderna, ya que no solo proporciona materias primas para los polímeros y otros productos, sino también combustibles para la generación de energía para la industria, la calefacción y el transporte [4]. Debido a esto, la seguridad energética sigue siendo una gran preocupación para los países que dependen en gran medida de los combustibles fósiles, tales como petróleo, ya que para cumplir con la demanda energética, deberán producirse alrededor de 25 millones Barriles/día de petróleo crudo para mantener el ritmo del nivel de consumo previsto para el 2020 [5].

Existen diversas clasificaciones para el petróleo [4], mismas que se basan en sus propiedades, tales como: composición, viscosidad, densidad, gravedad API, entre otras. A continuación se presentan algunas clasificaciones del petróleo.

2.1.1. Composición química

La composición se refiere específicamente a la mezcla de compuestos químicos presentes en el petróleo, está relacionada con la naturaleza y la mezcla del material orgánico que generan hidrocarburos, también está sujeta a la influencia de procesos naturales como la migración (movimiento de petróleo de la roca de origen a la roca del yacimiento), la biodegradación (alteración por la acción de microorganismos) y lavado con agua (efecto del contacto con el agua que fluye en el subsuelo) [4]. Así,

el petróleo es tanto el resultado de la transformación de productos naturales como de los cambios químicos y físicos impartidos por las condiciones que prevalecen en un lugar en particular. El petróleo varía en composición de un campo petrolero a otro, de un pozo a otro en el mismo campo, e incluso de un nivel a otro en el mismo pozo. Esta variación puede estar tanto en peso molecular como en los tipos de moléculas presentes en el petróleo [4].

El petróleo se describe a menudo como un recurso de hidrocarburos. Sin embargo, por definición, un hidrocarburo solo está compuesto de carbono e hidrógeno . Por otro lado, si un compuesto orgánico contiene nitrógeno, azufre, oxígeno, o metales, es un compuesto heteroatómico y no un hidrocarburo [6].

Compuestos orgánicos que contienen heteroelementos (nitrógeno, oxígeno y azufre), además del carbono y el hidrógeno, se definen en términos de las ubicaciones de estos heteroelementos dentro de la molécula. De hecho, es en gran medida, la función heteroatómica la que determina la reactividad química y física de los compuestos heteroatómicos [7], que es muy diferente a la reactividad de los hidrocarburos [4].

Los hidrocarburos naturales son aquellas moléculas que contienen solamente carbono e hidrógeno y que se dan en la naturaleza [8], este término no se aplica a aquellos que se obtienen por descomposición térmica para producir líquidos o gases a partir del petróleo.

El petróleo es un hidrocarburo natural en la medida en que contiene compuestos que son solo de carbono e hidrógeno [8], aunque contiene pequeñas cantidades de heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre) así como de compuestos que contienen metales, particularmente vanadio, níquel, hierro y cobre. Los hidrocarburos encontrados en el petróleo se clasifican en los siguientes tipos [4]:

- Parafinas, es decir, hidrocarburos saturados con cadenas lineales o ramificadas, pero sin estructuras de anillo.
- Cicloparafinas (naftenos), que son hidrocarburos saturados que contienen uno o más anillos, cada uno de los cuales puede tener una o más cadenas laterales de parafina (más correctamente conocidas como hidrocarburos alicíclicos).
- Aromáticos: hidrocarburos que contienen uno o más núcleos aromáticos como el benceno, naftaleno y sistemas de anillos de fenantreno que pueden estar vinculados con anillos de naftalina o cadenas laterales de parafina.

Además de los constituyentes de hidrocarburos, el petróleo contiene especies heteroatómicas, como ya se mencionó.

Una clasificación ampliamente utilizada del petróleo distingue entre los aceites crudos de base parafínica o de base asfáltica y surgió porque la cera de parafina se separa de algunos aceites crudos al enfriarse. Los aceites crudos se enfrían, pero otros aceites no muestran separación de la cera de parafina al enfriar. Los términos base de parafina y base de asfalto se introdujeron y se han mantenido en uso común [9].

A partir de los aceites con base en parafina y asfalto, se introdujo una base mixta para los aceites que dejan una mezcla de betún y cera de parafina como un residuo por destilación no destructiva [4].

En la práctica, a menudo se hace una distinción entre los aceites crudos ligeros y pesados (que indican la proporción de material de bajo punto de ebullición presente).

2.1.2. Densidad

Desde los primeros años de la industria petrolera, la densidad (gravedad específica) ha sido la principal y en ocasiones la única especificación para los productos de petróleo crudo. Es por ello que la densidad se tomó como un índice de la proporción de gasolina y del queroseno presente [4].

Debido a que se utilizaba un solo tipo de petróleo, las relaciones eran aproximadamente ciertas, pero a medida que se descubrían y comenzaban a usarse los aceites crudos que tenían otras propiedades, la importancia de las mediciones de densidad desaparecía. Sin embargo, algunas mezclas de aceites crudos todavía se clasifican por gravedad, al igual que la gasolina y la nafta dentro de ciertos límites de otras propiedades. El uso de valores de densidad se ha recomendado para aplicaciones cuantitativas que utilizan un esquema basado en la gravedad del Instituto Americano del Petróleo (API) [10].

2.1.3. Gravedad API

Una de las características más importantes del petróleo es su gravedad API, que es un parámetro definido por el American Petroleum Institute y que precisa que tan pesado o liviano es el crudo con respecto al agua.

Los grados API también ayudan a determinar la composición del crudo, ya que aumenta con el contenido de hidrocarburos y productos pesados (resinas y asfaltenos), y disminuye con la temperatura [11]. Por lo anterior, la clasificación por grados API es aceptada por la mayoría en la industria petrolera, que también usa datos de viscosidad [12].

Este método es esencialmente un intento más formal en el que se aplican números específicos sin reconocer las implicaciones de estos números (los intervalos de clasificación varían en diversas fuentes) [4].

En la Tabla 1 se muestra la clasificación del petróleo de acuerdo a la gravedad API [13].

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a la gravedad API

<i>Clasificación</i>	<i>° API</i>
<i>Liviano</i>	>31.1
<i>Mediano</i>	22.3 – 31.1
<i>Pesado</i>	10 – 22.3
<i>Extrapesado</i>	<10

Algunas equivalencias para los °API son [13]:

$$1 \text{ g/ml} = 10^\circ \text{ API (crudos pesados)}$$

$$0.77 \text{ g/ml} = 50^\circ \text{ API (crudos ligeros)}$$

Cabe destacar, que el objeto de estudio para esta tesis, son los crudos clasificados como “pesados y extrapesados”.

2.1.4. Viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia interna al flujo, que resulta de los efectos combinados de la cohesión y la adherencia, también puede definirse como la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales [14].

La unidad en el sistema cgs para la viscosidad dinámica es el poise (p), cuyo nombre homenajea a Jean Louis Marie Poiseuille y se suele usar más su submúltiplo el centipoise (cp). El centipoise es más usado debido a que el agua tiene una viscosidad de 1.0020 cp a 20 °C [15].

El poise o centipoise (0.01 poise) se define como la fuerza requerida en dinas para mover un plano de un centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área y separado un centímetro de distancia entre sí y con el espacio relleno del líquido investigado, para obtener un desplazamiento de un centímetro en un segundo.

$$1 \text{ poise} = 100 \text{ centipoise} = 1 \text{ g}/(\text{cm}\cdot\text{s}) = 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}.$$

La viscosidad es una de las características más importantes de los hidrocarburos en los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y petroquímica. La viscosidad, se obtiene por varios métodos y se le designa por varios valores de medición. Es muy importante el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de los crudos, en el yacimiento o en la superficie, especialmente concerniente a crudos pesados y extrapesados. La viscosidad de los crudos en el yacimiento puede tener 0.2 hasta más de 1,000 centipoise [16].

De acuerdo con James G. Speight [4], el uso de un solo parámetro físico, ya sea de gravedad API o de viscosidad, es inadecuado para la tarea de clasificación de especies convencionales, petróleo pesado y extrapesados.

A continuación, se muestran los valores de viscosidad, gravedad API y densidad de crudos convencionales, pesados y alquitrán y bitumen (Figura 1) [4].

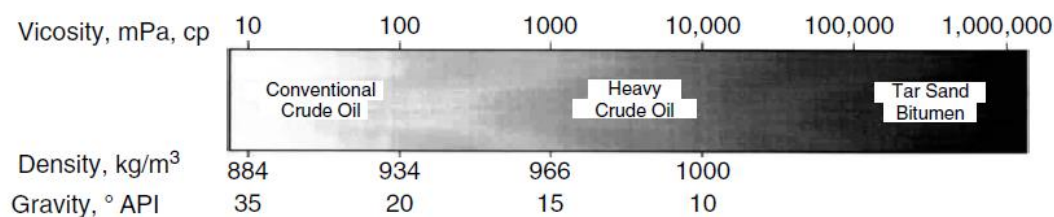


Figura 1. Clasificación del aceite crudo por sus diferentes propiedades.

2.2. Catálisis

La catálisis es la existencia, el estudio y el uso de catalizadores, que son sustancias que modifican la velocidad de una reacción, sin sufrir algún cambio en su estructura final o sin alterar el equilibrio termodinámico de la reacción catalizada [17].

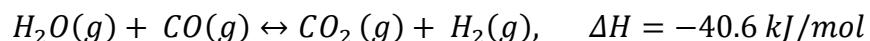
De acuerdo a la fase en que se encuentran los componentes de la reacción (reactivos) y el catalizador, la catálisis se divide en homogénea y heterogénea. Cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que al menos uno de los reactivos, se trata de un proceso catalítico homogéneo, si en cambio, los reactivos están en distinta fase con el catalizador, se trata de catálisis heterogénea.

Generalmente, en los procesos catalíticos heterogéneos, el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gaseoso.

Para el desarrollo de esta tesis, se utilizarán catalizadores sólidos de CeO_2 modificados con ZrO_2 y/o NiO y soportados en grafeno, que se estudiarán en procesos catalíticos heterogéneos, en específico, para la reacción de “water gas shift” (WGS).

2.2.1. Reacción de desplazamiento de agua (WGS)

La reacción WGS, es reversible, exotérmica, generalmente catalizada y es la reacción del vapor de agua con monóxido de carbono para producir dióxido de carbono e hidrógeno gaseoso [18]:



Esta reacción es de particular interés debido a su importancia industrial, ya que es un primer paso para muchos procesos, incluyendo la producción de amoníaco e hidrógeno.

La demanda de hidrógeno que es un producto de esta reacción, indudablemente crecerá en los próximos años, ya que se espera que aparezcan nuevos usos, como en la licuefacción de carbón y la gasificación, el hidrotratamiento de petróleo que cada vez es más pesado y los líquidos de petróleo de esquisto bituminoso , e incluso como combustible [18].

Para este trabajo de investigación, es de especial interés determinar la capacidad de producir hidrógeno mediante la reacción WGS, ya que éste se podría utilizar para el acuaprocésamiento de aceites pesados, y consecuentemente, reducir su viscosidad mediante la saturación de dobles y triples enlaces en los componentes del petróleo y la eliminación de heteroátomos que conforman moléculas de alto peso molecular.

2.2.1.1. Catalizadores utilizados en la reacción WGS

Para lograr producir hidrógeno a gran escala a partir de la reacción de WGS se debe elegir un catalizador adecuado para facilitar la reacción. Los catalizadores para WGS se pueden dividir en cinco categorías, mismas que se muestran en la Figura 2 [19].

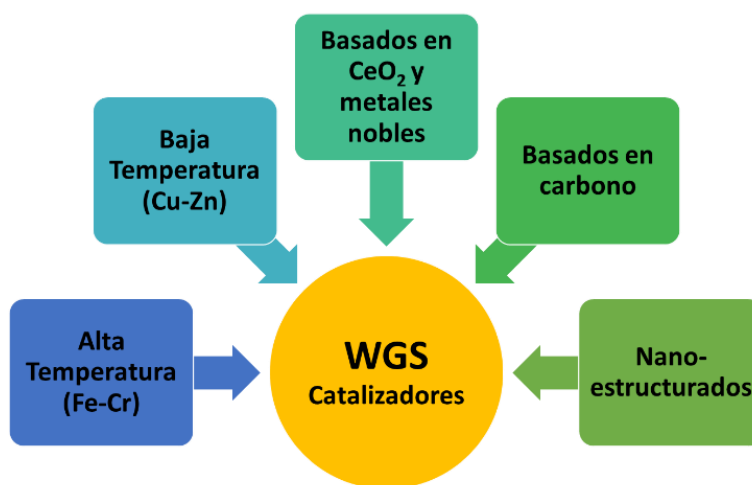


Figura 2. Clasificación de los catalizadores utilizados en la reacción WGS.

Entre las características comunes de estos catalizadores, están que se encuentran vacancias disponibles de oxígeno, actividad para la disociación del agua y baja fuerza de adsorción de CO [20].

A continuación se describen algunas propiedades típicas de los catalizadores de cada categoría.

2.2.1.1.1. Catalizadores de alta temperatura

Estos catalizadores, denominados de “ferrocromo” debido a su composición, operan generalmente en el intervalo entre 310-450°C [21].

La composición típica del catalizador HTS (desplazamiento a temperatura alta) es: 74.2% de Fe_2O_3 ; 10.0% de Cr_2O_3 ; 0.2% de MgO y el resto son volátiles [22].

Las sales inorgánicas, el boro, los aceites, los compuestos de fósforo, el agua líquida (veneno temporal) y los compuestos de azufre en concentraciones superiores a 50 ppm actúan como venenos para el catalizador de hierro-cromo [23].

La actividad de dichos catalizadores disminuye en gran medida debido a la sinterización térmica de la fase de magnetita, pero durante el funcionamiento, el aumento de la temperatura de reacción compensa en parte esta disminución [24].

Debido a la desactivación gradual, la vida útil de un catalizador promedio está en el intervalo de 3 a 5 años [21] y el tiempo aproximado de contacto en la reacción es de 3 a 9 s [25].

A lo largo de los años, se han introducido muchas mejoras en los catalizadores de óxido de hierro. Una mejora de este tipo es la adición de Cu como promotor del catalizador de Fe/Cr para disminuir la energía de activación [26]. Otro avance notable ha sido la adición de un metal menos tóxico (como el aluminio y el cerio)

que es capaz de proporcionar la alta conversión y estabilidad que proporciona el cromo. Aunque el cromo aumenta la eficiencia de conversión, también aumenta la toxicidad y da como resultado un mayor costo de eliminación del catalizador gastado [19].

Se suele pensar que el níquel no es adecuado para su uso en catalizadores WGS debido a su fácil reducibilidad bajo las condiciones usualmente utilizadas y también porque promueve significativamente la metanización [27]. Sin embargo, es capaz de formar una solución sólida con óxido de hierro para producir un catalizador de Fe/Ni con actividad HTS razonable, cuando es promovido por otro elemento adecuado [28].

2.2.1.1.2. Catalizadores de baja temperatura

La reacción de desplazamiento a temperatura baja (LTS) ocurre en el intervalo de 200 a 250°C. El catalizador LTS es una mezcla de CuO, ZnO y Al₂O₃/Cr₂O₃ [29]. Las composiciones típicas de tales catalizadores son 68–73% de ZnO, 15–20% de CuO, 9–14% de Cr₂O₃, 2–5% de Mn, Al y MgO [18] y 32–33% de CuO, 34–53% ZnO y 15–33% Al₂O₃ [21]. Los cristales de cobre son las especies activas en el catalizador, mientras que ZnO y Cr₂O₃ proporcionan el soporte estructural para el catalizador y Al₂O₃, aunque en gran parte inactivo, ayuda en la dispersión y minimiza la contracción del sólido [29]. Los catalizadores de Cu/Zn son muy sensibles a la temperatura y son pirofóricos en el aire [29]. Estos catalizadores son intolerantes al azufre, halógenos e hidrocarburos insaturados y, por lo tanto, deben protegerse de estos compuestos [23].

Jeong y colaboradores [30] estudiaron Al₂O₃, ZrO₂, MgO y CeO₂ como materiales de soporte, manteniendo la relación de cobre en 20% en peso, y reportaron que el Cu/CeO₂ exhibió la mayor dispersión de cobre y la mayor conversión de CO en el intervalo de temperatura entre 320 y 400°C. Además, el Cu/CeO₂ producido mediante el método de coprecipitación/digestión mostró una conversión de CO

apreciablemente más alta con una capacidad de reducción más fácil en las reacciones de WGS. Además, el catalizador producido a través de este método mostró una mejor actividad catalítica y estabilidad térmica que la producida a través del método de impregnación.

La zirconia posee propiedades redox favorables, alta estabilidad térmica [31], número adecuado de vacancias de oxígeno en la superficie [30, 31] y grupos hidroxilo en la superficie [32, 33]. Por lo tanto, los catalizadores de Cu soportados por ZrO_2 han recibido una atención considerable en los últimos años para su uso en reacciones de WGS a baja temperatura [34–36].

2.2.1.1.3. Catalizadores con base en ceria y metales nobles

Los catalizadores comerciales de hierro-cromo (HTS) y los de cobre-zinc (LTS) fueron en general exitosos a escala industrial; sin embargo, poseían ciertos inconvenientes inherentes que obligaban a los investigadores a mirar más allá de ellos. Por ejemplo, en presencia de exceso de combustible del reformador, la formación de coque se convierte en una molestia constante para los catalizadores a base de hierro [27, 37]. Además, el catalizador de Cu es pirofórico en su estado reducido y se desactiva en presencia de agua condensada debido a la lixiviación del componente activo o la formación de carbonatos de superficie [20, 27, 37, 38]. Lo anterior, dio lugar a la realización de múltiples investigaciones para desarrollar catalizadores alternativos, sin los inconvenientes mencionados.

Los materiales con base en CeO_2 tienen la combinación única de la capacidad de transporte de oxígeno elevada junto con la capacidad de cambiar fácilmente entre los estados reducido y oxidado (es decir, Ce^{3+} a Ce^{4+}) y esta propiedad se puede aumentar con la adición de iones de metales de transición en la red de ceria [31,38]. Se cree que las fuertes interacciones metal-soporte entre las especies de Cu y las vacancias de oxígeno en la superficie (propiedades redox del catalizador) tienen un

efecto pronunciado y positivo sobre la actividad del catalizador para la reacción de WGS y otras aplicaciones catalíticas [41].

La Ceria (CeO_2), en particular, ha sido ampliamente estudiada como material de soporte para catalizadores a base de oro debido a sus características únicas y favorables. Es crucial controlar los tamaños de partícula, tanto del metal como del soporte de ceria, en todos los métodos de preparación, ya que ello influye en gran medida en la actividad catalítica del sistema [42].

En general, se sabe que los metales de tierras raras poseen excelentes propiedades catalíticas, y cuando se agregan a un catalizador de ceria, conducen a una estabilidad térmica mejorada y una actividad catalítica mejorada [42, 43]. Wang y colaboradores [45] sintetizaron catalizadores de ceria/zirconio y los doparon con metales de tierras raras como lantano (La), neodimio (Nd), praseodimio (Pr), samario (Sm) e itrio (Y) y reportaron que todos los metales mostraron una mayor actividad y selectividad con La, Nd y Pr con el mejor desempeño.

El óxido de cerio tiene una tendencia a estabilizar el carbonato en su superficie y esto podría inhibirse agregando otro metal que no estabilice la formación de carbonato [42, 45]. Uno de estos metales favorables es el zirconio (Zr), ya que su adición a la ceria da como resultado una movilidad superficial mucho mayor y proporciona más sitios de transferencia de oxígeno que permiten que el efecto reductor se transmita a las moléculas más profundas en el material [44]. Además el zirconio facilita la unión de menor energía entre las moléculas de oxígeno en comparación con la ceria pura [43], dado que las moléculas de oxígeno están unidas débilmente y, por lo tanto, permiten una mayor capacidad de reducción, ocasionando una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), lo que se considera crítico para la eficiencia del rendimiento de la reacción de WGS [47]. También se examinó el efecto del método de preparación en OSC y se reportó que el catalizador con una relación Zr a Ce de 1/3, y precipitado a partir de hidróxidos, dio como resultado la mayor conversión [47, 48]. Los nuevos catalizadores de oro

soportados en ceria modificada con ZrO_2 también fueron fabricados y probados para la reacción de WGS a baja temperatura [50].

Wheeler y colaboradores [39] investigaron el posible uso de metales nobles y otros metales con ceria en el intervalo de temperatura de 300-1000°C y reportaron la actividad de los metales en el orden: Ni > Ru > Rh > Pt > Pd.

Es evidente que el escenario de investigación actual de catalizadores para WGS está dominado por la ceria y que el modo de operación de la investigación consiste en incorporar diferentes metales y óxidos metálicos sobre un soporte de ceria o sintetizar compuestos de metal-ceria sobre un material de soporte diferente que posea una gran área superficial ($< 2000 \text{ m}^2/\text{g}$), como es el caso del grafeno [19].

2.2.1.1.4. Catalizadores con base en carbono

Yu y colaboradores [51] desarrollaron un catalizador mediante el dopaje del carbón con hierro. Observaron que durante el curso de la reacción, la magnetita (Fe_3O_4) se forma en la muestra de hierro y posteriormente cataliza la reacción de WGS para que se produzca a temperaturas justo por encima de 300°C. Las principales ventajas de este catalizador son el bajo costo de producción y la facilidad de eliminación mediante la regasificación, durante la cual se puede recuperar gran parte del hierro. Sin embargo, la presencia de compuestos de azufre puede desactivar considerablemente el catalizador.

En la investigación de Serrano-Ruiz y colaboradores [52] se utilizó un método de impregnación para depositar CeO_2 sobre soportes de carbón activado (AC) y se reportó una dispersión de partículas extremadamente alta y tamaños de partículas muy pequeños (2–4 nm).

Buitrago y colaboradores [53] investigaron Pt/Ce en soportes de carbono y encontraron que el catalizador mostró una mejor actividad que el Pt/Ce puro a altas

temperaturas. Además el catalizador logró una conversión de 90% de CO a 350°C y la actividad no disminuyó apreciablemente incluso después de más de 120 h de uso.

En diversos artículos se ha reportado que los catalizadores de Mo/C tienen mayor capacidad catalítica, mejor productividad y mejor tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales, y no presentan desactivación durante 48 h [53, 54]. Además, se encontró que los catalizadores de Pt/Mo/C exhibían una mejor actividad que los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/CeO₂; esto se debe a un mayor número de sitios activos alrededor de las partículas de Pt [56].

Recientemente, los nanotubos de carbono (CNT) también se investigaron como materiales de soporte para catalizadores WGS de baja temperatura. Zugic y colaboradores [57] sintetizaron catalizadores de platino promovidos por sodio y soportados en nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT). Los MWCNT se oxidaron con ácido nítrico y luego se introdujo sodio mediante la técnica de intercambio iónico, en donde el platino se incorporó al soporte MWCNT a través del método de impregnación de humedad incipiente. Durante el experimento el catalizador mostró una activación leve para WGS debido a la oxidación con ácido nítrico de los MWCNT, antes de la adición de platino. Además, la incorporación de sodio a través del intercambio iónico aumentó sustancialmente la actividad catalítica al alterar la distribución de oxígeno en la superficie, lo anterior únicamente había sido demostrado para soportes de óxidos metálicos [33, 57–61].

2.2.1.1.5. Catalizadores nanoestructurados

Además del dopaje, también se ha demostrado que la fabricación de materiales nanoestructurados mejora significativamente la actividad catalítica [62 - 64]. Y La mayor parte del trabajo de investigación reciente se está llevando a cabo en la fabricación de catalizadores de compuestos nanoestructurados que incluyen soportes de ceria junto con metales de transición o metales nobles [19].

En este sentido, diferentes metales de transición pueden catalizar la reacción de WGS a través de diferentes mecanismos de reacción. Por ejemplo, se encuentra que el cobre soportado en CeO_2 y el níquel soportado en CeO_2 siguen el mecanismo redox [37, 65, 66].

Por otro lado, Barrio y colaboradores [68] reportaron que el nanomaterial de Ni-Ce es un catalizador activo para la producción de hidrógeno a través de la velocidad de reacción más alta y la selectividad para la reacción de WGS. Además, los estudios cinéticos revelaron que el mecanismo "un sitio de carboxilo" podría ser la principal vía de reacción para el catalizador $5\text{Ni}5\text{Cu}/\text{CeO}_2$.

En los últimos años, el SiO_2 , el Al_2O_3 , el CeO_2 y el ZrO_2 se han estudiado exhaustivamente como materiales de soporte para nanocatalizadores de Cu y Ni [35, 68–70]. Aparte de éstos, el carbón activado (CA) también se ha investigado como material de soporte para nanopartículas monometálicas de Cu, Ni y Cu-Ni [72]. Así, el Cu/AC, Ni/AC, Cu-Ni (2:1)/AC y Cu-Ni (1:2)/AC se sintetizaron a través del método convencional de impregnación húmeda y posteriormente se probaron para un intervalo de temperatura media (180–350°C) en la reacción de WGS. Los autores observaron que la actividad catalítica aumentaba con el aumento de la temperatura de reacción para todos los catalizadores preparados, sin embargo, el catalizador de Cu-Ni (2:1)/AC exhibió la mayor actividad (conversión de 99,4% de CO), junto con una supresión satisfactoria de las reacciones de metanización y gasificación del carbono. También se reportó que el rendimiento del catalizador de Cu-Ni (2:1)/AC era comparable al de los catalizadores de metales nobles soportados por ceria y sugirieron que la disminución en la actividad de la metalización se debe a la sinergia entre Cu y Ni en los catalizadores.

Recientemente, Pal y colaboradores [73] fabricaron nanofibras compuestas de CeO_2 y Cu/ CeO_2 , equimolar, mediante el método de electrospinning e investigaron sus propiedades catalíticas para la reacción de WGS en el intervalo de temperatura de 150–360°C. Las nanofibras tenían un diámetro promedio de 124 nm y un tamaño

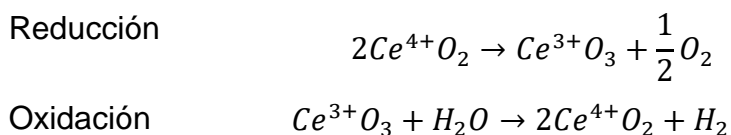
cristalino promedio de aproximadamente 10 nm después de la calcinación, y las áreas de superficie BET de las nanofibras CeO₂ y Cu/CeO₂ fueron de 78 y 115 m²/g, respectivamente. Además, a una temperatura de 316°C, se informó que la eficiencia de conversión de CO de las nanofibras Cu/CeO₂ (~ 73%) fue mayor que la de las nanofibras de CeO₂ (~ 65%) y estas actividades catalíticas se mantuvieron hasta los 340°C.

2.3. Ciclo REDOX del CeO₂

El CeO₂ tiene la capacidad de almacenar O₂ en condiciones oxidantes, para luego liberarlo cuando la composición de los gases es netamente reductora, lo cual es posible a través del mecanismo redox $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$.

En la estructura de tipo Fluorita del CeO₂ se generan vacancias de oxígeno, mismas que a través del ciclo de oxidación – reducción permiten la movilidad de los iones de O₂.

Las reacciones de oxidación y reducción del CeO₂ se muestran a continuación:



En la Figura se esquematiza la presencia de vacancias de oxígeno en la estructura de la ceria.

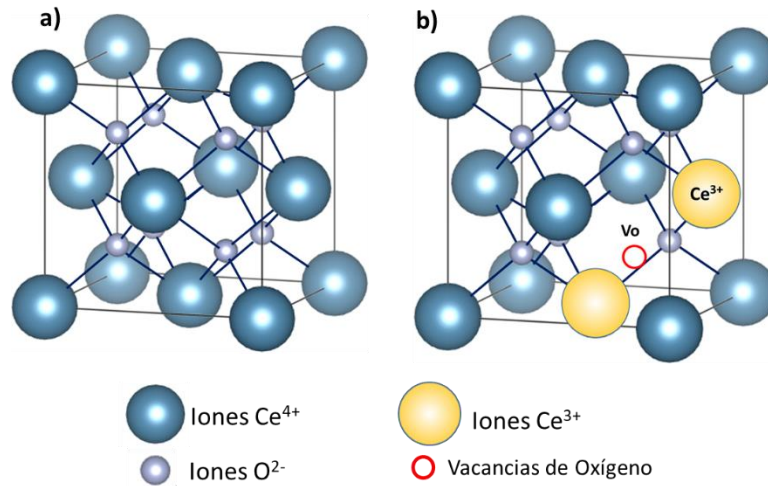


Figura 3. Estructura cristalina del CeO_2 , a) iones de Ce^{4+} , b) presencia de vacancias de oxígeno y de iones Ce^{3+} .

2.3.1. Interacción CeO_2 /grafeno

El grafeno es un material conductor debido a que presenta movilidad electrónica en su superficie. Al existir vacancias de oxígeno en la estructura del CeO_2 la nube electrónica del grafeno tiene el comportamiento de un metal y permite el enlace por medio de nube de electrones con el CeO_2 , lo que permite el anclaje de las partículas de ceria en la superficie del grafeno. En la Figura 4 se esquematiza lo descrito anteriormente.

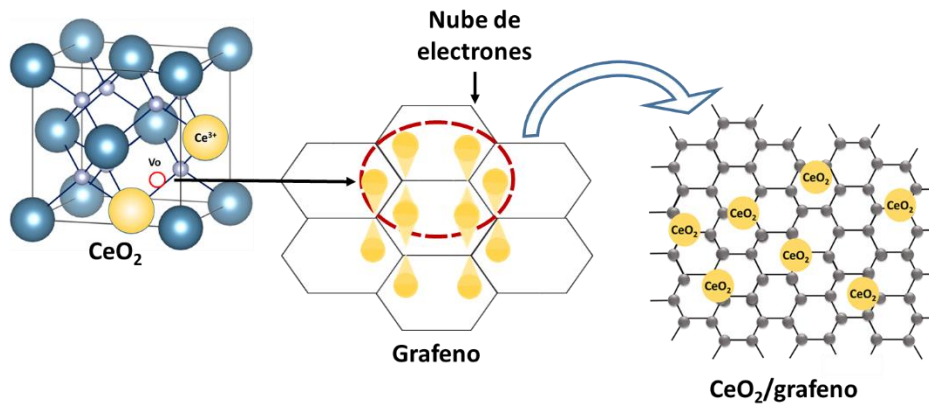


Figura 4. Interacción CeO_2 /grafeno.

2.4. Importancia de reducir la viscosidad

Las reservas del crudo convencional (crudo ligero) están en constante descenso, por lo que se tendrán que aprovechar las reservas de petróleo pesado para adaptarse a la demanda energética. Sin embargo, la alta viscosidad y el contenido de impurezas (es decir, los heteroátomos como S y N y los metales como Ni y V) que son características del petróleo pesado, hacen que su extracción, transporte a través de la tubería y refinado sean exigentes y costosos, ya que este crudo espeso y pegajoso no fluye en condiciones de reservorio a menos que sea estimulado por calor o diluido con disolventes [1]. Por lo que esto último exige un gasto energético importante y/o el uso de disolventes que son de mayor coste a la venta y cada vez con menor volumen disponible.

Un método para reducir la viscosidad del aceite pesado, es añadirle el suficiente hidrógeno para saturar los hidrocarburos y/o romper enlaces dobles o triples [74], por lo que en el presente trabajo, se propone la síntesis de catalizadores que permitan producir hidrógeno a partir de vapor de agua, en cantidad suficiente para llevar a cabo el mencionado proceso de saturación y/o rompimiento de enlaces. Los catalizadores sugeridos se basan en el ciclo REDOX del CeO_2 y se busca optimizarlos con la adición de dopantes como NiO y ZrO_2 , para generar eficientemente hidrógeno y con ello potencialmente disminuir la viscosidad y el mejoramiento del petróleo no convencional.

Abanades y colaboradores [75] estudiaron el uso de nanopartículas de óxidos mixtos con base en cerio en los ciclos termoquímicos de división de agua (water splitting) [76], en donde los mejores resultados que se obtuvieron fueron con las nanopartículas de CeO_2 dopadas con ZrO_2 .

En otra investigación, se estudió el craqueo catalítico de bitumen canadiense en agua supercrítica para aclarar el efecto de las nanopartículas de CeO_2 . El craqueo se realizó a 450°C para promover la reacción redox entre el agua, el bitumen y el

catalizador para la producción de hidrógeno y oxígeno. En dicho estudio se consideró el agua supercrítica, ya que es atractiva como medio de alto potencial con baja constante dieléctrica y densidad cercana al punto crítico (374 °C, 22.1 MPa) porque permite la formación de partículas de óxidos metálicos más pequeñas y muy cristalinas [77].

En 2011 Fathi y Pereira [78] introdujeron el término acuaprocésamiento, que consiste en un craqueo catalítico de vapor utilizando un álcali ultradispersado no compatible y un catalizador de metal de transición no noble, patentado por Pereira [79]. Este proceso apunta a aumentar el rendimiento de los hidrocarburos ligeros con respecto a los que se pueden obtener con tecnologías de rotura de cristales convencionales para una inversión mínima, con la ventaja adicional de obtener un producto convertido estable. La característica única de esta nueva tecnología es la adición de precursores de metal dispersos en vapor y aceite. Se cree que los precursores del catalizador se descomponen una vez sometidos a altas temperaturas en condiciones de reacción y producen partículas catalíticas no compatibles para la generación de hidrógeno *in situ* (en el reactor) a través de la disociación del vapor; aunque hasta ahora no se ha presentado evidencia inequívoca sobre estos aspectos.

No obstante, esta metodología es atractiva para llevar a cabo la reducción de viscosidad emparejado con la mejoría del petróleo pesado.

3. Metodología experimental

3.1. Materiales para la síntesis de catalizadores

Como sal precursora para el CeO₂ se utilizó nitrato de amonio y cerio (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] con pureza ≥ 98.5% obtenida de Sigma Aldrich.

El solvente utilizado fue 1,4-butanodiol con pureza de 99% (Sigma-Aldrich).

Para los dopantes, en el caso del óxido de zirconio se utilizaron nanopartículas de ZrO_2 (en suspensión de 10% en peso en agua) comerciales provenientes de Sigma-aldrich. Para la obtención de NiO se utilizó como precursor el Cloruro de níquel hexahidratado (99.9% de pureza) y como solvente etilenglicol, además se utilizó Acetato de sodio como agente estabilizante.

El soporte de los catalizadores (grafeno) fue obtenido comercialmente como 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; y se adquirieron de Graphene Supermarket.

3.2. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores que se sintetizaron tienen como base CeO_2 y se agregó ZrO_2 y/o NiO como dopantes. Se realizaron dos series de catalizadores; la primera, se trata de catalizadores CeO_2 - ZrO_2 soportados en grafeno, utilizando tres diferentes relaciones molares para el contenido de óxidos (90:10, 75:25 y 50:50, de $CeO_2:ZrO_2$), cabe destacar que la preparación de los sólidos en esta serie se realizó en un solo paso y mediante la asistencia de radiación de microondas. En cuanto a la síntesis de los catalizadores de la segunda serie, que son modificados con NiO, primero se realizó la síntesis de nanopartículas de NiO y posteriormente el dopaje del CeO_2 mediante radiación de microondas, en esta serie se utilizaron las mismas relaciones molares que en la anterior.

También se decidió preparar un catalizador que contuviera los dos dopantes estudiados, por lo que se sintetizó ZrO_2 - CeO_2 -NiO con relación molar 25:50:25, además se preparó un sólido sin dopante (únicamente CeO_2 /grafeno) para comparar las actividades catalíticas de éstos en la reacción de WGS.

A continuación se describe el procedimiento de síntesis para los diferentes tipos de catalizadores estudiados en este trabajo. Cabe mencionar que todos los sólidos que se sintetizaron están soportados en grafeno comercial.

3.2.1. Catalizador CeO₂/grafeno

El catalizador CeO₂/grafeno no contiene ningún dopante, y se sintetizó con la finalidad de comparar los resultados de las caracterizaciones y de la evaluación catalítica con los de los catalizadores modificados.

Para la obtención de este material, se siguió la metodología de síntesis de poliol asistida por microondas propuesta por Soren y Colaboradores [80]. Este método consiste en irradiar con microondas la muestra contenida en un recipiente de teflón, a la potencia necesaria para calentar la muestra a determinada temperatura y mantenerla por cierto tiempo, por lo que la potencia varía para controlar la temperatura del sistema. Para ello se utilizó el equipo de microondas ETHOS MILESTONE, añadiendo 0.5g de precursor de ceria disuelto mediante sonicación en 20 ml de solvente y 1.5g de grafeno en el recipiente de teflón. La reacción se llevó a cabo a 200°C durante 15 min.

El producto obtenido se lavó varias veces con isopropanol y agua desionizada para eliminar el exceso de solvente y separar el catalizador del líquido mediante centrifugación hasta obtener un sobrenadante transparente. Posteriormente se secó a 80°C durante 24h.

En la Figura 5 se muestra el esquema del proceso de síntesis de los catalizadores.

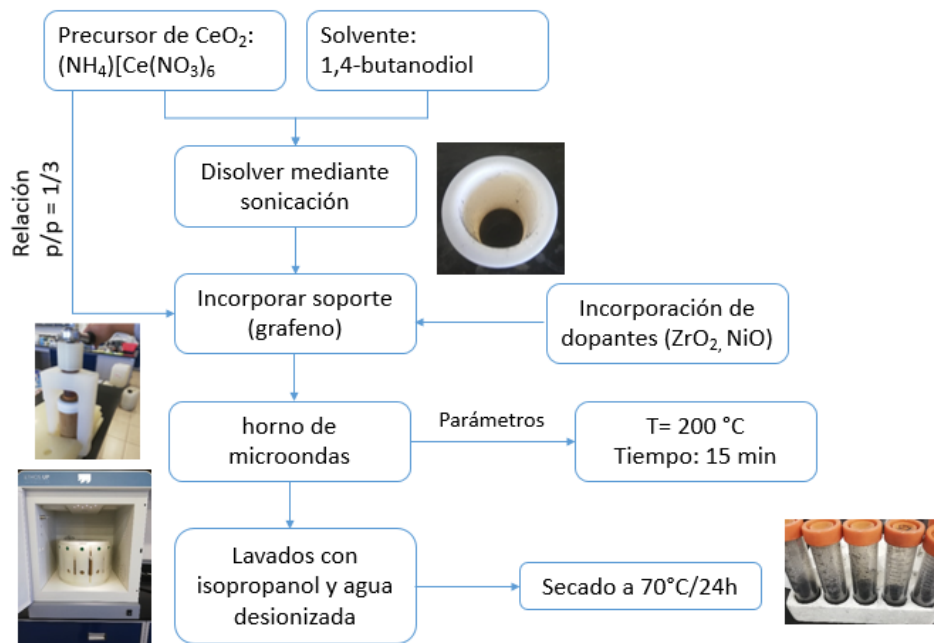


Figura 5. Esquema de la síntesis de catalizadores.

3.2.2. Catalizadores CeO₂-ZrO₂/grafeno

Se sintetizaron catalizadores de CeO₂ modificados con ZrO₂ mediante radiación de microondas, adaptando la metodología reportada por Soren y colaboradores [80]. La síntesis de CeO₂, dopaje (ZrO₂) y dispersión de la fase activa en el soporte (grafeno) se realizó en un solo paso.

Para obtener los catalizadores, primero se preparó una solución disolviendo el precursor de CeO₂ (0.5g) y las nanopartículas de ZrO₂ (la cantidad varía de acuerdo a las relaciones CeO₂ - ZrO₂ utilizadas) en el solvente (20ml) mediante sonicación. La solución se vertió en el reactor de microondas y se añadió el grafeno (relación 1:3 precursor de ceria: soporte).

Las condiciones de operación del horno de microondas fueron las siguientes:
Incremento gradual de la temperatura durante 10 min hasta alcanzar 200 °C.
Tiempo: 15 min

Enfriamiento: hasta temperatura ambiente.

De acuerdo a lo reportado por Abanades y colaboradores [75] la relación óptima $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ es 75:25% por lo que se decidió utilizar esa concentración, además se utilizaron las relaciones 50:50% y 90:10%.

3.2.3. Catalizadores $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ /grafeno

Debido a que no se contaba con nanopartículas comerciales de NiO, se procedió a realizar la síntesis de las mismas, mediante la metodología propuesta por Son y Gao [25].

Se escogió este método de síntesis debido a que se usa radiación de microondas y a que puede ser fácilmente escalable para la aplicación que se está proponiendo.

El óxido de níquel obtenido se incorporó a la síntesis de los catalizadores en el reactor de microondas y se siguió el procedimiento descrito anteriormente para los otros catalizadores sintetizados.

3.2.3.1. Síntesis de NiO

Como precursor se utilizó el cloruro de níquel hexahidratado el cual se disolvió en etilenglicol en baño de agua a 60°C , posteriormente se agregó acetato de sodio y la solución se agitó vigorosamente hasta volverse homogénea. Posteriormente, se introdujo en el horno de microondas.

El uso del microondas se describe a continuación:

Se incrementó gradualmente a temperatura durante 10 min hasta alcanzar 110°C, posteriormente se mantuvo a esta temperatura durante 10 min, y finalmente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

La solución obtenida se centrifugó para separar el sólido y se lavó varias veces con isopropanol (hasta que el líquido sobrenadante fuera claro).

El sólido obtenido (color verde) se secó a 60°C y posteriormente se calcinó a 350°C durante 40 min.

A continuación, en la Figura 6 se muestra el esquema de la síntesis del NiO.

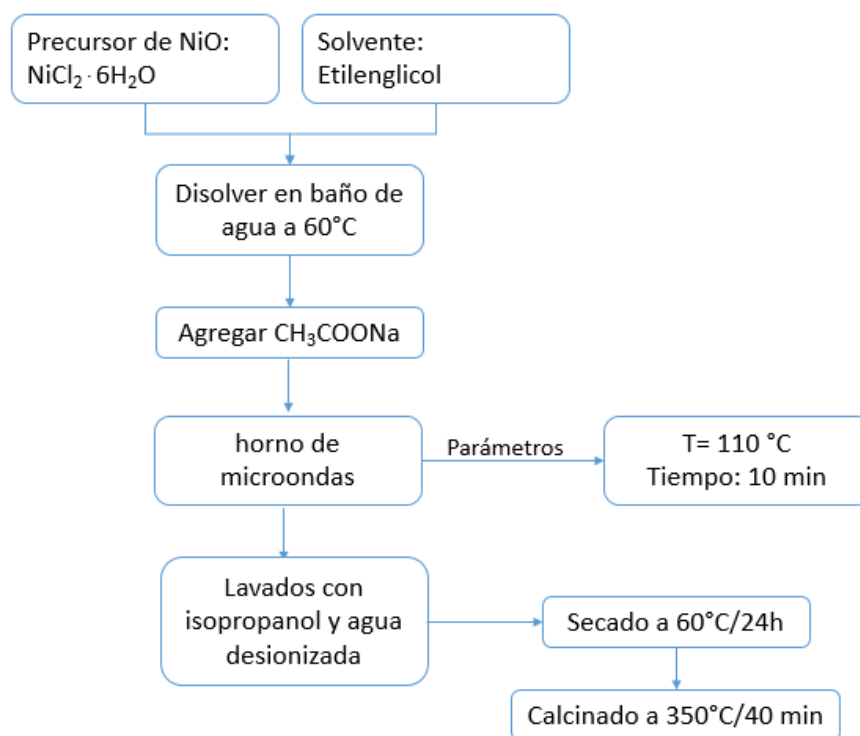


Figura 6. Proceso de síntesis del NiO.

3.2.4. Catalizador ZrO₂-CeO₂-NiO/grafeno

Con la finalidad de obtener un catalizador con gran producción de hidrógeno, y debido a que en la literatura consultada la mayoría de los catalizadores tienen más de un elemento en su fase activa, se decidió hacer un sólido que contuviera los dos óxidos que se ocuparon en este trabajo para la modificación del catalizador de CeO₂.

Dicho catalizador, se sintetizó en un solo paso, ocupando las nanopartículas de óxido de zirconio, así como el NiO sintetizado previamente, y se utilizó la relación molar siguiente: 25% mol de ZrO₂, 50% mol de CeO₂ y 25% mol de NiO.

3.3. Técnicas de caracterización

Con la finalidad de conocer las propiedades morfológicas, estructurales, térmicas, texturales y catalíticas de todos los sólidos sintetizados, éstos se caracterizaron mediante diversas técnicas, mismas que se enlistan y describen a continuación.

3.3.1. Composición química

Se realizó análisis elemental a los catalizadores soportados en grafeno, para determinar la cantidad exacta de Ce, Zr y Ni que se depositó sobre el grafeno. El análisis se llevó a cabo mediante Espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP).

Las muestras fueron preparadas mediante digestión ácida asistida por microondas. Se preparó una solución 5:1 molar de HNO₃:H₂SO₄, posteriormente se agregaron 40 mg de catalizador a 20 ml de dicha solución ácida, seguidamente, lo anterior se introdujo en un contenedor de teflón y se irradió con microondas en el equipo

ETHOS MILESTONE a 150 °C durante 35 min. Se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente y se aforó con agua desionizada a 50 ml.

Las muestras preparadas se llevaron al LANBAMA (Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental) para su análisis mediante ICP.

3.3.2. Propiedades morfológicas

El análisis morfológico de los catalizadores se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en el FEI-ESEM QUANTA FEG-250, las imágenes fueron tomadas con los detectores de electrones secundarios y retrodispersados.

Debido a que este tipo de material puede presentar cargas al momento de ser analizados mediante esta técnica, se recurrió a preparar las muestras mediante disolución en isopropanol y montaje por goteo en rejillas de cobre para Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

3.3.3. Propiedades estructurales

El análisis de la estructura cristalina se llevó a cabo en el difractómetro Ultima III RIGAKU con radiación de Cobre Cu alfa y utilizando un portamuestras “zero background” de silicio cortado en el plano 510. Los parámetros de análisis fueron los siguientes: intervalo de análisis de $2\theta = 3$ a 90° , paso de 0.05° y velocidad de análisis de $1^\circ/\text{min}$.

Los difractogramas obtenidos se compararon con las cartas cristalográficas obtenidas de Crystallographic Open Data Base y se procesaron en el software PDXL para calcular tamaños de cristalito y cuantificación de fases mediante el método RIR.

Se realizó Espectroscopía Raman en el equipo Invía MicroRaman Renishaw como parte de la caracterización de los materiales de carbono para conocer el grado de desorden y grafitización del soporte con la incorporación de los óxidos que se utilizaron durante la síntesis. La fuente de radiación utilizada fue de láser verde (514 nm) y el intervalo de análisis fue de 1000 a 4000 cm^{-1} .

3.3.4. Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores, tales como área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poros se midieron mediante Fisisorción de Nitrógeno en el equipo Micrometrics TRISTAR II con N_2 a 77 K. Previo al análisis, las muestras fueron sometidas a pretratamiento con flujo de N_2 a 200°C durante 16h. 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 (Barret-Joyner-Halenda).

3.3.5. Propiedades térmicas

3.3.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Este análisis se realizó en el equipo TA Instruments SDT Q600 con la finalidad de analizar la descomposición de las muestras y su estabilidad térmica a través del cambio de masa en función de la temperatura. Con este equipo se realizaron mediciones simultáneas de cambio de peso (TGA) y de flujo de calor diferencial (DSC).

Las muestras se analizaron bajo flujos de 100 ml/min de aire y de N_2 , con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar los 900°C.

Además de los catalizadores sintetizados, también se analizaron el soporte puro (grafeno) y el CeO_2 puro, sintetizado mediante radiación de microondas.

3.3.5.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

En la técnica de TPR- H₂ el catalizador es sometido al aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella (por lo general, hidrógeno diluido en un gas inerte como el argón). El porcentaje de reducción se obtiene a partir de la medición continua y mediante el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas después de pasar por el reactor.

Esta técnica presenta alta sensibilidad, no depende de las propiedades físicas del material sino de las especies que experimentan cambios en su estado de oxidación, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que aumenta linealmente la temperatura.

La reducción a temperatura programada permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X (DRX). Esta técnica se basa en el hecho de que los procesos de reducción de una especie, en atmósfera reductora, dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química, es decir, del compuesto que lo conforma. La reducción de las especies presente en el sólido se favorece con la temperatura.

Los catalizadores fueron pretratados para asegurar su desorción a 200°C durante 1hr, posteriormente, el reactor se introdujo en el equipo de quimisorción CHEMBET-3000 para iniciar el análisis de TPR. La muestra se evaluó en presencia de un flujo de H₂/Ar al 10% volumen, con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar los 700°C.

Los gráficos obtenidos mediante esta técnica fueron deconvolucionados para obtener el número de especies reducibles presentes en cada catalizador.

3.4. Evaluación Catalítica

Para la evaluación del desempeño catalítico de los catalizadores que muestren mayor actividad durante la Reducción a Temperatura Programada, se llevó a cabo la reacción de desplazamiento de agua (WGS, del inglés Water Gas Shift). El sistema utilizado se muestra en la Figura 7.

Previo a la reacción, la reducción del catalizador se realizó con un flujo de H_2 de 100 ml/min a $400^\circ C$ durante la noche ($10^\circ C/min$), para su activación. Después, el N_2 puro fluyó a través del reactor para eliminar el H_2 restante y enfriar la temperatura del reactor a $200^\circ C$. Luego, se inyectó agua desionizada en el sistema para generar vapor de agua para que fluya mientras la temperatura en el reactor se aumentó hasta $360^\circ C$ y se mantuvo durante media hora hasta alcanzar el estado estacionario. El experimento comenzó cuando la mezcla de gases (70% de CO y 30% de Ar) se inyectó para mantener una Velocidad Espacial de Peso por Hora (WHSV = flujo de masa de CO/masa de catalizador) de $0.17 h^{-1}$, se calentó y se pasó a través del lecho de catalizador (Presión del sistema 30 psig).

Los gases efluentes del reactor fueron monitoreados continuamente por cromatografía de gases equipada con un detector de conductividad térmica (GC-TCD), modelo SRI 8610C para la cuantificación posterior.

Después de una hora de reacción, se tomó el primer balance de masa, luego se tomó un segundo balance de masa para observar la estabilización, la temperatura se incrementó en $20^\circ C$ con una rampa de $1^\circ C/min$ y mantenida durante una hora, y esto se repitió posteriormente hasta alcanzar los $400^\circ C$. La relación molar de H_2O/CO fue de 1.5.

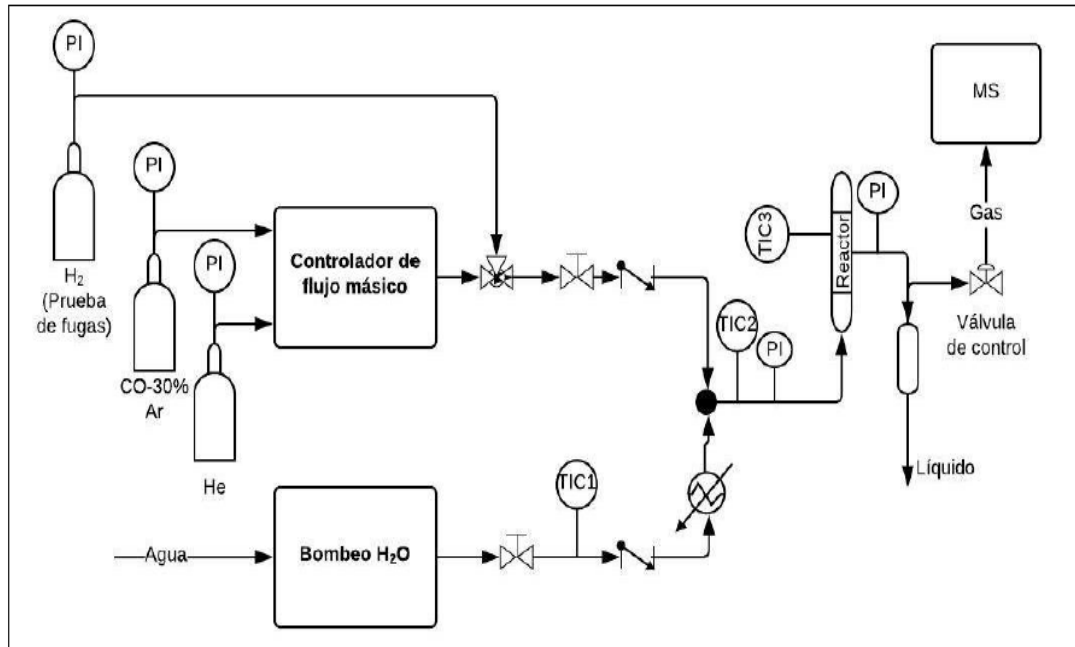


Figura 7. Diagrama de flujo de proceso del sistema de reacción WGS.

4. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados de cada una de las caracterizaciones realizadas, así como la discusión de los mismos.

Para la presentación de resultados se utiliza la siguiente nomenclatura para los materiales analizados (Tabla 2).

Tabla 2. Nomenclatura para la presentación de resultados

<i>Material</i>	<i>Cont. CeO₂</i> <i>(% mol)</i>	<i>Cont. ZrO₂</i> <i>(% mol)</i>	<i>Cont. NiO</i> <i>(% mol)</i>	<i>Nomenclatura</i>
<i>Soporte comercial</i> <i>(nanopartículas de grafeno)</i>	--	--	--	GNp
<i>Catalizador 0</i>	100	--	--	Ce-GNp
<i>Catalizador 1</i>	90	10	--	Ce-Zr-1
<i>Catalizador 2</i>	75	25	--	Ce-Zr-2
<i>Catalizador 3</i>	50	50	--	Ce-Zr-3
<i>Catalizador 4</i>	90	--	10	Ce-Ni-1
<i>Catalizador 5</i>	75	--	25	Ce-Ni-2
<i>Catalizador 6</i>	50	--	50	Ce-Ni-3
<i>Catalizador triple</i>	50	25	25	Zr-Ce-Ni

Nota: El contenido de los óxidos es teórico. Todos los catalizadores están soportados en nanopartículas de grafeno.

4.1. Composición química

El análisis mediante ICP arrojó datos acerca de la composición elemental en los catalizadores, en específico de los elementos Ce, Zr y Ni. El reporte de composición elemental de los catalizadores Ce-GNp, Ce-Zr-1, Ce-Zr-2 y Ce-Zr-3 se presenta a continuación (Tabla 3).

Tabla 3. Reporte de análisis elemental.

Catalizador	Cont. Ce	Cont. Ce	Cont. Zr	Cont. Zr
	real	teórico	real	teórico
	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)
Ce-GNp	5	8.7	--	--
Ce-Zr-1	4.65	8.7	0.08	0.59
Ce-Zr-2	5.02	8.7	0.17	2
Ce-Zr-3	4.65	8.7	0.87	5.3

Nota: Por contenido teórico se refiere al dado por cálculos analíticos para la síntesis de los materiales, el contenido real es el dado por el equipo de ICP.

El contenido de cerio está dado por la relación en peso del precursor de CeO₂/soporte (1/3), por lo que el contenido de cerio que deberían tener los catalizadores es 8.7% en peso; sin embargo, se observa que todos los catalizadores tienen prácticamente el mismo contenido de CeO₂, difiriendo entre ellos aproximadamente por 0.4%, y teniendo menor contenido que el contenido teórico (en promedio de 3 a 4 puntos porcentuales). A pesar de tener menor peso de cerio con respecto al esperado, estos resultados indican que el proceso de síntesis garantiza la deposición de la misma cantidad de cerio en los catalizadores, lo que es primordial para comparar resultados y para la reproducibilidad de la síntesis de los catalizadores.

En cuanto al contenido de Zr, los cálculos se realizaron para las relaciones molares 90:10, 75:25 y 50:50 de CeO₂:ZrO₂. El catalizador Ce-Zr-3 debería tener 5.3% en peso de Zr; sin embargo, solo contiene el 0.87%, lo que indica que solamente el 16% del Zr agregado se quedó depositado en el catalizador.

En el caso del catalizador Ce-Zr-2 se encontró que se depositó únicamente el 8.5% de lo agregado durante la síntesis, en cambio, para el catalizador Ce-Zr-1 se encontró un depósito del 13.6% de lo agregado durante la síntesis.

Lo anterior indica que la cantidad de zirconio depositado no depende de la cantidad de óxido de cerio y que además es necesario optimizar las condiciones de dopado

para incrementar el contenido de Zr depositado. No obstante, la evaluación catalítica se realizará con estos catalizadores, dado que se busca establecer si la presencia de zirconia, aun con menores porcentajes a lo previsto, modifica el comportamiento catalítico de la ceria soportada en grafeno.

Los catalizadores que contienen NiO también se analizaron mediante ICP, los resultados obtenidos para el contenido de Ce, Ni y Zr se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Reporte de análisis elemental (catalizadores con Ni)

Catalizador	Cont. Ce	Cont. Ce	Cont. Ni	Cont. Ni	Cont. Zr	Cont. Zr
	real	teórico	real	teórico	real	teórico
	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)
Ce-Ni-1	8.37	8.7	0.21	0.52	--	--
Ce-Ni-2	8.06	8.7	0.70	1.3	--	--
Ce-Ni-3	7.49	8.7	3.35	5.3	--	--
Zr-Ce-Ni	7.97	8.7	0.1	1.3	1.37	2

Nota: Por contenido teórico se refiere al dado por cálculos analíticos para la síntesis de los materiales, el contenido real es el dado por el equipo de ICP.

Con el análisis elemental para los catalizadores Ce-Ni se observa que el contenido de cerio es muy cercano al teórico, lo que podría deberse a una interacción Ni-Soporte-Ce que facilita la deposición de las partículas de ceria en la superficie del grafeno. La cantidad depositada de cerio va desde 96.2% hasta 86.09% con respecto a la cantidad teórica de níquel para los catalizadores, lo que hace notoria la diferencia con respecto a los catalizadores que contienen Zr, ya que la cantidad depositada de cerio para dichos catalizadores está alrededor de 57.5 % de lo agregado durante la síntesis.

El contenido cerio en los catalizadores con níquel podría resultar beneficioso en la actividad catalítica, ya que el CeO₂ representa la mayor parte de la fase activa de los catalizadores.

En cuanto al contenido de níquel en las muestras, se encuentran variaciones entre los catalizadores que van desde el 40.4 hasta el 63.2 % de lo agregado durante la síntesis, sin embargo, para el catalizador Zr-Ce-Ni, la cantidad de níquel es muy baja con respecto al contenido teórico (7.7 %) mientras que el contenido de zirconio es mayor con respecto al catalizador Ce-Zr-2 que debería tener el mismo contenido. Con lo anterior, podría concluirse que el níquel favorece el dopaje de las partículas de los óxidos en el soporte.

4.2. Propiedades morfológicas

Se tomaron micrografías mediante SEM con el equipo FEI-ESEM QUANTA FEG-250, utilizando los detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados. Principalmente se utilizó esta técnica para analizar la morfología de las partículas de óxidos depositadas sobre las láminas de grafeno, así como la dispersión de las mismas, además se realizó un análisis semicuantitativo mediante EDX para verificar la presencia de Ce, Ni y Zr en cada catalizador.

En la Figura 8 se muestran las micrografías obtenidas para el catalizador Ce-Ni-1.

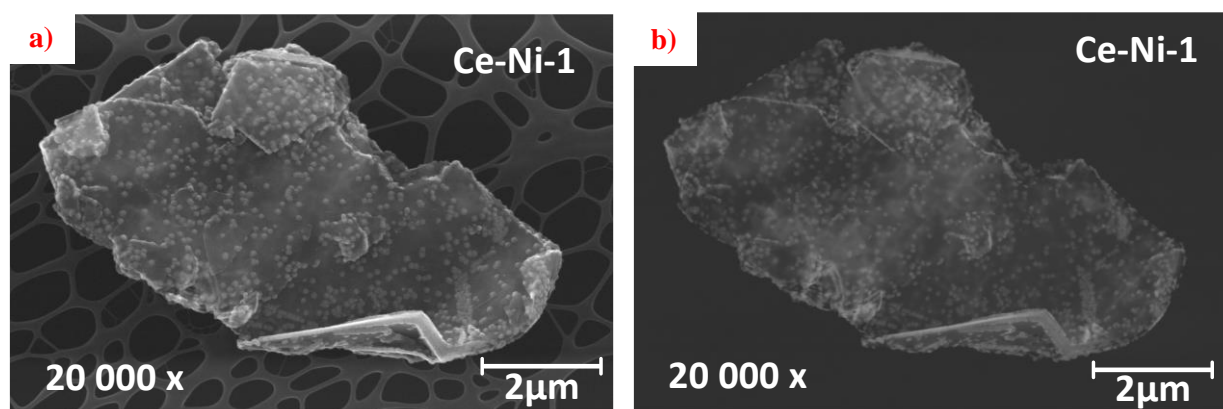


Figura 8. Micrografías del catalizador Ce-Ni-1 a 20000x, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados.

En las imágenes se observan pequeñas partículas distribuidas por toda la lámina de grafeno, mismas que se atribuyen a la mezcla de óxidos de Ce y Ni, ya que se

aprecian cambios en el brillo de las partículas con respecto a la lámina de grafeno (Figura 8 b), esto es por la diferencia del número atómico con respecto al carbono.

También se tomaron acercamientos a 50000X y 100000X para observar detalladamente la morfología de las partículas, ya que en el primer acercamiento obtenido (Figura 8) se asemejan a esferas. Las micrografías obtenidas en esta ocasión se muestran en la Figura 9. Cabe señalar que con el software IMAGEJ se calculó la distribución de tamaño de partícula.

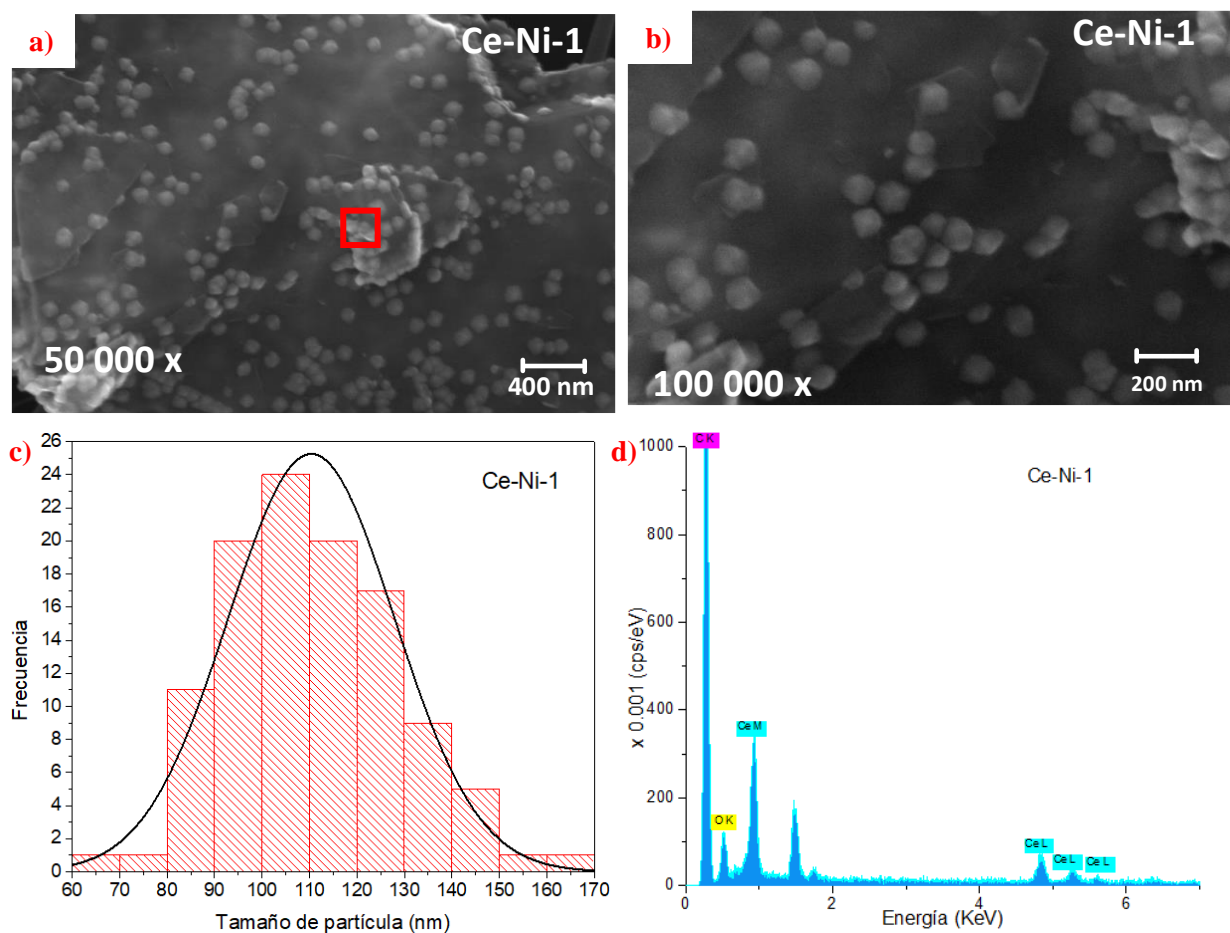


Figura 9. Micrografías del catalizador Ce-Ni-1, a) 50000x, b)100000x, c)histograma de distribución de tamaño de partícula, d) Espectro EDX del catalizador.

En la Figura 9 se pueden apreciar de mejor manera las partículas sobre las láminas de grafeno, éstas tienen una forma que se asemeja a un cubo, esto es consistente con la estructura cúbica del CeO₂.

La distribución de partícula está en el intervalo de 60 a 170 nm, encontrándose la mayor cantidad de partículas entre 90 y 120 nm de diámetro. Se observan partículas definidas y dispersas en toda la superficie del grafeno y poca presencia de aglomerados.

En el recuadro rojo se enmarca la región donde se realizó el análisis semicuantitativo (EDX), que arrojó los siguientes resultados de composición elemental (Tabla 5):

Tabla 5. Análisis semicuantitativo del catalizador Ce-Ni-1

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atómico</i>
<i>C K</i>	74.92	82.31
<i>O K</i>	20.99	17.31
<i>Ce L</i>	4.1	0.39

Es congruente que el carbono aparezca en mayor proporción, ya que es el soporte del catalizador, mientras que el oxígeno y el cerio tienen una relación de aproximadamente 4 a 1 en % peso, cabe destacar que este análisis es puntual por lo que los resultados no son concluyentes; sin embargo, sirve como indicativo de la presencia de los elementos en el catalizador. En el análisis efectuado sobre la muestra disuelta en isopropanol no se aprecia presencia de níquel en los espectros EDX, por lo que se procedió a montar la muestra de catalizador sólido sobre cinta de carbono, la micrografía obtenida y el espectro EDX correspondiente a la zona enmarcada en rojo se muestra en la Figura 10.

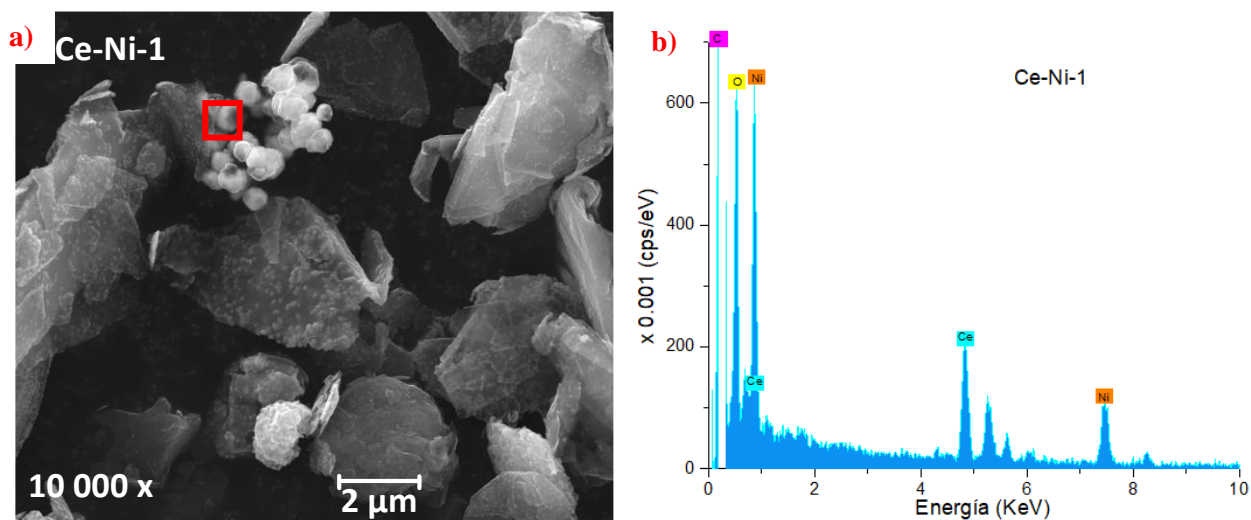


Figura 10. Micrografía del catalizador Ce-Ni-1 sólido, a) 10000x, b) espectro EDX.

En esta ocasión fue posible identificar picos correspondientes al Ni en el espectro EDX. En la micrografía se observan láminas de grafeno con partículas en la superficie y también se aprecian partículas semiesféricas que al parecer corresponden al NiO, por lo que podría decirse que no se encuentra bien disperso en el catalizador, sino que tiende a aglomerarse. El análisis de EDX para esta muestra fue únicamente cualitativo, por lo que no se reportan resultados de composición elemental, aunque como ya se mencionó, se detectó Ni con claridad, así como el Ce.

En el caso del catalizador Ce-Ni-2 se obtuvieron las siguientes micrografías, de SEM, a 20000x (Figura 11).

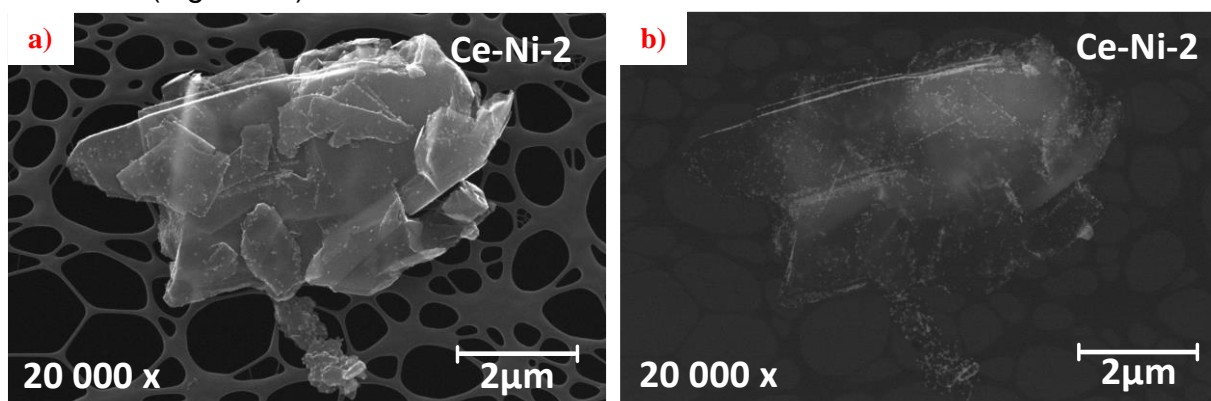


Figura 11. Micrografías a 20000x del catalizador Ce-Ni-2, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados.

Se observa una lámina grande de grafeno y varias pequeñas apiladas en ésta, se logra apreciar partículas en la superficie de las láminas, y mediante la imagen tomada por el detector de electrones retrodispersados se observa que hay mayor concentración de partículas de los óxidos metálicos en las orillas de las láminas. Para observar de mejor manera esta muestra se realizaron acercamientos en la misma zona de observación anterior, mismos que se muestran en la Figura 12.

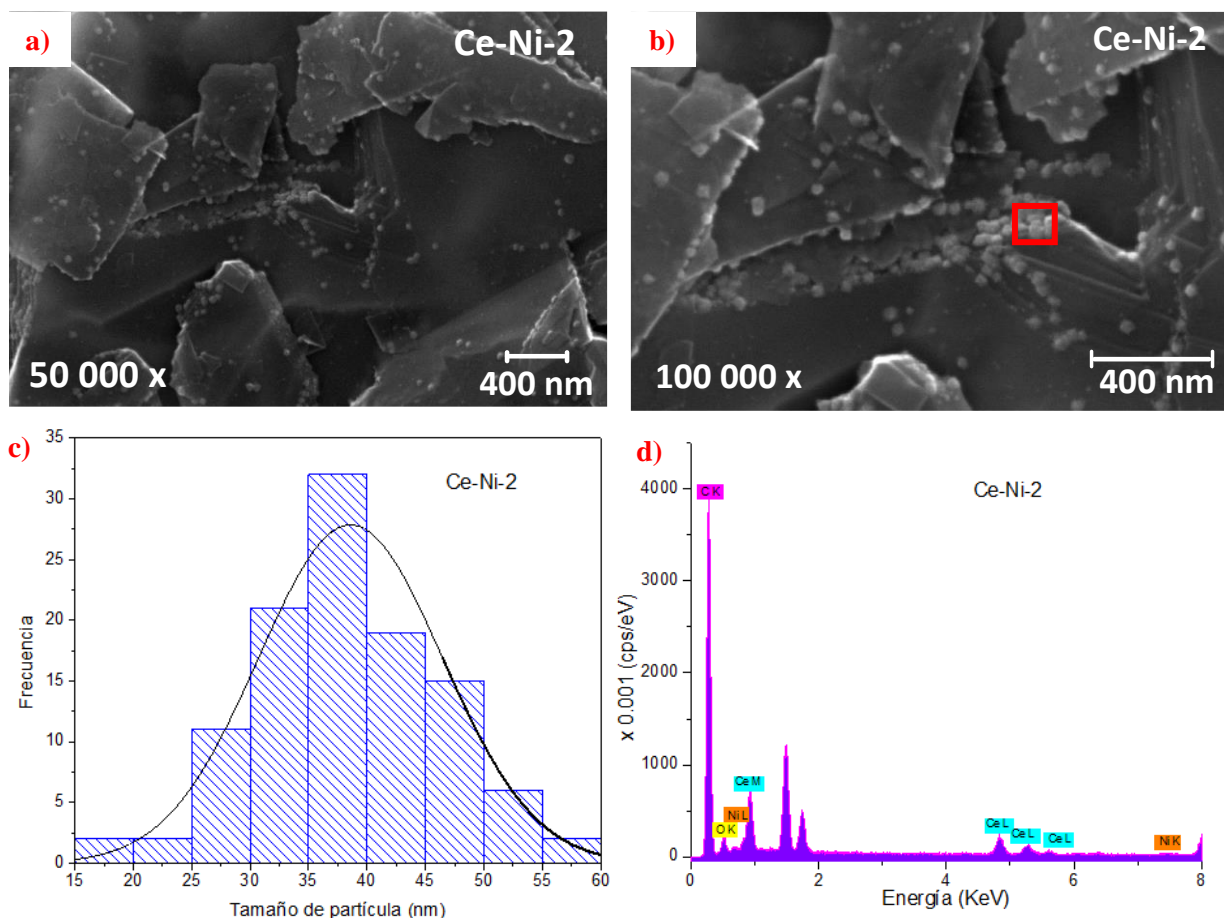


Figura 12. Micrografías del catalizador Ce-Ni-2, a) 50000x, b) 100000x, c) distribución de tamaño de partícula, d) espectro EDS del catalizador.

Con las micrografías de la Figura 12 se confirma que las partículas de los óxidos se encuentran en su mayoría ancladas en las orillas de las láminas de grafeno apiladas, esto podría deberse a que la mayor densidad de defectos en la estructura del grafeno se encuentra en las orillas de las láminas, por lo que podría existir una relación entre los defectos del soporte y el anclaje de partículas en el mismo.

Además la distribución de tamaño de partícula abarca el intervalo de 15 a 60 nm por lo que estas partículas son más pequeñas que las del catalizador Ce-Ni-1. Podría deducirse a partir de las comparaciones entre el catalizador Ce-Ni-1 y Ce-Ni-2 que las partículas pequeñas (alrededor de 15 a 60 nm) en su mayoría se anclan en las orillas del grafeno, mientras que las de mayor tamaño se depositan en la superficie de las mismas. Será necesario el uso de otras técnicas de caracterización para concluir si el lugar donde se depositan las partículas afecta en la actividad de los catalizadores.

En esta ocasión el análisis de EDX (Figura 8 d) si muestra resultados de composición elemental para el níquel, así como para el carbono, oxígeno y cerio (Tabla 6).

Tabla 6. Análisis elemental semicuantitativo (EDX) del catalizador Ce-Ni-2

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atómico</i>
<i>C K</i>	78.19	86.34
<i>O K</i>	15.61	12.94
<i>Ce L</i>	5.14	0.49
<i>Ni K</i>	1.05	0.24

El contenido de níquel se acerca al contenido teórico para este catalizador; sin embargo, este resultado es puntual por lo que es posible que en la zona en que se tomó (recuadro rojo en la Figura 8 b) sea rica en níquel, ya que el análisis de ICP dio como resultado una composición de 0.7 % en peso de níquel para el catalizador Ce-Ni-2. Probablemente el contenido de níquel en el catalizador Ce-Ni-1 está por debajo de los límites de detección del analizador EDX. Para comprobar la presencia de los elementos en el catalizador (Ce, C, Ni y O) se montó una muestra de sólido sobre cinta de carbono y se realizó microscopía electrónica de barrido. Se obtuvo una micrografía general de la muestra (a 10000x), misma que se muestra en la Figura 13 con su respectivo análisis mediante EDX.

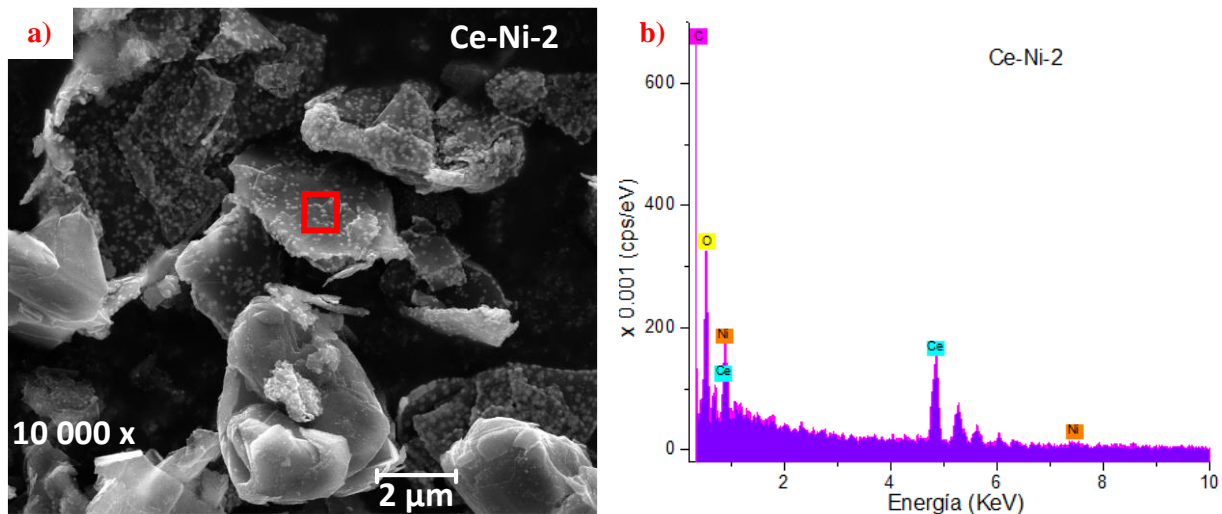


Figura 13. Micrografía del catalizador Ce-Ni-2, a) 10000x, b) Espectro EDX del catalizador.

En la micrografía de la Figura 13 se muestra una vista general del catalizador, en ella se pueden apreciar varias láminas de grafeno con partículas en la superficie de la mayoría, se sabe que las partículas corresponden a la mezcla de óxidos de Ce y Ni por las micrografías tomadas mediante el detector de electrones dispersados. En este caso hay una gran cantidad de partículas en la superficie del grafeno, por lo que es posible que el procedimiento de la preparación de muestra en la Figura 12 afectara la morfología del catalizador, ya que la muestra fue diluida mediante sonicación. El espectro EDX fue tomado para fines de identificación de los elementos presentes en el catalizador y se encontraron picos correspondientes al carbono, oxígeno, cerio y níquel.

Las micrografías para el catalizador Ce-Ni-3 a 20000x se muestran en la Figura 14.

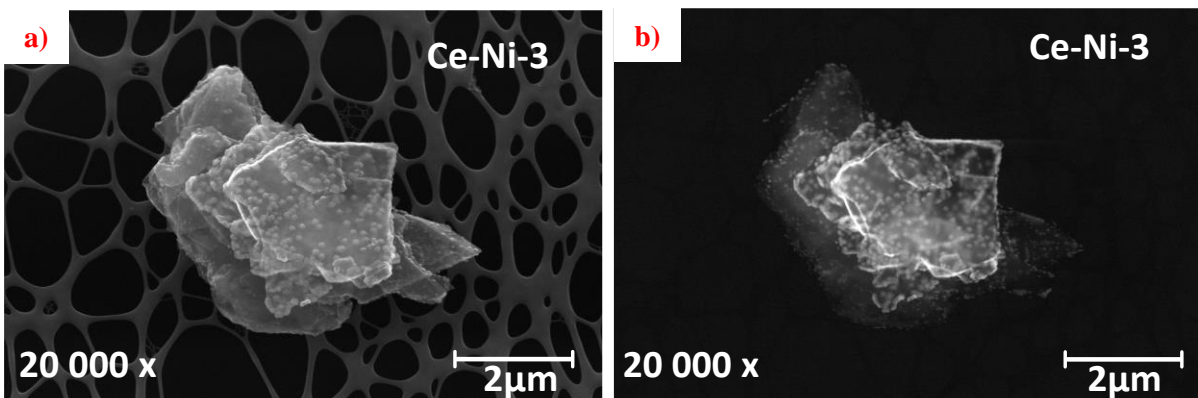


Figura 14. Micrografías del catalizador Ce-Ni-3, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados.

En la Figura 14 se aprecia un conjunto de láminas de grafeno apiladas con partículas en la superficie, por medio de la imagen tomada con el detector de electrones retrodispersados se observa que hay partículas sobre la superficie de todas las láminas, y que se encuentran bien dispersas, con estas micrografías se puede decir que existe buena deposición de las partículas de la mezcla $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ en la superficie de grafeno, en general, las partículas son uniformes, por lo que se podría decir que existe reproducibilidad en el método de síntesis. Como en el caso de los catalizadores mostrados anteriormente, se realizaron acercamientos a 50000 y 100000x, mismos que se presentan en la Figura 15 junto con la distribución de tamaño de partícula (calculada con el software IMAGEJ) y el espectro EDX correspondiente.

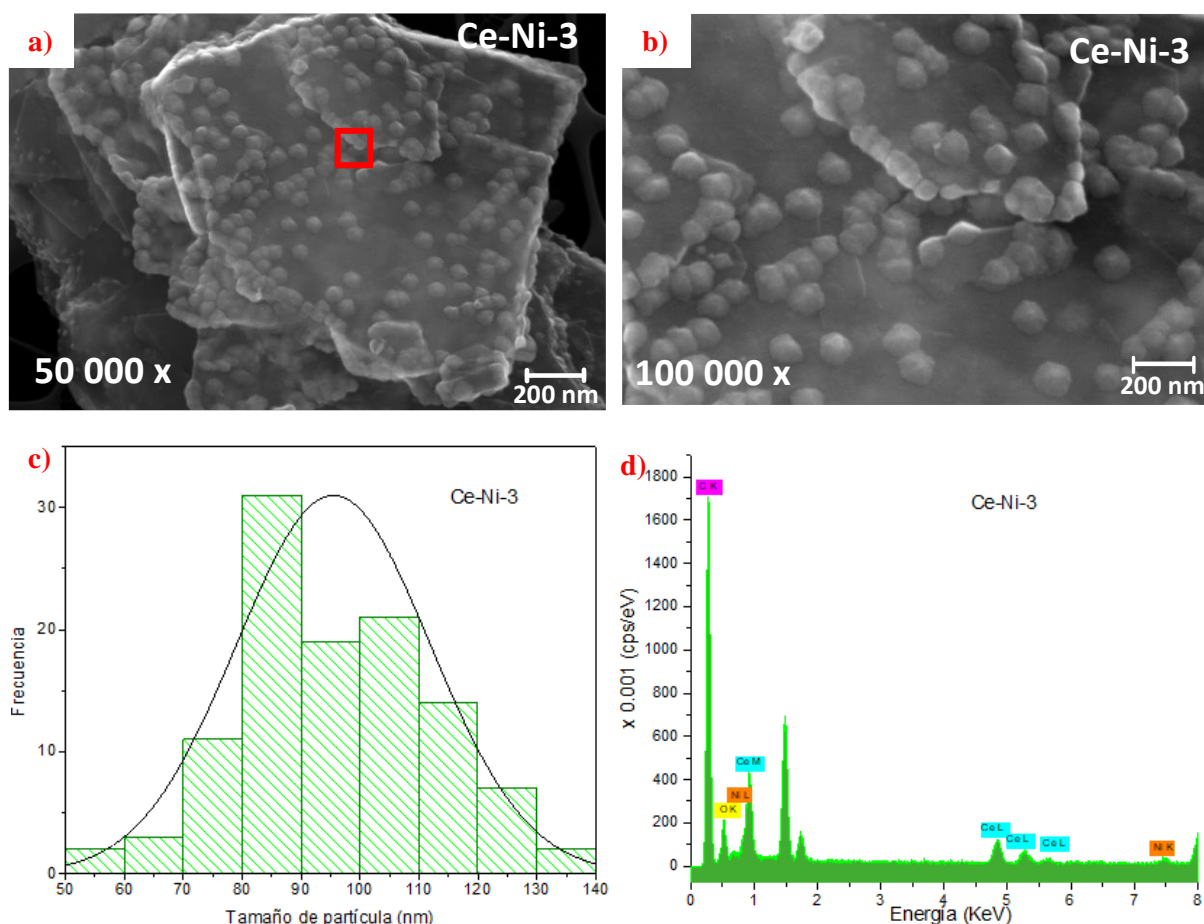


Figura 15. Micrografías del catalizador Ce-Ni-3, a) 50000x, b) 100000x, c) histograma de distribución de tamaño de partícula, d) espectro EDX del catalizador.

En la Figura 15 se observa que las partículas que se encuentran sobre las láminas tienen morfología similar a las de los catalizadores anteriores, también se confirma que las partículas de menor tamaño se adhieren a las orillas del grafeno, mientras que las de más grandes se anclan en la superficie. La distribución de tamaño de partícula está en el intervalo de 50 a 140 nm, ubicándose la mayoría entre 80 y 110 nm de diámetro, además se logra apreciar que las partículas pequeñas se encuentran en las láminas inferiores mientras que las de mayor tamaño están en las superiores. En general, hay una buena dispersión de las partículas de la mezcla CeO₂-NiO en el soporte.

El hecho de que las micrográficas de los catalizadores de la serie Ce-Ni sean muy similares prueba que el método de síntesis utilizado es reproducible y garantiza buena dispersión de los sitios activos (óxidos metálicos) presentes en el catalizador.

Con el análisis mediante EDX se obtuvieron los siguientes resultados de composición elemental (Tabla 7).

Tabla 7. Análisis elemental del catalizador Ce-Ni-3 mediante EDX

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atómico</i>
<i>C K</i>	70.12	79.87
<i>O K</i>	22.41	19.16
<i>Ce L</i>	5.74	0.56
<i>Ni K</i>	1.74	0.4

Con este análisis se comprueba la presencia de níquel en el catalizador, los resultados concuerdan en el aspecto de que el Ce-Ni-3 es el que tiene mayor contenido en peso de níquel.

Se siguió el mismo procedimiento que con los catalizadores presentados anteriormente al montar una muestra del catalizador sólido en cinta de carbono para ser observada en un microscopio electrónico de barrido. Se obtuvo una micrografía

a 10000x en la que se aprecia una vista general de la muestra (Figura 16). También se llevó a cabo el análisis de EDX con fines de identificación de los elementos presentes en el catalizador.

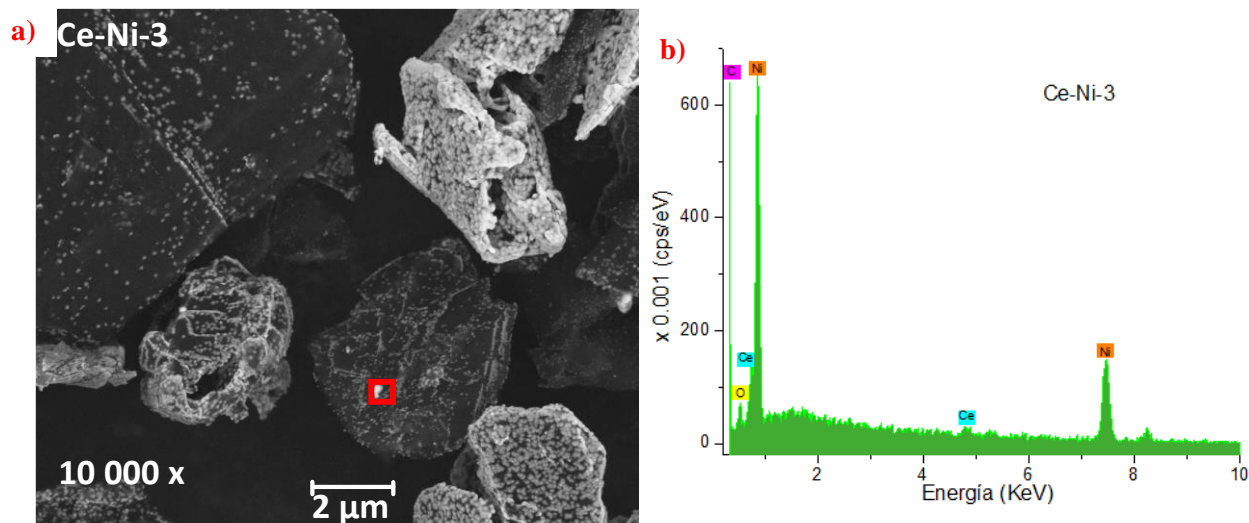


Figura 16. Micrografía del catalizador Ce-Ni-3, a) 10000x, b) espectro EDX.

Se aprecian partículas en la superficie de todas las láminas de grafeno que aparecen en la micrografía, en algunas hay mayor densidad de $\text{CeO}_2\text{-NiO}$, pero en general están bien dispersas. En el espectro EDX se identifican picos correspondientes a los elementos presentes en el catalizador (C, O, Ce y Ni).

Los catalizadores de la serie Ce-Ni muestran buena dispersión de los sitios activos ($\text{CeO}_2\text{-NiO}$) y se corrobora la deposición de los mismos en el soporte. Los espectros del análisis EDX confirman la presencia del níquel en los catalizadores, lo que indica que el método de síntesis funcionó adecuadamente.

A continuación se presenta la caracterización morfológica de los catalizadores de la serie Ce-Zr.

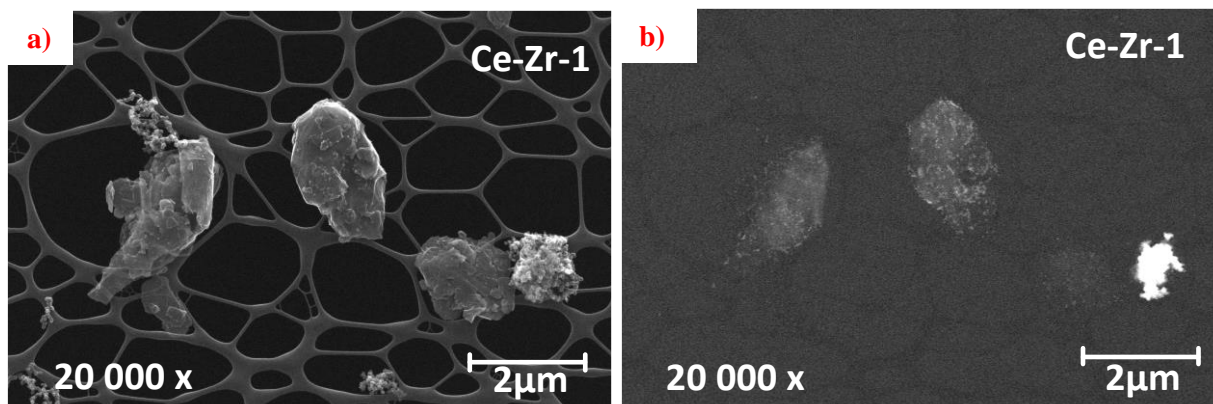


Figura 17. Micrografías del catalizador Ce-Zr-1 a 20000x, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados.

En la Figura 17 se aprecia que las láminas de grafeno son más pequeñas en comparación con las de los catalizadores que contienen níquel y se presentan cúmulos de partículas, al observar la imagen obtenida con el detector de electrones retrodispersados se confirma que hay presencia de partículas de los óxidos de Ce y Zr en la superficie del grafeno y que los cúmulos tienen gran densidad de partículas. En el caso del catalizador Ce-Zr-1 la dispersión de partículas en las láminas de grafeno es buena y también existen aglomerados.

A continuación se muestran ampliaciones para analizar de mejor manera las partículas que se encuentran en el catalizador (Figura 18).

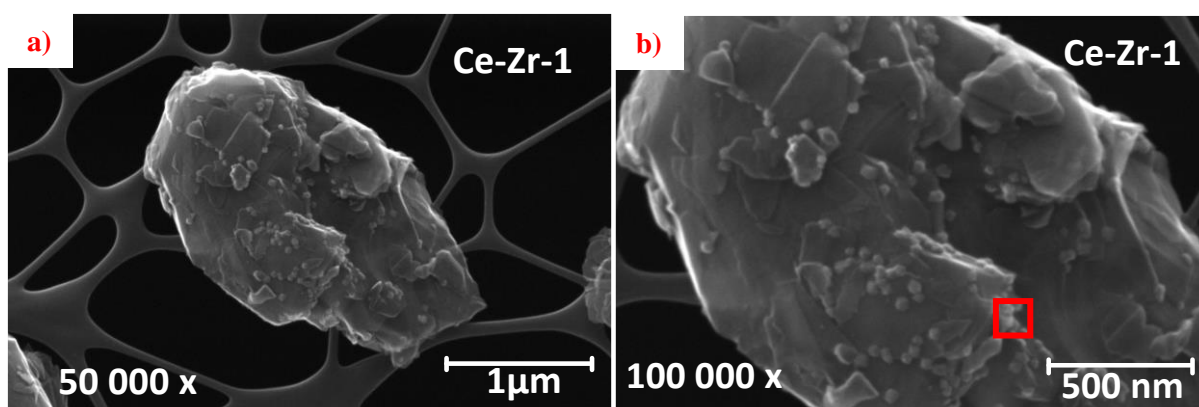


Figura 18. Micrografías del catalizador Ce-Zr-1, a) 50000x, b) 100000x.

En la Figura 18 se observan láminas de grafeno con partículas en su superficie, como se mencionó anteriormente, las imágenes tomadas por el detector de electrones retrodispersados confirman que las partículas son de la mezcla $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, en este caso las partículas son de menor tamaño que las de los catalizadores Ce-Ni-1 y Ce-Ni-3, para mayor exactitud en el cálculo de tamaño de partículas se utilizó el software IMAGEJ, además se realizó el análisis EDX para confirmar la presencia de los elementos C, O, Ce y Zr en el catalizador. Los gráficos obtenidos se muestran en la Figura 19.

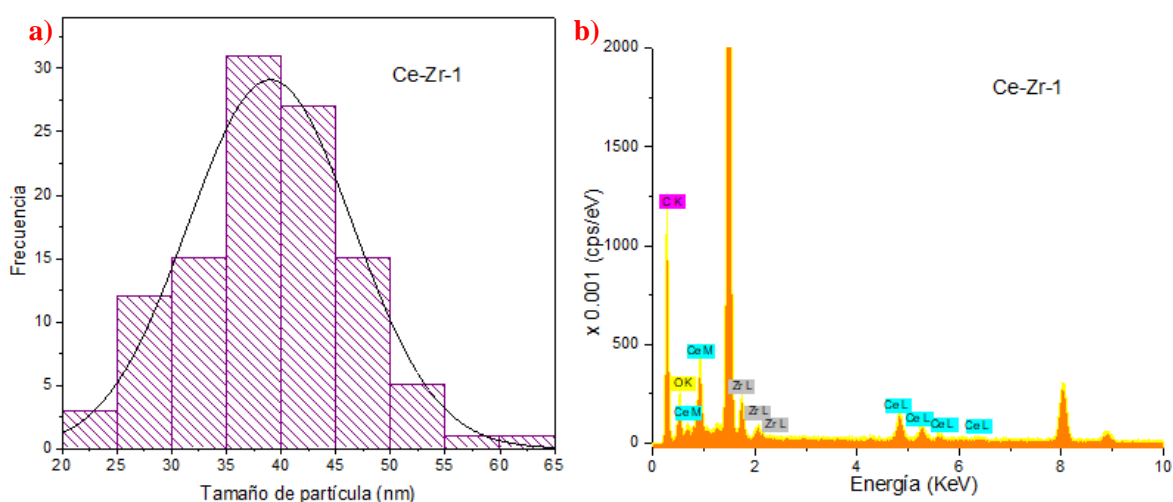


Figura 19. Catalizador Ce-Zr-1, a) distribución de tamaño de partículas, b) Espectro EDX.

La distribución de tamaño de partículas indican que éstas se encuentran en el intervalo de 20 a 65 nm de diámetro, estando la mayoría entre 35 y 45 nm. Estos tamaños de partículas son similares a los encontrados para el catalizador Ce-Ni-2. En el espectro EDX se aprecian picos correspondientes al C, O, Ce y Zr por lo que se confirma la presencia de estos elementos en el catalizador.

Con el análisis EDX se obtuvieron datos semicuantitativos de composición elemental para el catalizador Ce-Zr-1 (Tabla 8).

Tabla 8. Análisis elemental semicuantitativo del catalizador Ce-Zr-1

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	60.22	72.2
O K	29.66	26.7
Zr L	1.18	0.19
Ce L	8.94	0.92

El análisis EDX fue tomado en la zona marcada con un recuadro rojo en la Figura 18 b), posiblemente se trate de una zona rica en ZrO_2 ya que el análisis de ICP para este catalizador reveló un contenido de 0.08% en peso de Zr. Estos resultados pueden deberse a que la dispersión del ZrO_2 no sea homogénea.

Continuando con la comparación de la morfología de los catalizadores, se tomaron micrografías para el catalizador Ce-Zr-2. En la Figura 20 se muestran las imágenes obtenidas a 20000x mediante los detectores de electrones secundarios y retrodispersados.

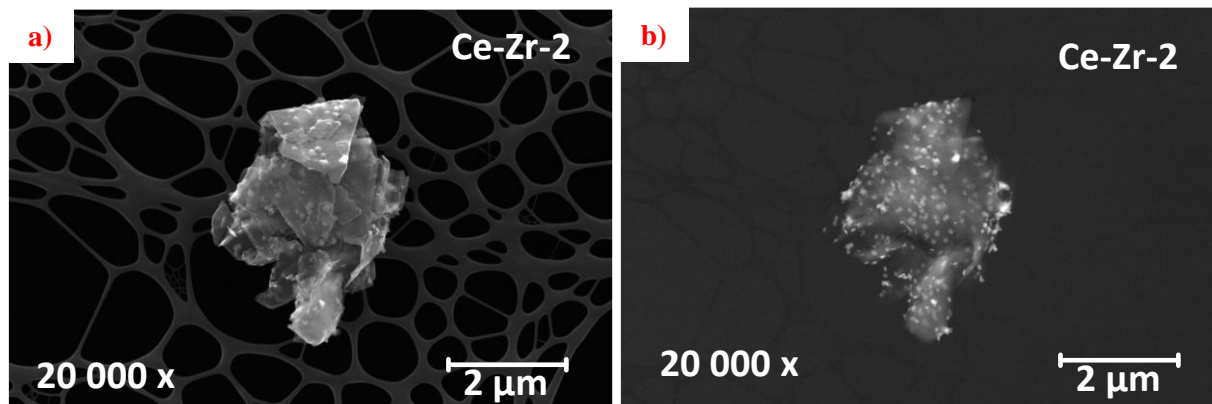


Figura 20. Micrografías del catalizador Ce-Zr-2, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados.

En la Figura 20 se muestran láminas de grafeno apiladas, esta morfología es similar a la observada en las micrografías del catalizador Ce-Ni-3. Es posible que el apilamiento de las láminas sea causado por la preparación de las muestras o sea propio de la estructura del soporte. Esto se podría explicar con el grado de desorden del grafeno calculado mediante espectroscopía Raman. En la imagen tomada por

el detector de electrones secundarios se observa una dispersión homogénea de las partículas en la superficie del grafeno.

A continuación se muestran ampliaciones a 50000x y 100000x para el catalizador Ce-Zr-3, así como la distribución de tamaño de partícula (software IMAGEJ) y el espectro EDX correspondiente (Figura 21).

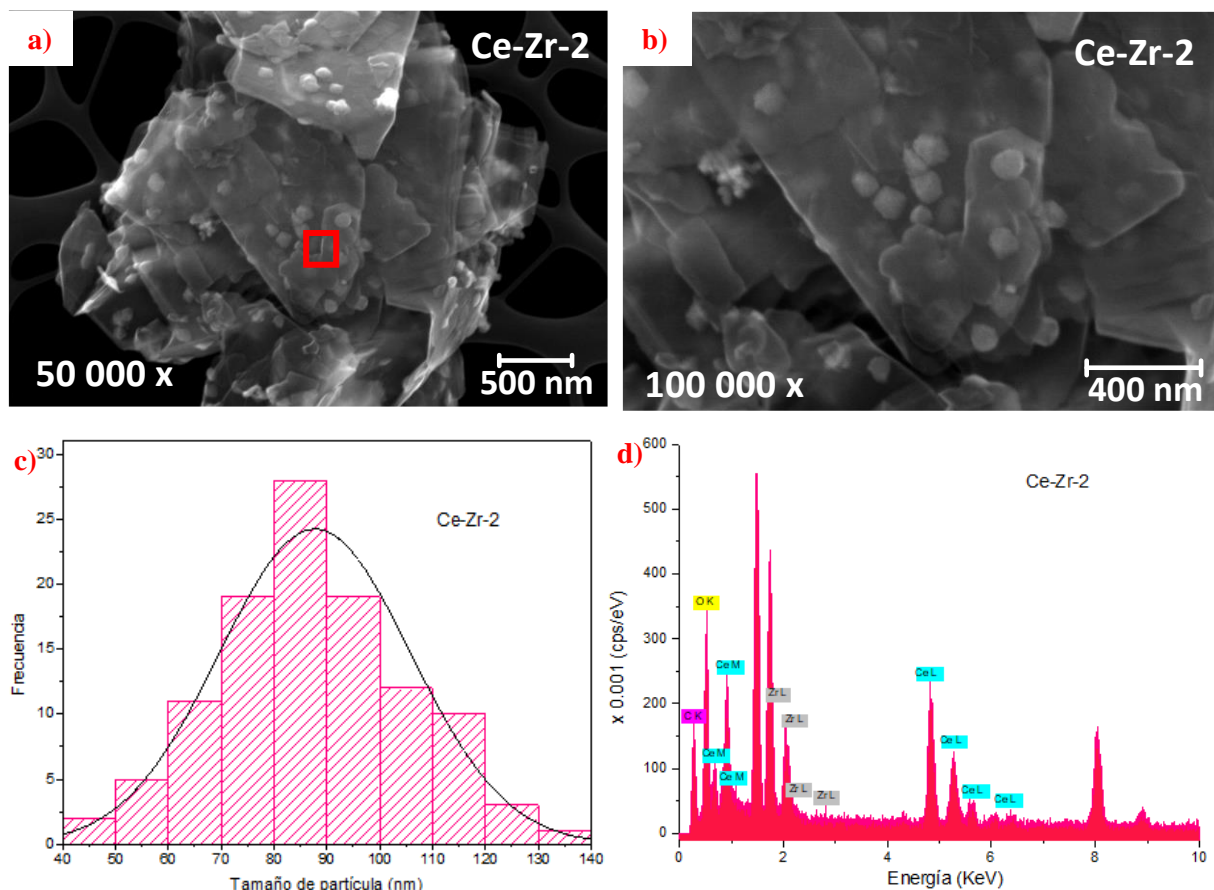


Figura 21. Micrografías del catalizador Ce-Zr-2, a) 50000x, b) 100000x, c) distribución de tamaño de partícula, d) espectro EDX.

Las partículas que se observan en las Figuras 21 a) y b) tienen tamaños y formas similares a las de los catalizadores presentados anteriormente, se distinguen pocas partículas en la superficie del grafeno, por lo que la mayoría de éstas se encuentran entre las capas. La distribución de tamaño de partícula indica que se encuentran en el intervalo de 40 a 140 nm de diámetro, estando las más grandes en la superficie

de la lámina superior. El espectro EDX fue tomado en la zona marcada con recuadro rojo en la Figura 21 a) y se aprecian en él picos correspondientes al carbono, oxígeno, cerio y zirconio. Se obtuvieron datos de análisis elemental semicuantitativo, mismos que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Análisis semicuantitativo del catalizador Ce-Zr-2

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	57.86	70.03
O K	31.72	28.82
Zr L	1.32	0.21
Ce L	9.11	0.94

El análisis elemental confirma la presencia de los elementos en el catalizador, de acuerdo con el análisis mediante ICP, el contenido de Zr en el catalizador es de 0.17% en peso, por lo que la zona analizada es rica en Zr. Del mismo modo que con el catalizador anterior, se deduce que la dispersión de Zr no fue del todo homogénea.

Para el catalizador Ce-Zr-3 se obtuvieron las siguientes micrografías a 20000x (Figura 22).

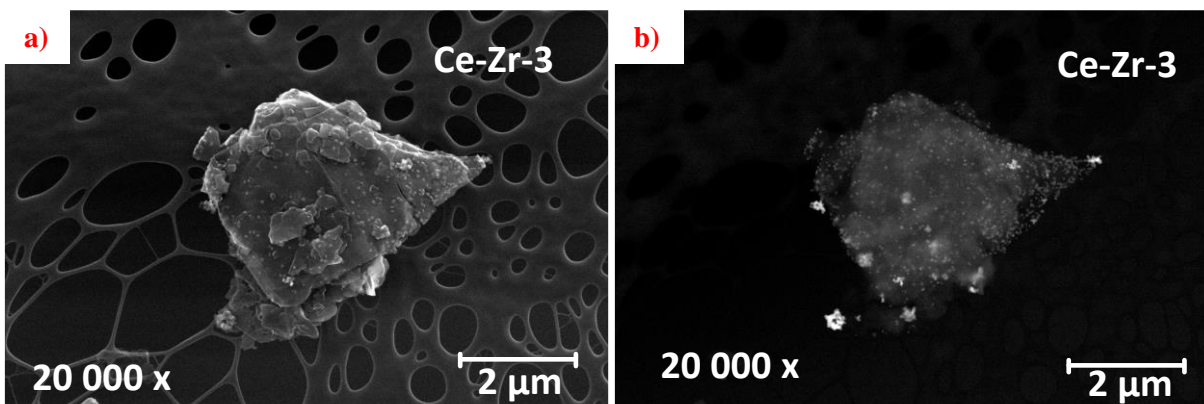


Figura 22. Micrografías del catalizador Ce-Zr-3 a 20000x, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados.

Se observa un conjunto de láminas de grafeno, es posible apreciar una lámina de aproximadamente 5 µm de longitud con varias más pequeñas apiladas sobre ella.

En general se aprecia poca presencia de aglomerados (Figura 18 b)). Para analizar de mejor manera la morfología de las partículas de la mezcla ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) en el catalizador, se realizaron aumentos a 50000 y 100000x, mismos que se muestran en la Figura 23. Además se realizó la distribución de tamaño de partículas con el software IMAGEJ y se presenta el espectro EDX correspondiente.

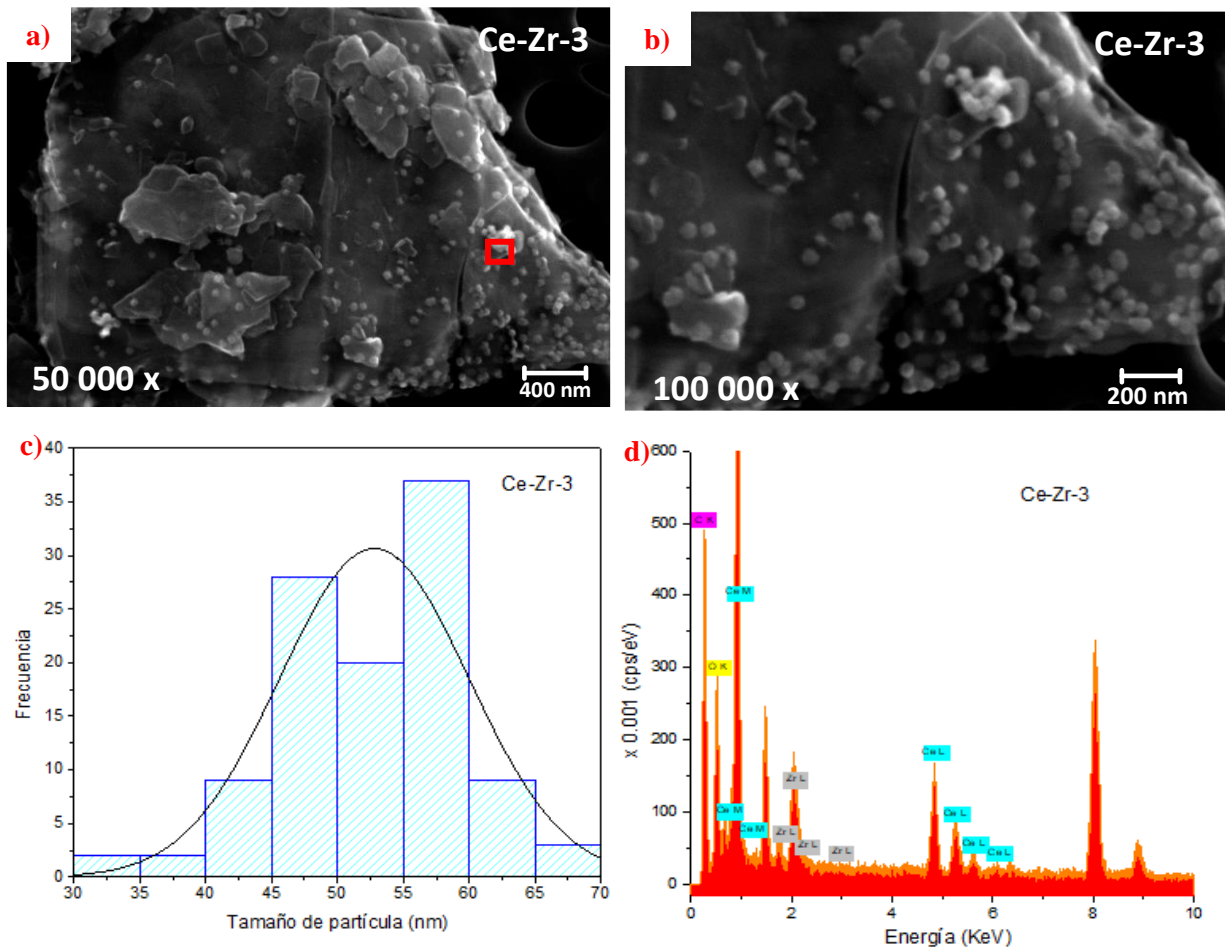


Figura 23. Micrografías del catalizador Ce-Zr-3, a) 50000x, b) 100000x, c) Distribución de tamaño de partículas, d) espectro EDX.

Las partículas presentes en el catalizador presentan formas similares a un cubo, como se mencionó anteriormente, esta morfología concuerda con la estructura cristalina del óxido de cerio. Hay presencia de partículas en la mayoría de la superficie del grafeno, la distribución de tamaño de partícula indica que se encuentran en el intervalo de 30 a 70 nm de diámetro, ubicándose la mayoría entre

45 y 60 nm de diámetro. El análisis EDX se realizó en la zona marcada con el recuadro rojo en la Figura 19 a), en el espectro se encuentran picos correspondientes al C, O, Ce y Zr. El análisis EDX proporcionó datos de composición elemental semicuantitativa, mismos que se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Análisis elemental semicuantitativo del catalizador Ce-Zr-3

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	47.83	61.26
O K	38.43	36.95
Zr L	4.66	0.79
Ce L	9.08	1

Los datos obtenidos mediante EDX confirman la presencia de los elementos que componen el catalizador, como ocurrió con los catalizadores anteriores, el contenido de Zr es mayor en esa zona con respecto al obtenido en el análisis de ICP, por lo que se deduce que existen zonas en el catalizador que son ricas en ZrO_2 . En general, el contenido de Zr aumentó en cada catalizador, concordando con los contenidos teóricos del mismo.

Por último se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido el catalizador Zr-Ce-Ni, las micrografías obtenidas a 20000x se muestran en la Figura 24.

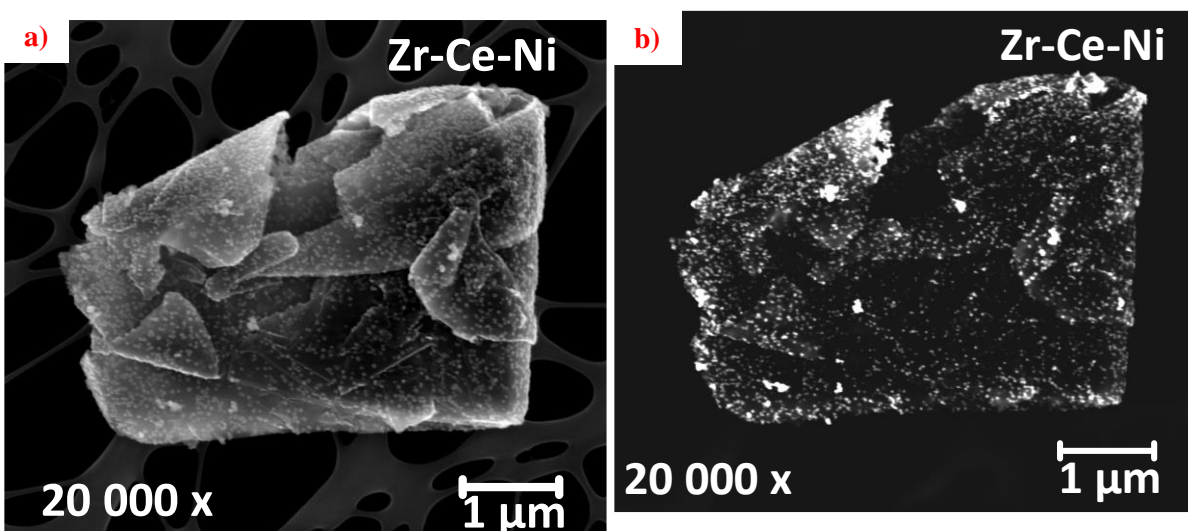


Figura 24. Micrografías a 20000x del catalizador Zr-Ce-Ni, a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados.

En la Figura 24 se observa un conjunto de láminas de grafeno que están apiladas sobre la de mayor tamaño, hay una gran cantidad de partículas en la superficie del grafeno, y por medio de la imagen obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados, se aprecia que hay muy buena dispersión de partículas con pocas (y muy pequeñas) aglomeraciones. Se tomaron acercamientos de la muestra a 50000 y 100000x para una mejor apreciación del tamaño y forma de las partículas, también se calculó la distribución de tamaño de partícula y se realizó el análisis EDX correspondiente (Figura 25).

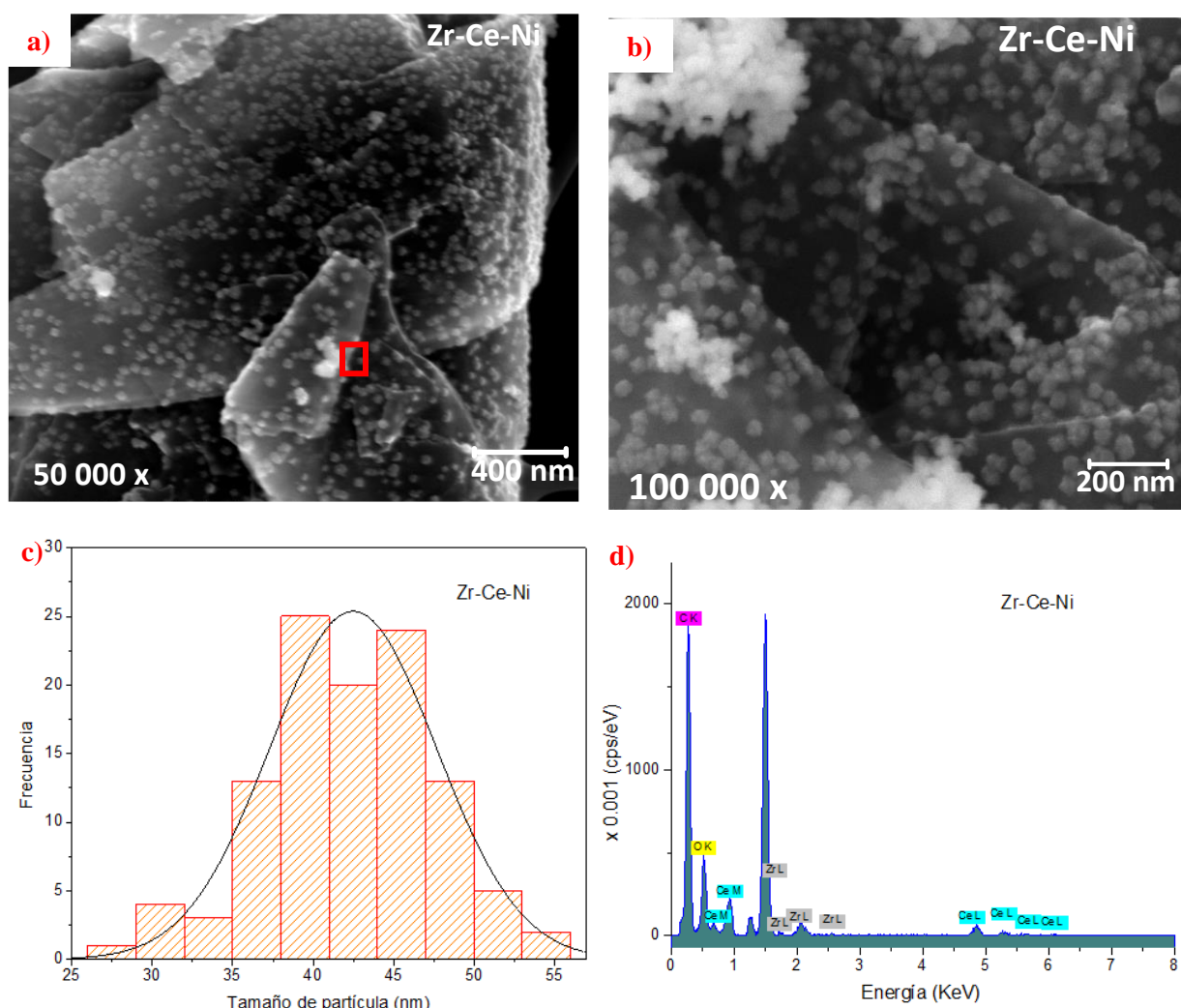


Figura 25. Micrografías del catalizador Zr-Ce-Ni, a) 50000x, b) 100000x, c) distribución de tamaño de partículas, d) espectro EDX.

Las partículas del catalizador Zr-Ce-Ni tienen forma que coincide con la forma de todos los catalizadores y tamaño uniforme, se confirma que están bien dispersas en todo el soporte, lo que es benéfico para el catalizador, ya que estas partículas funcionarán como sitios activos. La distribución de tamaño se encuentra en el intervalo de 27 a 56 nm de diámetro, siendo este el más pequeño en comparación con los catalizadores presentados anteriormente. El espectro EDX fue tomado en la zona con recuadro rojo en la Figura 25 a), en él se observan picos correspondientes al C, O, Ce y Zr. Como ocurrió con el catalizador Ce-Ni-1, no se encontraron picos correspondientes al Ni, por lo que se recurrió a montar una muestra sólida de catalizador sobre cinta de carbono para obtener análisis de EDX con fines cualitativos con la finalidad de comprobar la presencia del níquel en el catalizador.

Se obtuvo una micrografía a 10000x del catalizador Zr-Ce-Ni montado en cinta de carbono y en ella se marcaron zonas para realizar en éstas análisis de EDX (Figura 26).

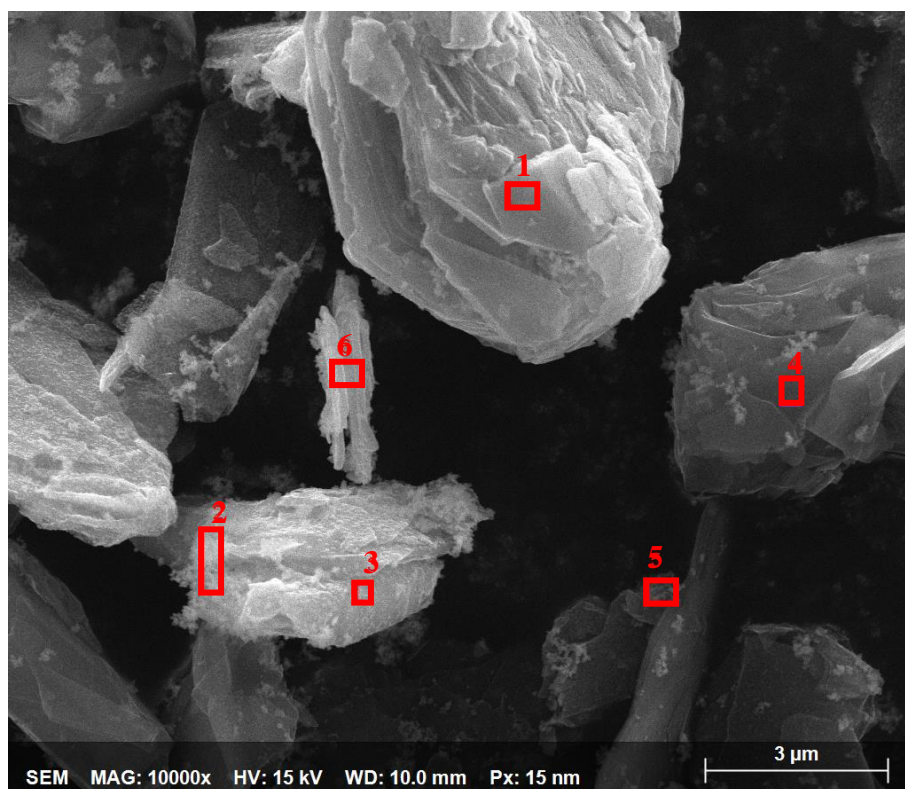


Figura 26. Micrografías del catalizador Zr-Ce-Ni (muestra sólida).

Como se observa en la Figura 26, se eligieron seis zonas de la muestra en las que se tomaron análisis EDX, a continuación, en la Figura 27 se muestran los espectros obtenidos con presencia de todos los elementos incluidos en el catalizador (C, O, Ce, Zr y Ni).

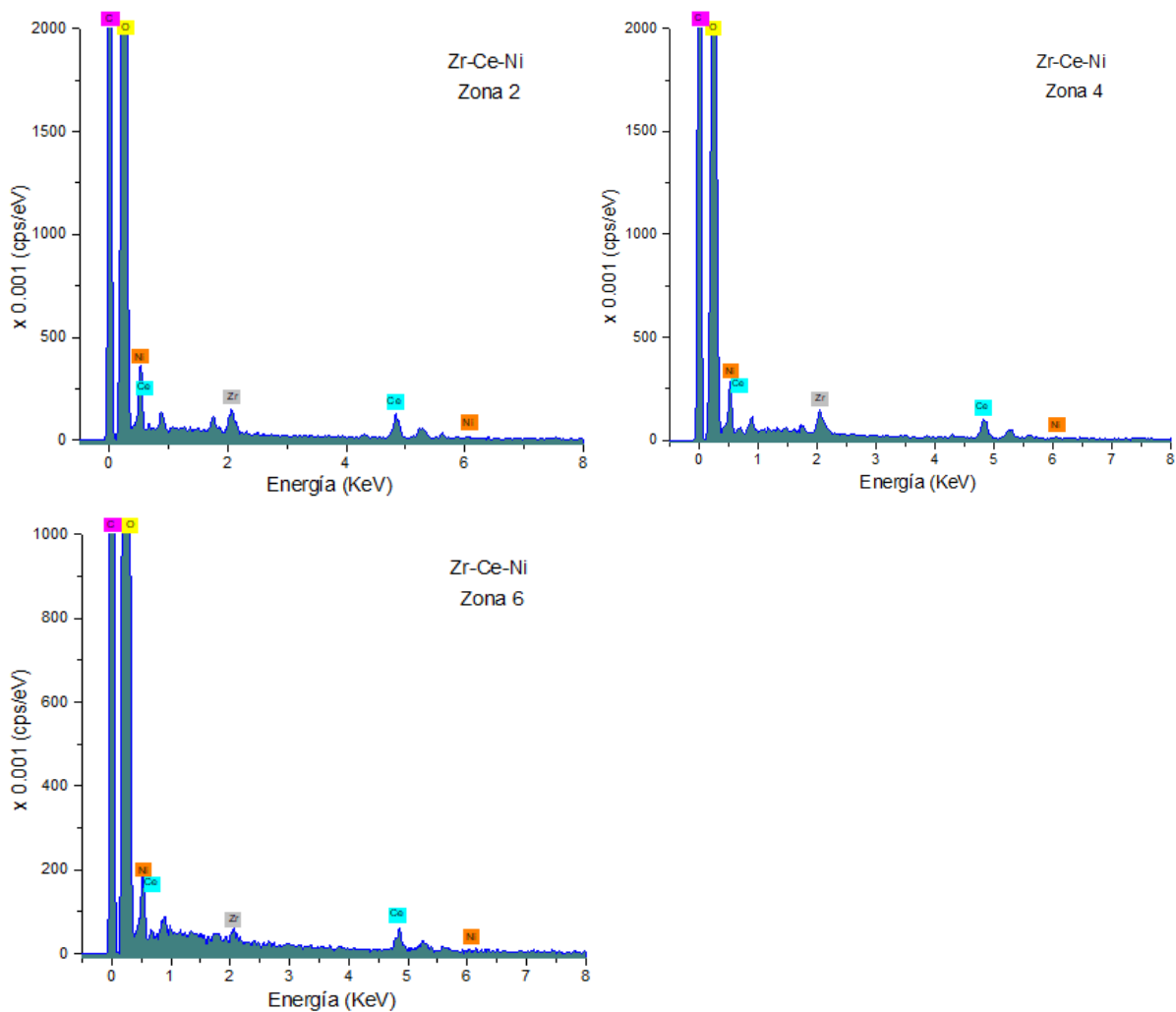


Figura 27. Espectros EDX del catalizador Zr-Ce-Ni.

De acuerdo con los espectros obtenidos, en las zonas 2, 4 y 6 de la Figura 27 hay presencia de todos los elementos que componen el catalizador, por lo que se concluye que los elementos están dispersos en el catalizador.

En general, las partículas de los óxidos de Ce, Zr y Ni están presentes en los catalizadores, la forma y dispersión de éstas es similar.

El método de síntesis utilizado es el indicado para la correcta dispersión de las partículas de óxido de cerio, sin embargo el proceso para la adición de los óxidos modificantes, aun puede ser mejorado.

4.3. Propiedades estructurales

4.3.1. Difracción de Rayos X

Se obtuvieron difractogramas para todos los catalizadores, así como para el grafeno. Estos fueron comparados con las cartas cristalográficas de la base de datos Crystallographic Open Data Base.

El difractograma correspondiente al grafeno (GNp) presenta buen ajuste con el carbono de estructura grafitica (Grafito, C, 9000046). El grafeno está presente en todos los catalizadores, por lo que se comparó este difractograma con los de los catalizadores Ce-GNp y Ce-Ni (Figura 28). Para los catalizadores aparecen picos correspondientes al CeO_2 , mismos que se ajustan con los de la carta cristalográfica correspondiente a la fase cúbica del CeO_2 de tipo fluorita (cerianita, CeO_2 , 9009008). Los picos de grafeno y CeO_2 permanecen en todos los catalizadores, y no se aprecian picos correspondientes al NiO , esto podría deberse a que el óxido de níquel está inmerso en la estructura del CeO_2 o se encuentra muy disperso en toda la superficie del grafeno. No obstante, se nota que a medida de que se incrementó el contenido del NiO , algunos de los picos correspondientes a la estructura del CeO_2 exhiben menor intensidad, como es el caso del pico que aparece alrededor de los 56° en 2θ , y además a medida que se incrementó la cantidad de NiO , alrededor de 53° en 2θ , aparece un pequeño pico que se podría asociar justamente al Níquel.

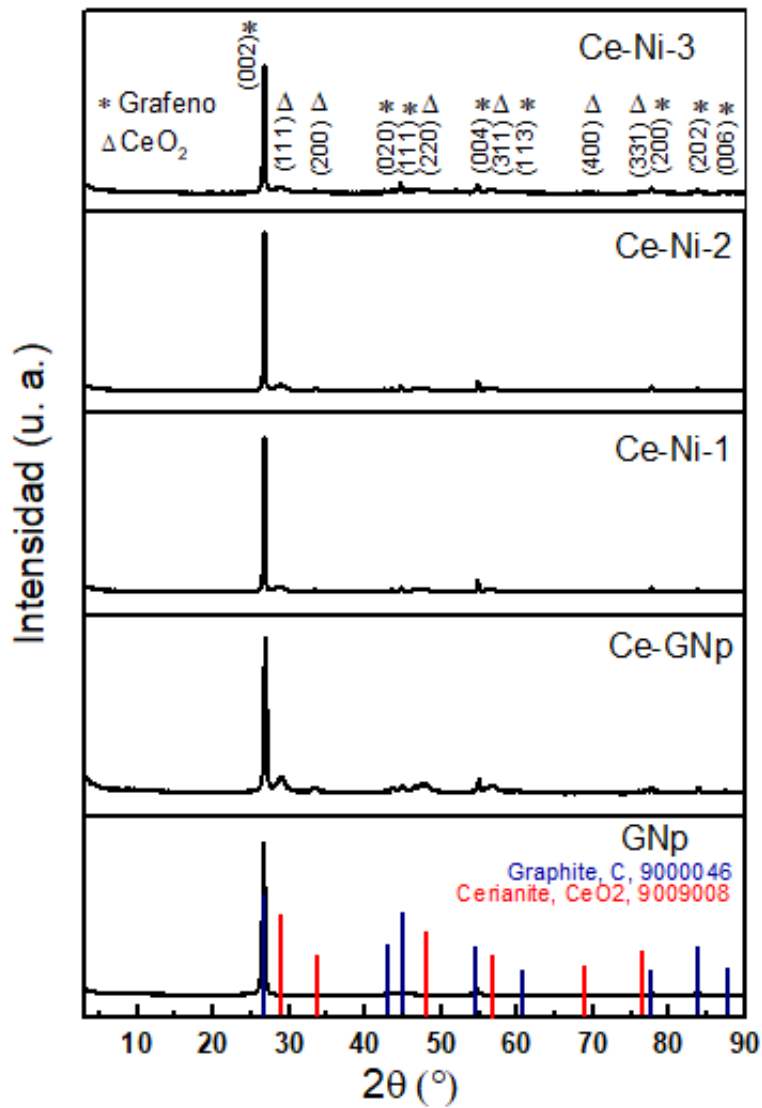


Figura 28. Comparación de difractogramas de GNP, Ce-GNP y de los catalizadores de la serie Ce-Ni.

Se calculó el tamaño de cristal promedio para cada muestra mediante la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 1) y la cuantificación de fases utilizando el software PDXL.

$$\beta = K\lambda / (B \cos\theta) \quad \text{Ec. 1}$$

donde K es el factor de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm), B es el ancho del pico a la altura media de éste (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg [81].

Para la cuantificación de fases se utilizó el método RIR que se basa en coeficientes de intensidad de referencia (valores RIR [reference intensity ratios]) y en factores de escala determinados de las fases. Los resultados solo son "semicuantitativos", a menos que los valores RIR se determinen para la mezcla específica bajo investigación [82]. Los datos obtenidos se enlistan en la Tabla 11.

Tabla 11. Cuantificación de fases y tamaño promedio de cristal del grafeno y los catalizadores Ce-GNp y Ce-Ni

Muestra	grafeno (% peso)	CeO ₂ (% peso)	Tamaño CeO ₂ (nm)	Tamaño grafeno (nm)
GNp	100	--	--	18.7
Ce-GNp	95.5	4.5	5.7	21.7
Ce-Ni-1	96.4	3.6	5.0	6.0
Ce-Ni-2	95.5	4.5	5.8	36
Ce-Ni-3	96.4	3.6	5.3	45.4

El tamaño promedio de cristalito para el CeO₂ se mantiene entre 5 y 5.8 nm en todas las muestras, mientras que en el caso del grafeno se observan variaciones mayores en el tamaño, esto es debido a la estructura del grafeno que se encuentra como nanoplaquetas (láminas). En el caso de la cuantificación de fase, estos datos coinciden con los valores teóricos utilizados para la síntesis (aproximadamente 5% en peso de CeO₂).

De la misma manera, se compararon los difractogramas del soporte, el catalizador Ce-GNp y de los catalizadores Ce-Zr. En estos catalizadores se mantiene la presencia de picos correspondientes al grafeno y al CeO₂ y aparecen picos correspondientes al ZrO₂ con estructura cúbica (Zr O2, O2 Zr1, 1521753) en los difractogramas correspondientes a los catalizadores, mismos que aumentan su intensidad conforme aumenta la composición de ZrO₂. Cabe mencionar que a temperatura ambiente la estructura cristalina estable de la zirconia es tetragonal,

por lo que es probable que exista interacción $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ que favorezca la estructura cúbica.

En la Figura 29 se muestra la comparación de los difractogramas antes mencionados, y se puede observar el aumento de intensidad en los picos del ZrO_2 conforme aumentó el contenido del mismo.

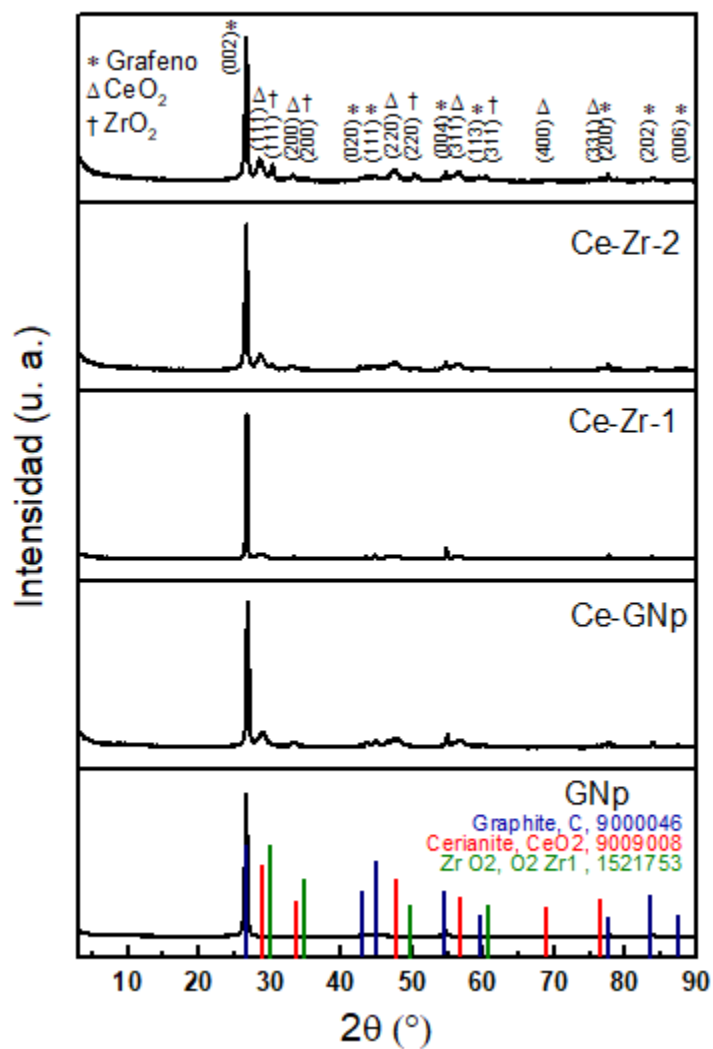


Figura 29. Comparación de difractogramas de GNp, Ce-GNp y de los catalizadores de la serie Ce-Zr.

También se calcularon el tamaño promedio de cristal y la cuantificación para cada una de las fases presentes. Los datos obtenidos se enlistan en la Tabla 12.

Tabla 12. Cuantificación de fases y tamaño promedio de cristal de los catalizadores Ce-GNp, Ce-Zr y Zr-Ce-Ni.

<i>Muestra</i>	<i>Grafeno (% peso)</i>	<i>CeO₂ (% peso)</i>	<i>ZrO₂ (% peso)</i>	<i>Tamaño grafeno (nm)</i>	<i>Tamaño CeO₂ (nm)</i>	<i>Tamaño ZrO₂ (nm)</i>
<i>Ce-Zr-1</i>	94	5.7	0.3	30.4	6.3	--
<i>Ce-Zr-2</i>	93.5	5.4	1.1	34.0	6.3	17.1
<i>Ce-Zr-3</i>	92.2	5.2	2.6	25.7	8.3	12.4
<i>Zr-Ce-Ni</i>	94.6	3.4	2	56.5	19.7	19.7

Para estas muestras, el contenido de CeO₂ se mantiene alrededor de 5% en peso, y en este caso si se detecta la presencia de óxido de zirconio con un tamaño promedio de cristal de entre 17.1 nm y 19.2 nm. Sin embargo, para el catalizador con contenido de 10% en mol de ZrO₂ no se pudo calcular el tamaño de cristal, ya que, al estar en muy poca cantidad, los picos significativos del ZrO₂ no se encontraban bien definidos, además existe variación en cuanto al tamaño promedio de cristalito del CeO₂ debido a que estas partículas son semiesféricas, por lo que su tamaño no es uniforme para todos los planos.

Por último se identificaron las fases presentes en el catalizador Zr-Ce-Ni, mismas que coinciden con las de las cartas cristalográficas de carbono grafitico, cerianita y ZrO₂ con estructura cúbica. De la misma manera que para los catalizadores Ce-Ni, no aparecen picos de NiO en el difractograma, lo que indica que el NiO pudiera estar dentro de la estructura del CeO₂, ya que el níquel si aparece en los resultados de ICP.

En la Figura 30 se presenta el difractograma del catalizador Zr-Ce-Ni.

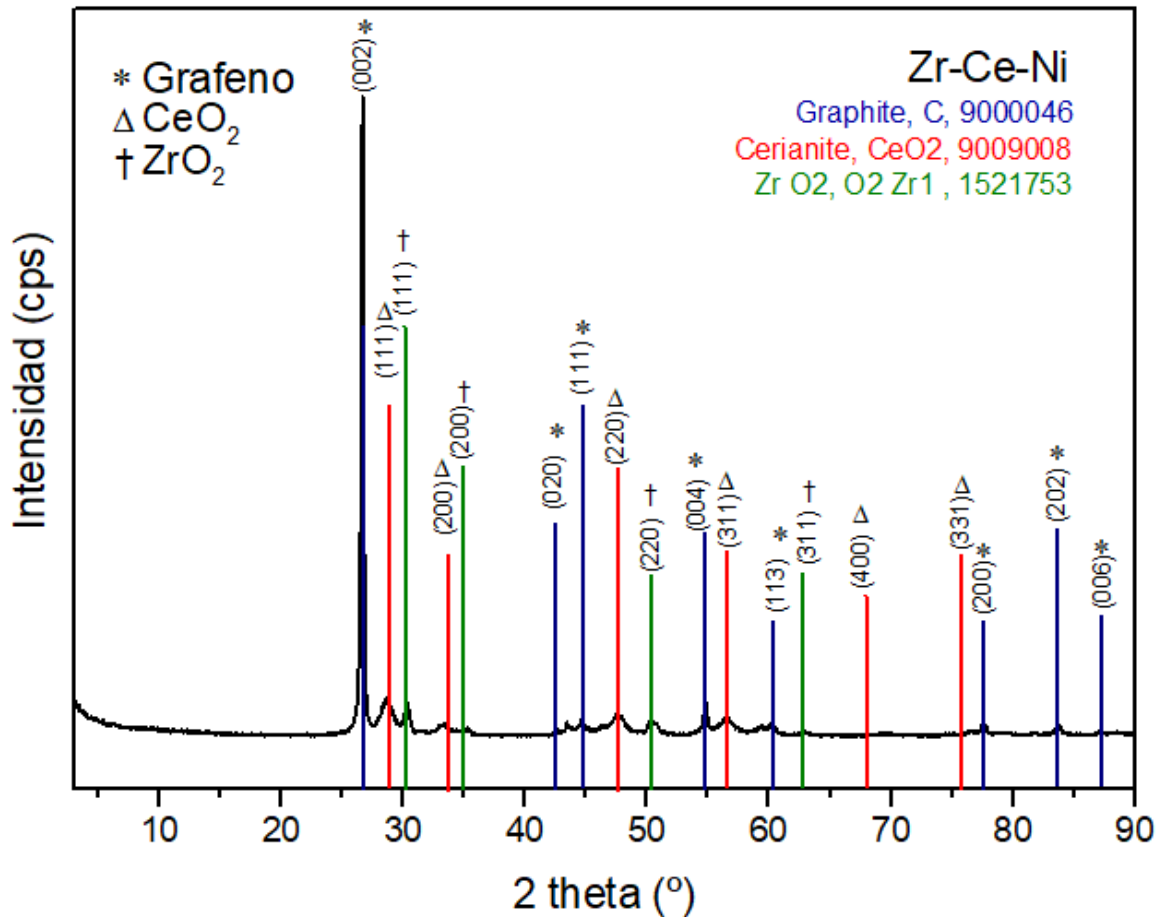


Figura 30. Difractograma del catalizador Zr-Ce-Ni.

4.3.2. Espectroscopía Raman

Todos los materiales estudiados en esta tesis fueron caracterizados por Espectroscopía Raman con la finalidad de estudiar el efecto de la deposición de óxidos metálicos en la estructura del grafeno. La Figura 31 muestra una comparación entre los espectros Raman obtenidos para los catalizadores modificados con ZrO_2 , el catalizador Ce-GNp y el soporte comercial (GNp).

En los espectros Raman obtenidos se encuentran las bandas características para materiales de carbono (grafito y grafeno) reportadas en la literatura [83]: la banda D que se encuentra alrededor de 1350 cm^{-1} 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 ubicada alrededor de 1590cm^{-1} se origina a partir de las vibraciones tangenciales de los enlaces carbono-carbono. Las bandas 2D y G^* son sobretonos de las banda D y G respectivamente.

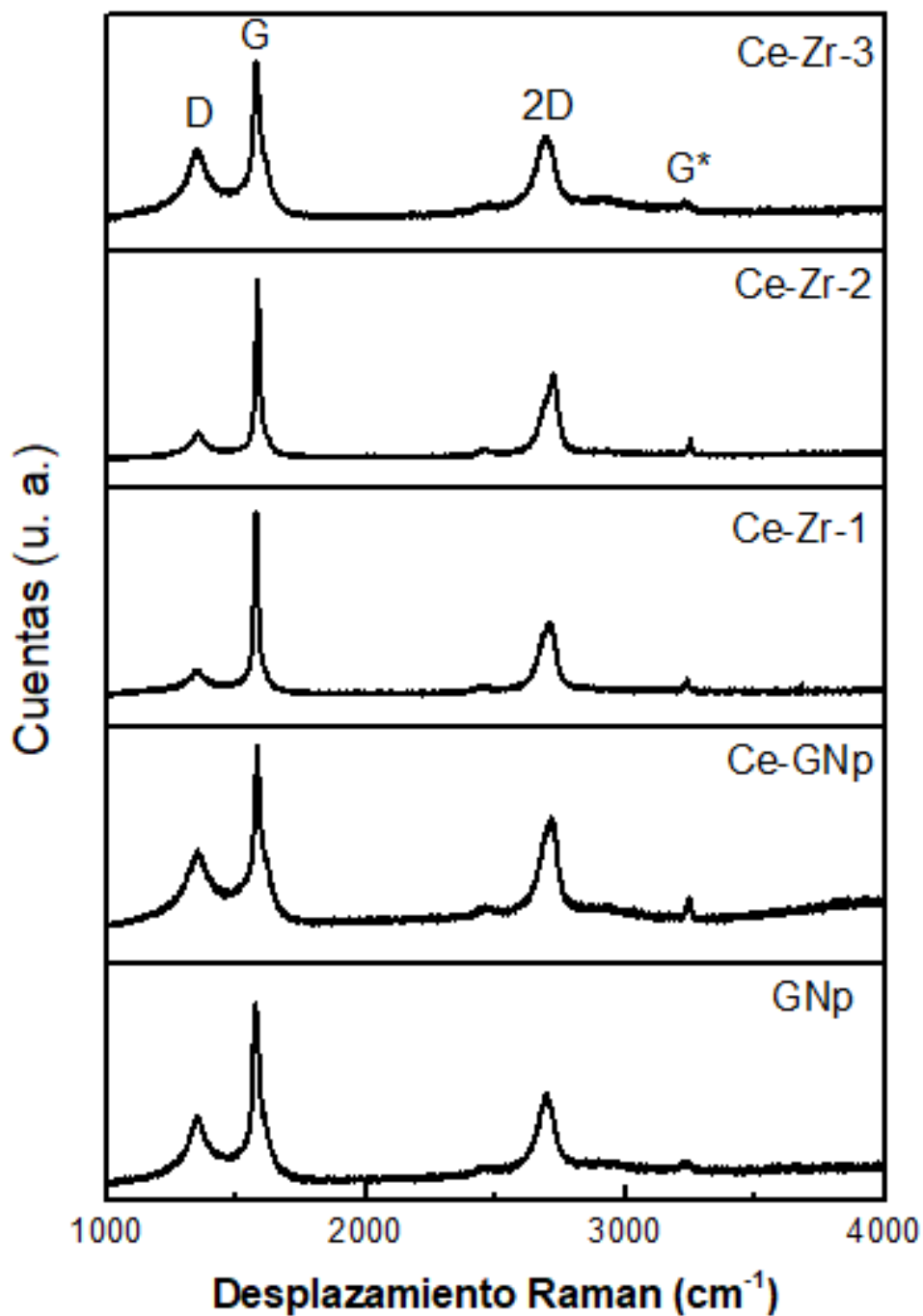


Figura 31. Espectros Raman de los catalizadores Ce-Zr, Ce-GNp y el soporte GNp.

En general se muestran espectros con línea base bien definida (sin presencia de fluorescencia). Al comparar los gráficos se observa un aumento de intensidad en la banda G* para el catalizador Ce-Zr-2. Sin embargo, hay disminución en el caso del catalizador con mayor contenido de ZrO₂, lo mismo ocurre en el caso de la banda G conforme aumenta el contenido de ZrO₂.

Para tener un mejor indicativo en cuanto al grado de desorden inducido en el soporte debido a la presencia de las nanopartículas de óxido de cerio y óxido de zirconio, se calcularon las relaciones entre las intensidades de las bandas D y G para cada espectro, los valores D/G se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Relación D/G asociada a los espectros Raman para cada muestra

<i>Muestra</i>	<i>(D/G)</i>
<i>GNp</i>	0.35
<i>Ce-GNp</i>	0.39
<i>Ce-Zr-1</i>	0.12
<i>Ce-Zr-2</i>	0.13
<i>Ce-Zr-3</i>	0.42

Con los datos de D/G obtenidos, se puede apreciar un ligero aumento en el desorden del soporte cuando se depositan únicamente nanopartículas de CeO₂, en cambio, cuando además de éstas, se depositan nanopartículas de ZrO₂, el desorden en la estructura del grafeno disminuye considerablemente (en el caso de los catalizadores Ce-Zr-1 y Ce-Zr-2), esto podría deberse a que las nanopartículas de ZrO₂ se introducen en la estructura del grafeno, disminuyendo así los defectos de la misma. Sin embargo, cuando el contenido de ZrO₂ es mayor (catalizador Ce-Zr-3), el grado de desorden en el grafeno aumenta, esto podría ser indicativo de la fuerte interacción entre el soporte y el Zr que origina cambios significativos en el ordenamiento de la estructura (como se observó en las micrografías para los catalizadores de la serie Ce-Zr).

También se analizaron mediante espectroscopía Raman los catalizadores que contienen óxido de níquel. Los espectros obtenidos se muestran a continuación en la Figura 32.

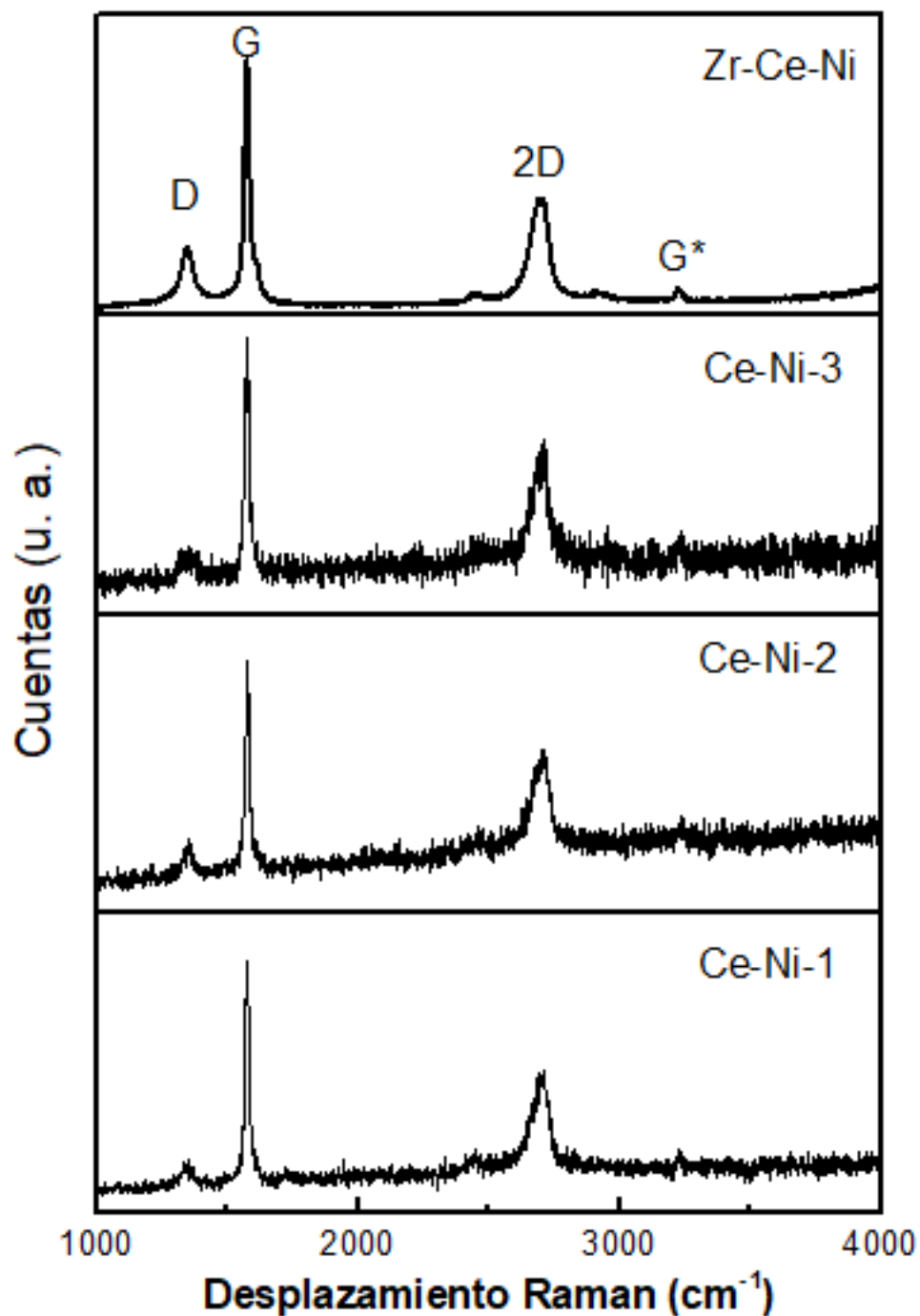


Figura 32. Espectros Raman de los catalizadores de la serie Ce-Ni.

En general los espectros de los catalizadores que contienen NiO muestran las mismas bandas características que se encontraron en los espectros del soporte y los catalizadores Ce-Zr. De la misma manera, se obtuvo la relación D/G para los espectros mostrados en la Figura 32. Dicha relación es un indicativo del grado de desorden del soporte y de la interacción entre éste y las partículas de óxido de cerio y óxido de níquel.

Las relaciones entre las intensidades de las bandas D y G se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Relación D/G para el catalizador Zr-Ce-Ni y los catalizadores de la serie Ce-Ni

<i>Muestra</i>	<i>(D/G)</i>
<i>Zr-Ce-Ni</i>	0.26
<i>Ce-Ni-1</i>	0.22
<i>Ce-Ni-2</i>	0.29
<i>Ce-Ni-3</i>	0.26

El grado de desorden presente en los catalizadores que contienen NiO es menor que el que presentan las muestras GNP, Ce-GNP y Ce-Zr-3 y no hay diferencias significativas entre sus valores (entre 0.2 y 0.29), lo que podría ser indicativo de que la presencia de las partículas de CeO₂ y NiO en la superficie del soporte favorece el ordenamiento del grafeno con respecto a su estado original (grafeno comercial) e incluso la presencia de NiO mejora al soporte, ya que los valores D/G son menores con respecto al catalizador que solo contiene CeO₂.

Es posible deducir mediante esta técnica que el níquel favorece el mejoramiento de la estructura superficial de los catalizadores y de acuerdo con los resultados obtenidos mediante ICP el níquel también favorece el depósito de CeO₂ en la superficie del grafeno. A pesar de que los valores D/G son ligeramente mayores que los de los catalizadores Ce-Zr-1 y Ce-Zr-2 se puede concluir que la presencia de NiO permite la estabilidad de los catalizadores, lo que podría traer grandes beneficios durante la evaluación catalítica.

4.3.3. Fisisorción de N₂

Se realizó el análisis de Fisisorción de N₂ para determinar el área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro, para cada una de las muestras.

La determinación del área superficial se llevó a cabo mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una capa única. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

De acuerdo con la clasificación dada por la IUPAC [84], existen seis isotermas de adsorción-desorción estándares para gases en sólidos como se muestra en la Figura 33.

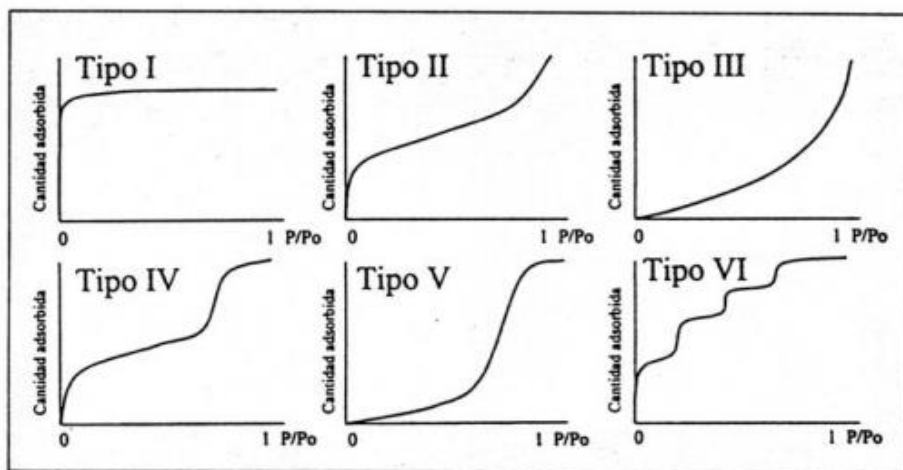


Figura 33. Tipos de isotermas de adsorción establecidos por la IUPAC.

- El tipo I, se asocia con sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas moleculares y ciertos tipos de óxidos). La cantidad limitante de adsorción es gobernada por el volumen accesible de microporos en lugar del área superficial interna.
- El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso. Este tipo de isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa.
- El tipo III, no es muy común pero hay un número de sistemas (por ejemplo nitrógeno en polietileno) que dan isotermas con curvatura gradual. Indica interacciones adsorbato-adsorbentes débiles.
- El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isotermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.
- Una isoterma tipo V no es común. Está relacionada a la isoterma tipo III en donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.
- Una isoterma tipo VI, donde la forma de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa.

De igual manera, los ciclos de histéresis en las curvas de absorción – desorción fueron clasificados por la IUPAC. La histéresis que aparece en el intervalo de multicapa de las isotermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Los tipos de histéresis son los siguientes:

- Tipos H1 y H2: características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H1 y no uniformes en el tipo H2. En el caso de los poros con forma de botella, la histéresis es atribuida usualmente a la diferencia de tamaño de la boca y el cuerpo del poro y en el caso de los cilindros se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción. En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección a una presión relativa de acuerdo a la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son por lo general de este tipo.
- Tipos H3 y H4: son características de los sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H4 y no uniformes en el tipo H3. En poros formados por platos paralelos el menisco es plano durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción, por lo tanto, la condensación se lleva a cabo a cualquier presión relativa. El carbón activado y las zeolitas presentan este tipo de histéresis.
- No histéresis: es el caso de los cilindros ciegos y en forma de cuña o cono. La presión relativa a la que cierra la gráfica de histéresis es siempre de 0.42 independientemente del adsorbente y de la distribución del tamaño de poro y está relacionada con las propiedades del adsorbato líquido.

En la Figura 34 se ilustran los tipos de histéresis.

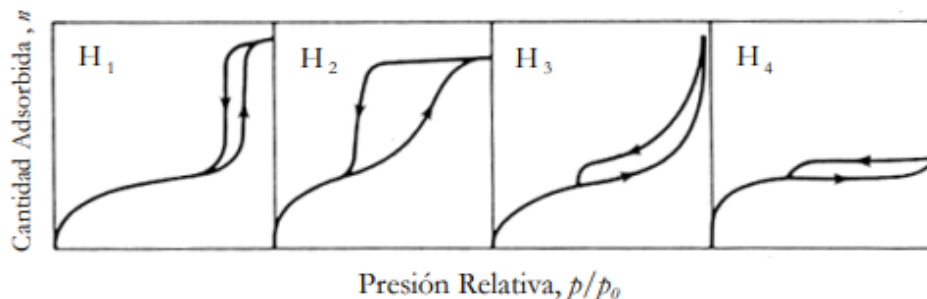


Figura 34. Tipos de histéresis

En la Tabla 15 se enlistan los resultados del análisis textural del soporte y los catalizadores, el análisis de poros se realizó por el método 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.

Tabla 15. Análisis textural del soporte y los catalizadores

<i>Muestra</i>	<i>Área total BET (m²/g)</i>	<i>Área de microporo (m²/g)</i>	<i>Área externa (m²/g)</i>	<i>Volumen de poro BJH (cm³/g)</i>	<i>Tamaño de poro (Å)</i>
<i>GNp</i>	20.7	2.1	18.6	0.1234	212.7
<i>Ce-GNp</i>	24.7	6.8	17.8	0.1098	285.9
<i>Ce-Ni-1</i>	14.7	8.4	6.3	0.0480	100.8
<i>Ce-Ni-2</i>	15.6	7.9	8.2	0.0472	273.1
<i>Ce-Ni-3</i>	22.6	5.9	16.9	0.0907	196.2
<i>Ce-Zr-1</i>	36.8	2.4	34.4	0.1525	158.5
<i>Ce-Zr-2</i>	33.6	5.7	27.8	0.1360	188.9
<i>Ce-Zr-3</i>	36.8	2.5	34.3	0.1740	186.4
<i>Zr-Ce-Ni</i>	23.1	5.7	17.7	0.1020	243.6

El área superficial de los catalizadores está impuesta por el grafeno, ya que es el soporte de la fase activa y se encuentra en mayor proporción que los óxidos metálicos. De acuerdo a la literatura [85] 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 o menor. En este caso, el área superficial de las muestras es baja, lo que indica que el soporte está compuesto de capas apiladas (estructura gráfica) de las nanoplaquetas que lo conforman.

De acuerdo a los datos de área superficial, es notoria una disminución en la misma con la presencia del NiO y su aumento con la presencia del ZrO₂, con respecto al área superficial del catalizador Ce-GNp, esto podría deberse a un taponamiento de poros en presencia del NiO debido al tamaño de las partículas del mismo (desconocido). En general, todos los catalizadores presentan mayor área externa que área de microporo y de acuerdo con el tamaño de poro, los sólidos podrían pertenecer al grupo de macroporosos.

A continuación se muestran las isoterms de adsorción-desorción para las muestras GNp y Ce-GNp (Figura 35).

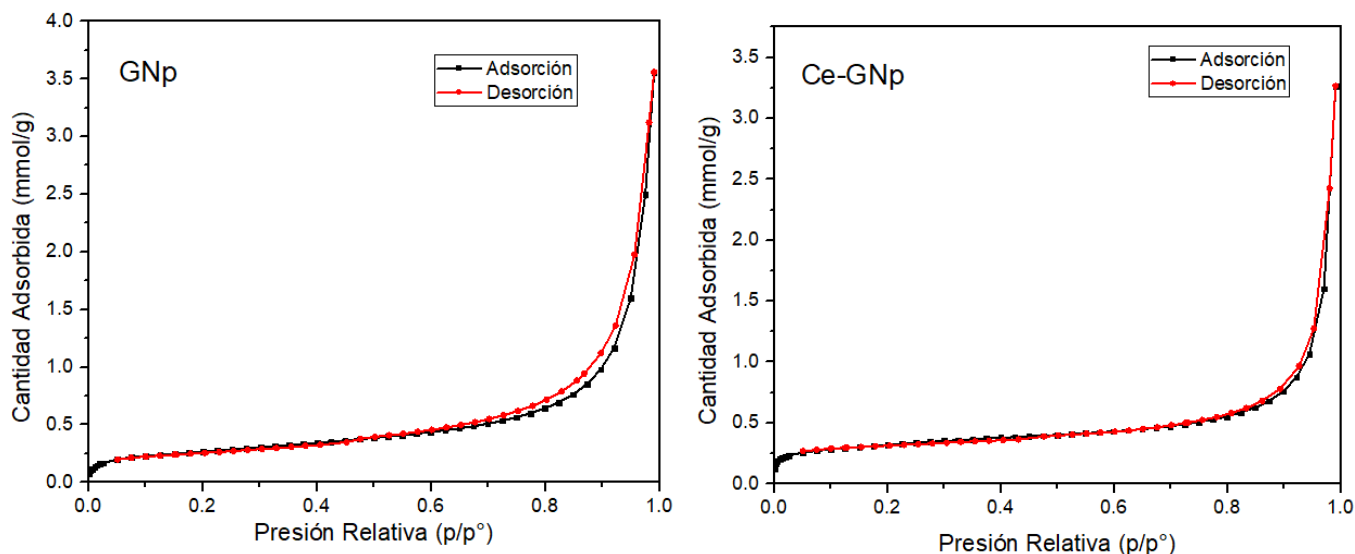


Figura 35. Isotherms de adsorción – desorción de las muestras GNp y Ce-GNp.

En las gráficas se observa que las isoterms son muy similares, esto se da debido a que el grafeno es la base de los materiales, y al estar en mayor proporción es el que dictamina su estructura. De acuerdo con la IUPAC, la curva de adsorción-desorción para estas muestras es de tipo II (característica de sólidos no porosos o macroporosos) y el ciclo de histéresis es del tipo H3 característicos de sólidos en forma de placas.

En la Figura 36 se muestran las curvas de adsorción – desorción obtenidas para los catalizadores que contienen NiO.

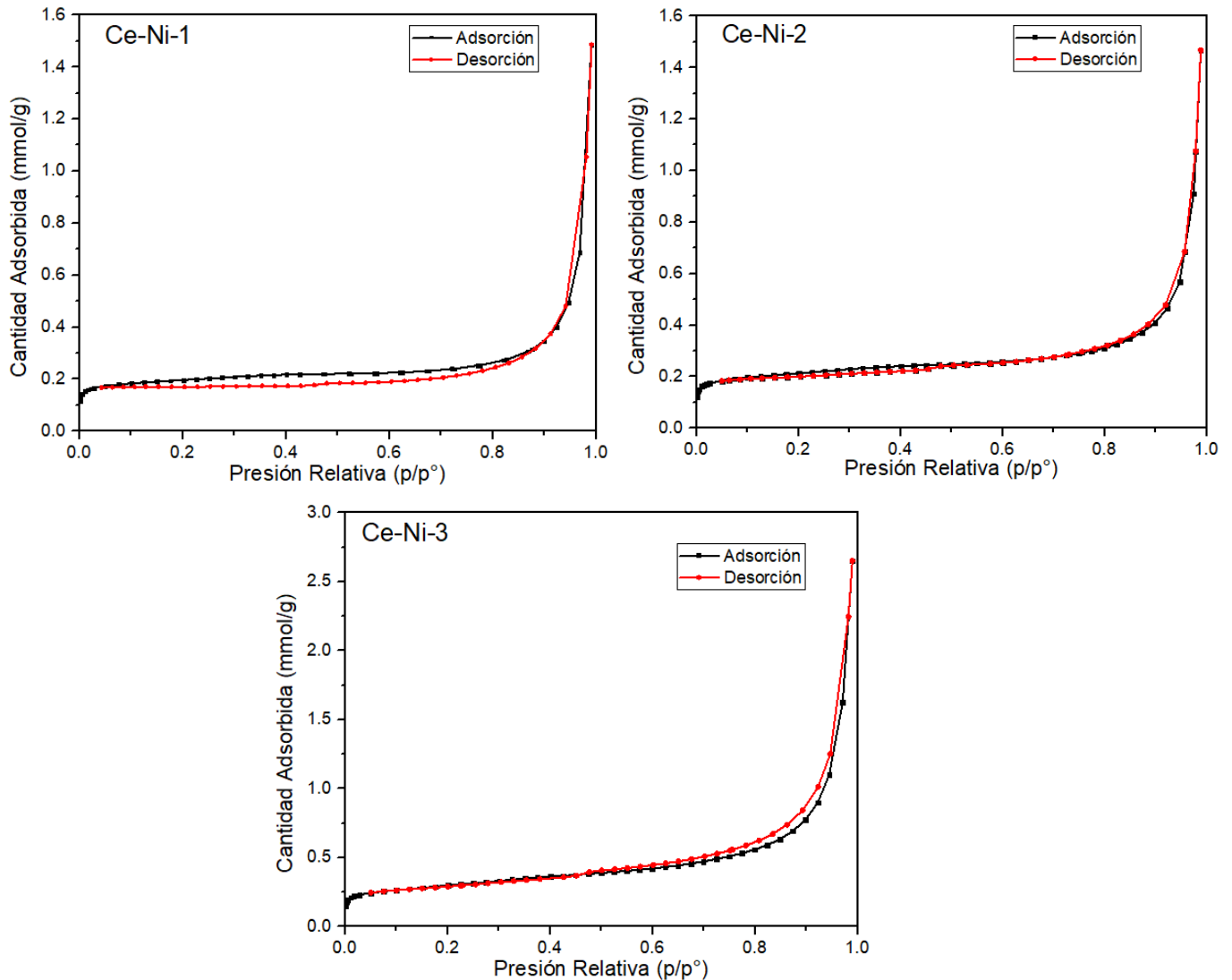


Figura 36. Isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores de la serie Ce-Ni.

Las isothermas obtenidas para los catalizadores que contienen NiO muestran un comportamiento similar al de las muestras GNP y Ce-GNP debido a que, como se mencionó anteriormente, el material en mayor proporción (soporte) es el grafeno. De la misma manera que las curvas presentadas anteriormente, estas entran en la clasificación de isoterma tipo II y ciclo de histéresis H3. No obstante, la cantidad adsorbida es menor en las muestras dopadas con NiO, lo cual podría ser indicativo de la reducción de área disponible, que se corrobora con los datos presentados en la Tabla 15.

Por último, en la Figura 37 se presentan las isothermas obtenidas para los catalizadores Ce-Zr-1, Ce-Zr-2, Ce-Zr-3 y Zr-Ce-Ni.

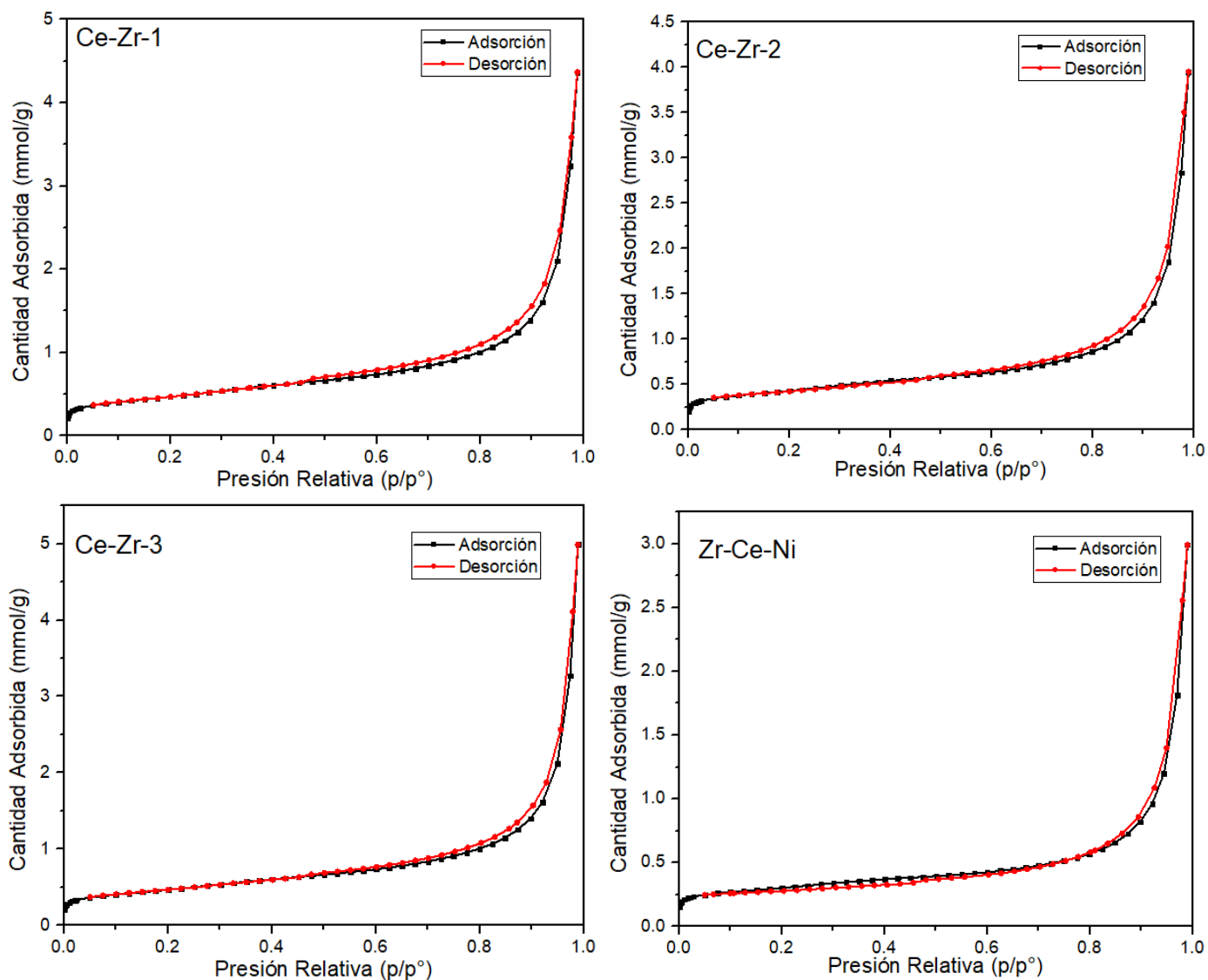


Figura 37. Isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores de la serie Ce-Zr y del catalizador Zr-Ce-Ni.

Se observa que para estas isothermas el comportamiento es similar a las anteriores (Tipo II e histéresis tipo H3) por lo que se confirma que el grafeno tiene un papel fundamental en las propiedades de textura de los catalizadores, aunque también hay un efecto importante del zirconio, ya que la cantidad adsorbida aumentó a medida que aumento el contenido de éste. De acuerdo a la tabla con los datos del

análisis de propiedades texturales, los materiales presentan cierto grado de microporosidad, lo que se ve reflejado en las isotermas, ya que no inician desde cero en el eje correspondiente a cantidad adsorbida.

4.3.4. Análisis Termogravimétrico

La finalidad de la caracterización mediante TGA fue principalmente conocer la estabilidad térmica de los catalizadores, para que la actividad catalítica sea adecuada a las temperaturas de reacción. El intervalo de análisis fue de 30 a 900° C con rampa de calentamiento de 10 °C/min, con flujos de 100 ml/min de aire y de N₂. Como resultado del análisis se obtuvieron datos de pérdida de peso (%), flujo de calor (mW) y derivada del peso (%/°C) respecto a la temperatura, mismos que se muestran en el termograma respectivo. Los intervalos de pérdida de peso fueron determinados con ayuda de la curva de la derivada del peso.

Se analizaron el CeO₂ sintetizado mediante microondas, el soporte comercial (grafeno) y los catalizadores. En la Tabla 16 se enlistan las pérdidas de peso durante el análisis para las muestras CeO₂ y GNp, mismas que se aprecian en los respectivos termogramas (Figura 38).

Tabla 16. Pérdidas de peso de las muestras CeO₂ y GNP durante el análisis termogravimétrico

CeO₂			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C - 150°C	4.00	30°C - 170°C	5.00
150°C - 600°C	9.00	170°C - 370°C	4.70
		370°C - 642°C	4.30
		642°C - 900°C	1.00
GNp			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30-500	4.00	40°C - 140°C	0.80
500 - 800	96.00	140°C - 280°C	0.30
		280°C - 495°C	0.40
		495°C - 900°C	8.00

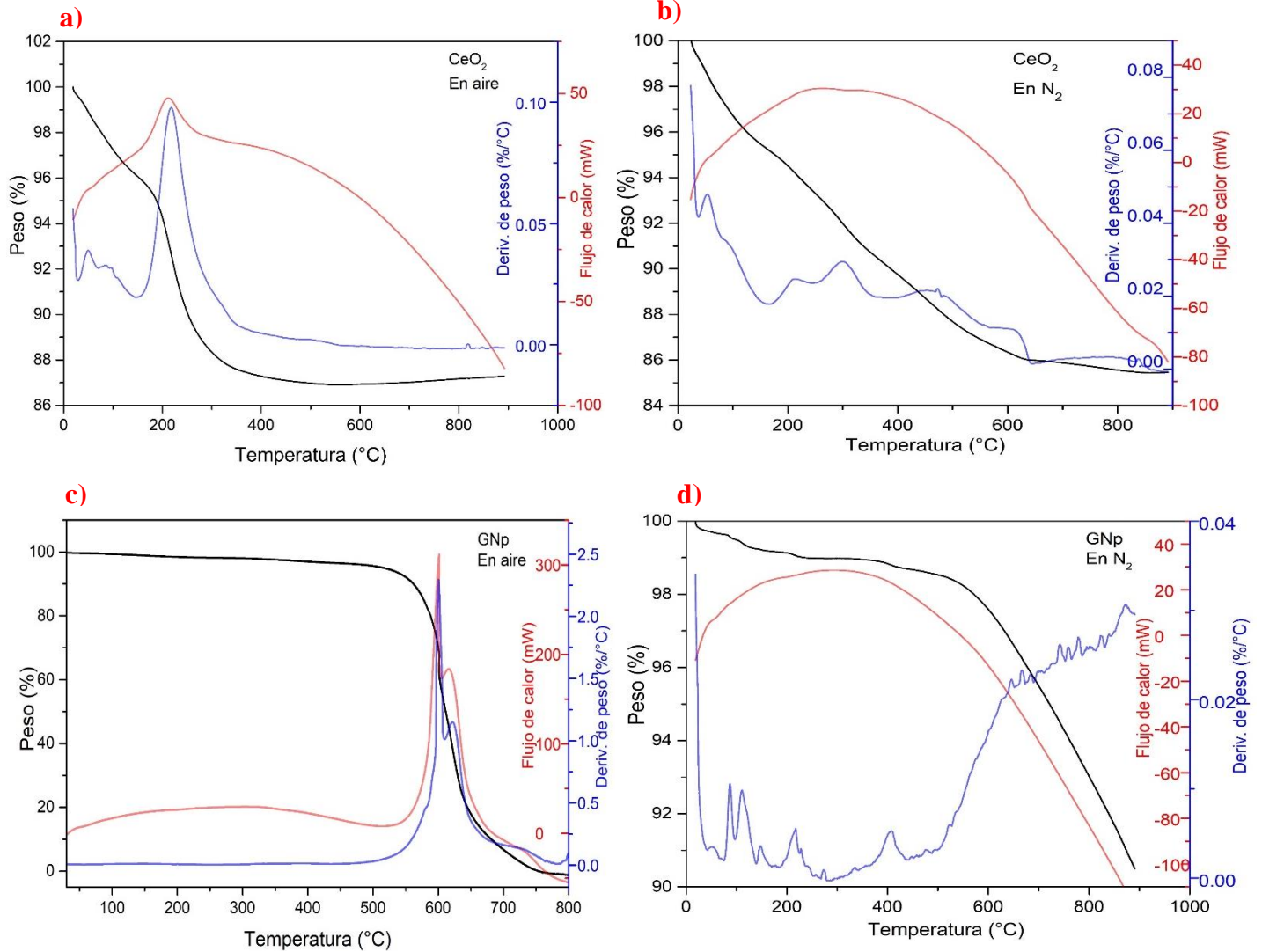


Figura 38. Termogramas de CeO₂ y GNp en atmósferas de aire y N₂, a) CeO₂ en aire, b) CeO₂ en N₂, c) GNp en aire, d) GNp en N₂.

Durante el análisis para CeO₂ en aire se registraron dos zonas de pérdida de peso, la primera (entre 30°C y 150°C) se atribuye a la presencia de humedad en la muestra, mientras que en la segunda zona (entre 150°C y 550°C) se registró 9% de pérdida con respecto al peso inicial del CeO₂, que puede ser atribuida a trazas de las sustancias que intervienen en la síntesis del CeO₂; por último, se aprecia un ligero aumento en el peso de la muestra en el intervalo de 600°C a 800°C que podría deberse a la oxidación del CeO₂ en Ce₂O₃. Por los datos obtenidos se puede decir que el óxido de cerio exhibe estabilidad térmica adecuada, se conserva el 87 % de

la muestra, hasta los 600 °C en atmósfera de aire. Durante el análisis de CeO₂ en atmósfera de N₂, el comportamiento fue similar, tuvo una pérdida de peso del 15 % a los 600 °C, misma que se atribuye también a la presencia de humedad y trazas de los componentes de la síntesis. Aunque dicha pérdida fue mucho más suavizada que en atmósfera oxidativa (aire).

En el análisis realizado a la muestra GNp, en aire, se observa una ligera pérdida de peso entre los 30°C y 500°C que se atribuye a la humedad de la muestra. Estos datos también indican que el soporte de los catalizadores es estable térmicamente hasta los 500°C, después de esta temperatura, la muestra se degradó en su totalidad. En atmósfera de N₂, la muestra perdió únicamente el 9.5 % de su peso (atribuible a humedad) por lo que se considera que el soporte comercial es estable en atmósfera no oxidativa.

Con la finalidad de evaluar el efecto de los óxidos modificantes (NiO y ZrO₂) en la estabilidad térmica de los catalizadores se llevó acabo el TGA en la muestra Ce-GNp. Los gráficos obtenidos se muestran en la Figura 39.

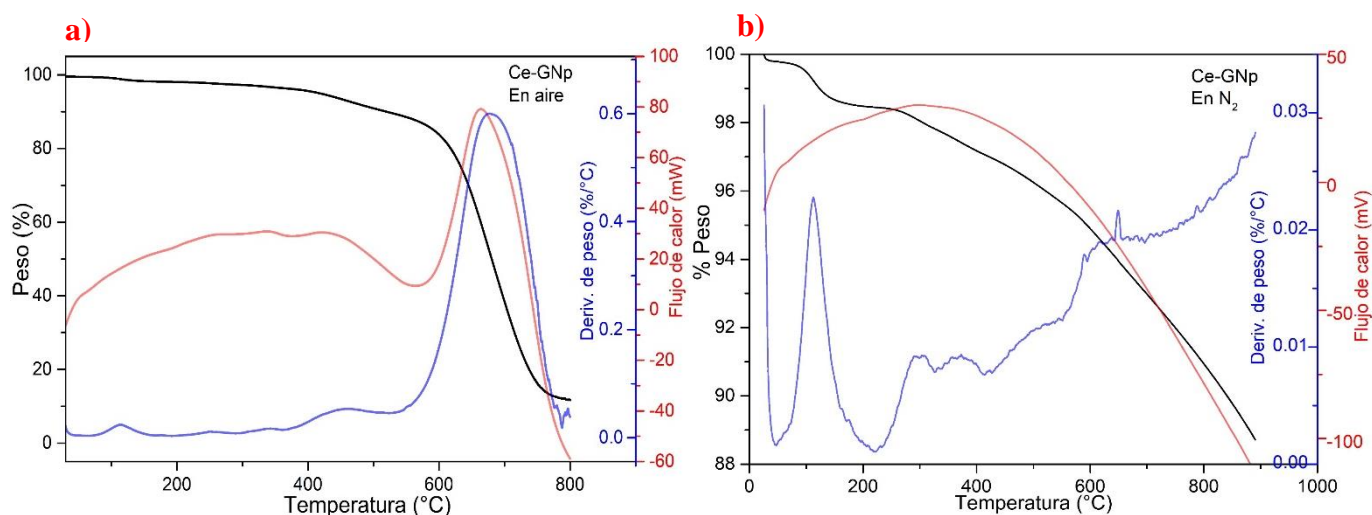


Figura 39. Termogramas del catalizador Ce-GNp, a) atmósfera de aire, b) atmósfera de N₂.

Las pérdidas de peso registradas para el catalizador Ce-Ni se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Pérdidas de peso registradas durante el análisis termogravimétrico del catalizador Ce-GNp

Ce-GNp			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 370°C	3.76	30°C – 220°C	1.55
370°C – 550°C	7.94	220°C – 550°C	2.85
550°C – 800°C	76.44	550°C – 900°C	6.79

Las pérdidas de peso que se presentan en los dos primeros intervalos de temperatura para el análisis en presencia de aire son concordantes con las pérdidas de humedad y de trazas de componentes precursores del CeO₂. A partir de los 550°C se presenta una gran cantidad de peso perdido (76.44 %) correspondiente al soporte del catalizador, el restante de la muestra corresponde al CeO₂ (11.86 %). En el caso del análisis termogravimétrico en presencia de N₂ para esta muestra se presenta una pérdida total del 11.19 % de la muestra que como ya se mencionó se atribuye a la humedad y trazas de precursores. En general este catalizador (Ce-GNp) es estable en atmósfera oxidativa hasta los 550°C y en ambiente no oxidativo presenta gran estabilidad térmica.

También se analizaron mediante esta técnica los catalizadores de la serie Ce-Ni, los termogramas obtenidos se presentan en la Figura 40.

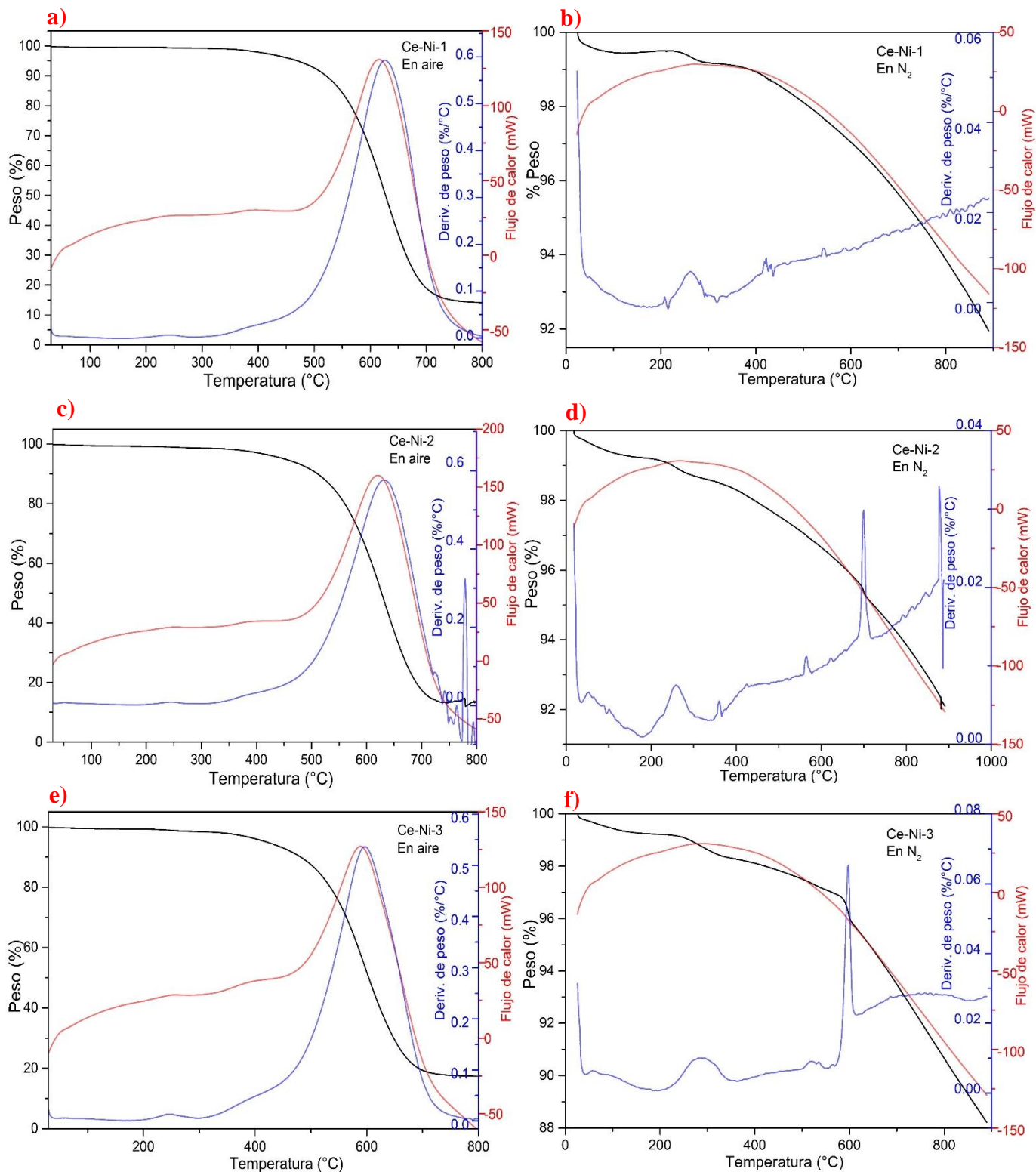


Figura 40. Termogramas de los catalizadores Ce-Ni, a) Ce-Ni-1 en aire, b) Ce-Ni-1 en N₂, c) Ce-Ni-2 en aire, d) Ce-Ni-2 en N₂, e) Ce-Ni-3 en aire, f) Ce-Ni-3 en N₂.

De la misma manera que con las muestras anteriores, los datos de pérdida de peso obtenido para los catalizadores Ce-Ni se enlistan a continuación (Tabla 18).

Tabla 18. Registro de pérdidas de peso durante el análisis termogravimétrico de los catalizadores Ce-Ni

Ce-Ni-1			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 300°C	1.00	30°C – 110°C	0.55
300°C – 745°C	84.53	110°C – 320°C	0.32
		320°C – 900°C	7.13
Ce-Ni-2			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 330°C	1.32	30°C – 175°C	0.76
330°C – 750°C	85.68	175°C – 340°C	0.68
		340°C – 900°C	6.56
Ce-Ni-3			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 300°C	1.56	30°C – 200°C	0.77
300°C – 800°C	81.1	200°C – 365°C	1.00
		365°C – 555°C	1.23
		555°C – 625°C	1.65
		625°C – 900°C	7.15

En general, para el análisis en aire de los catalizadores de la serie Ce-Ni se presentan únicamente dos zonas de pérdida de peso, la primera atribuible a la humedad y la segunda por la degradación total del soporte. Es notoria la reducción de humedad en las muestras, ya que se sometieron a un tratamiento de secado en horno. Como se mencionó anteriormente, se comparó la estabilidad térmica del catalizador Ce-GNP y los catalizadores Ce-Ni encontrándose reducción en la temperatura de degradación del grafeno, esto podría darse debido a que la mezcla CeO₂-NiO permite el transporte de oxígeno a la estructura del grafeno con mayor facilidad, lo que favorece su combustión [86]. La cantidad de muestra que permanece después del análisis en atmósfera de aire corresponde a la mezcla CeO₂- NiO. En atmósfera de nitrógeno se obtuvieron intervalos con pequeñas

pérdidas de peso (< 1%) y en general las pérdidas no sobrepasan el 12% por lo que también se consideran estables en atmósfera no oxidativa.

Los resultados del análisis para los catalizadores Ce-Zr se muestran a continuación (Figura 41 y Tabla 19).

Tabla 19. Datos de pérdida de peso para los catalizadores Ce-Zr durante el análisis termogravimétrico

Ce-Zr-1			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 360°C	1.68	30°C – 200°C	0.4
360°C - 800°C	85.96	200°C – 390°C	1.00
		390°C – 650°C	1.72
		650°C – 900°C	4.33
Ce-Zr-2			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 370°C	1.55	30°C – 295°C	2.40
370°C – 800°C	87.95	295°C – 588°C	3.00
		588°C – 900°C	5.60
Ce-Zr-3			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 370°C	3.00	30°C – 175°C	0.40
370°C – 800°C	85.68	175°C – 430°C	0.90
		430°C – 900°C	5.70

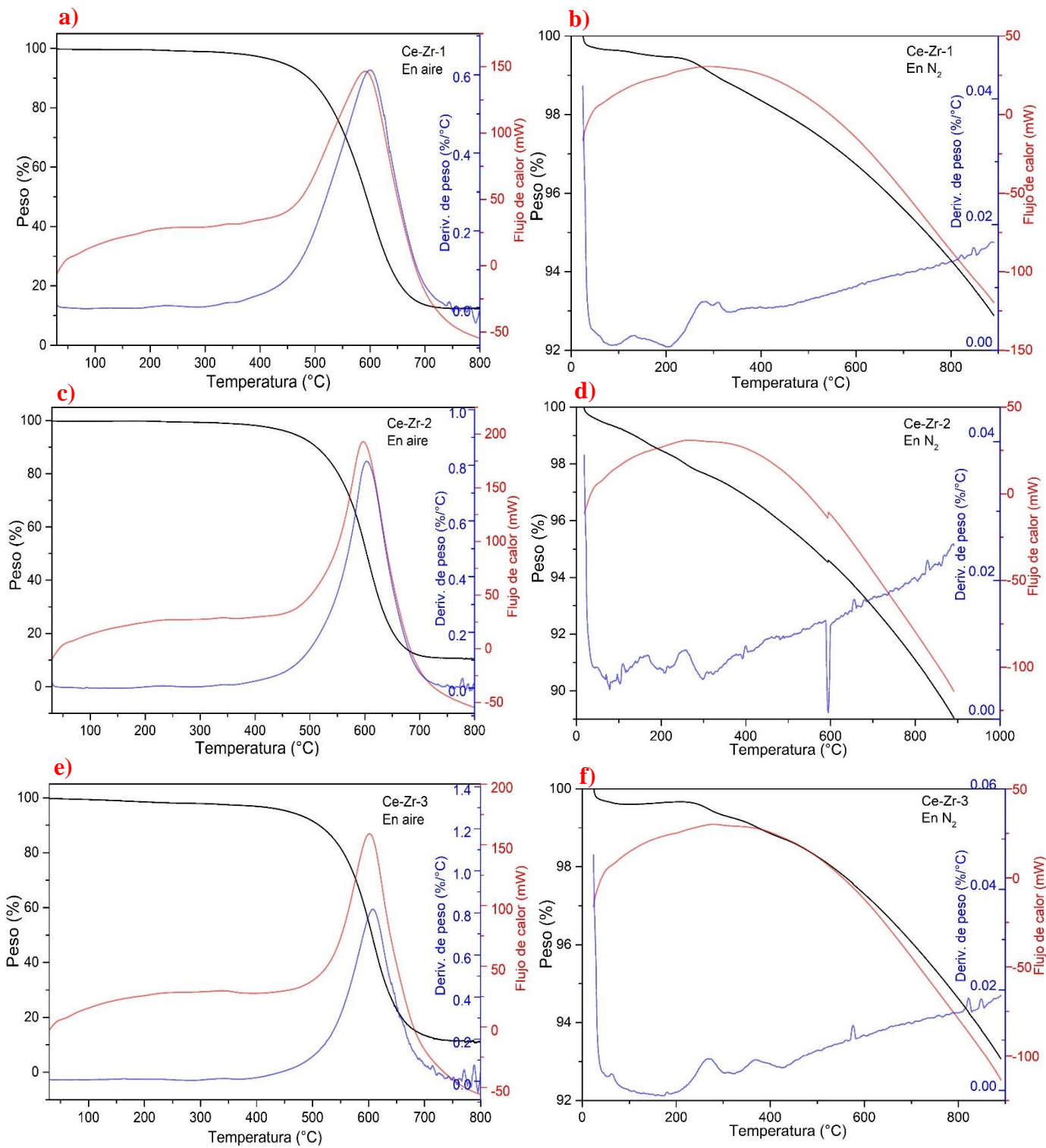


Figura 41. Termogramas de los catalizadores, a) Ce-Zr-1 en aire, b) Ce-Zr-1 en N₂, c) Ce-Zr-2 en aire, d) Ce-Zr-2 en N₂, e) Ce-Zr-3 en aire, f) Ce-Zr-3 en N₂.

De la misma manera que para los catalizadores Ce-Ni, en el análisis en atmósfera de aire de los catalizadores Ce-Zr se obtuvieron dos intervalos de pérdida de peso que prácticamente son los mismos en todos los catalizadores de esta serie, la primera pérdida es atribuible a la humedad de las muestras, mientras que la segunda se da por la combustión del soporte. Como ocurrió con los catalizadores Ce-Ni, en este caso también se redujo la temperatura de degradación del grafeno, por lo que ésta se ve afectada también por la mezcla CeO₂-ZrO₂. Por otro lado, en el análisis de estos catalizadores en atmósfera de N₂ se registran pérdidas de peso menores al 10.5 %, por lo que se mantiene la estabilidad térmica en atmósfera no oxidante.

Para concluir el análisis termogravimétrico de las muestras obtenidas para esta tesis, se presentan los resultados para el catalizador Zr-Ce-Ni (Figura 42) y los datos de pérdida de peso (Tabla 20).

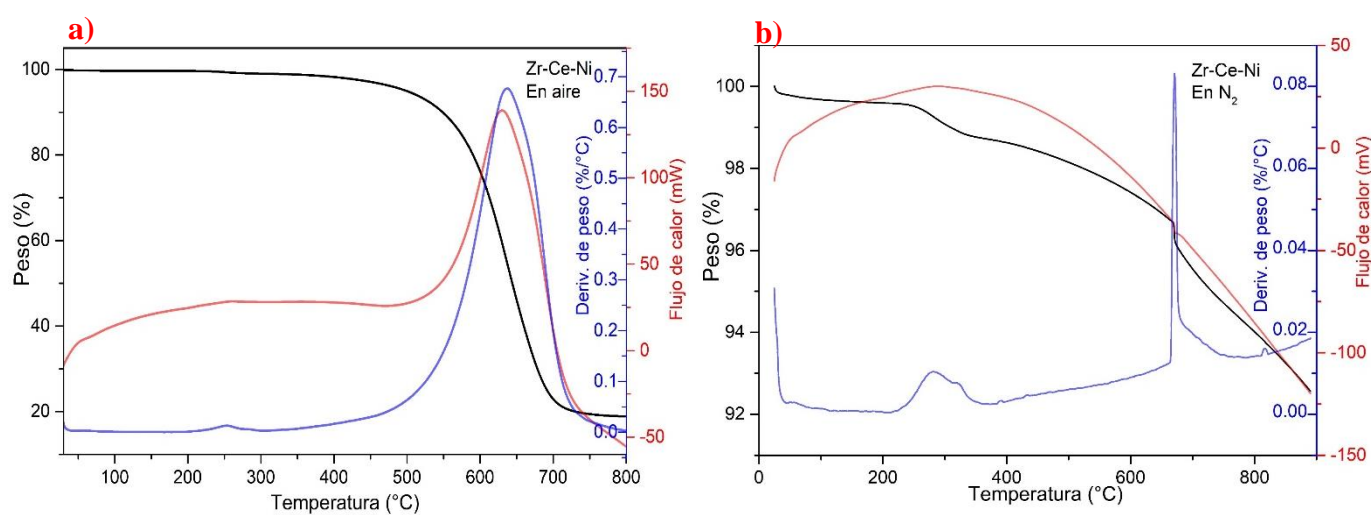


Figura 42. Termogramas del catalizador Zr-Ce-Ni, a) en aire, b) en N₂.

Tabla 20. Datos de pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico del catalizador Zr-Ce-Ni.

Zr-Ce-Ni			
En aire		En N ₂	
Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)	Intervalo de temperatura	Pérdida de peso (%)
30°C – 300 °C	1.00	30°C – 200°C	0.40
300°C – 800°C	79.80	200°C – 390°C	1.00
		390°C – 650°C	1.72
		650°C – 900°C	4.33

Para el catalizador Zr-Ce-Ni también se registran pérdidas de peso en dos intervalos de temperatura (atmósfera oxidativa) correspondiente a humedad y al soporte, se presenta disminución de la temperatura de degradación del soporte, por lo que se comprueba que la presencia de los óxidos en la superficie del grafeno disminuye su estabilidad térmica, el residuo de muestra después del análisis (19.2%) corresponde a la mezcla de óxidos ZrO_2 - CeO_2 -NiO. En el análisis en atmósfera de N_2 hay una disminución de 7.4% en el peso de la muestra al término del análisis, esto también comprueba la estabilidad de la muestra en atmósfera no oxidativa.

En general, los catalizadores son estables térmicamente hasta alrededor de 300°C.

4.3.5. Reducción a Temperatura Programada

Para medir la reducibilidad de los catalizadores, los flujos de gas se estabilizan mediante controladores de flujo másico y la mezcla de gas reductor que se alimenta pasa a través de una unidad de tamiz molecular de desoxigenación antes de entrar en la celda de referencia del detector de conductividad térmica (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 [87]. La velocidad de reducción se sigue continuamente midiendo la composición (contenido de H_2) de la mezcla de gas reductor a la salida del reactor.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de CeO_2 puro y dopado, metales nobles soportados en ceria, ceria/ Al_2O_3 y ceria con óxidos mixtos. De acuerdo con Boaro y colaboradores [88], algunos de los principales hallazgos mediante esta técnica son los siguientes:

- El óxido de cerio puede reducirse por hidrógeno a temperaturas superiores a 600 K, y su reducción se ve fuertemente afectada por las propiedades morfológicas y de textura, la ceria nanocristalina se reduce con mayor facilidad que los grandes cristales de ceria en bulto.
- 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.
- 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 (grafeno) favoreciendo la reducción de la superficie, el llamado efecto H₂-“spill over”.
- Por último, es posible que ocurra la incorporación de hidrógeno por ceria durante la reducción, aunque este fenómeno es muy controversial.

Todos los catalizadores sintetizados fueron analizados mediante TPR, las curvas obtenidas fueron deconvolucionadas para determinar el número de especies reducibles en cada catalizador. Se calculó el área de integración de cada curva para determinar la cantidad de μmoles de H₂ consumido/g de catalizador.

En la Figura 43 se muestra la curva de TPR obtenida para el catalizador Ce-GNp.

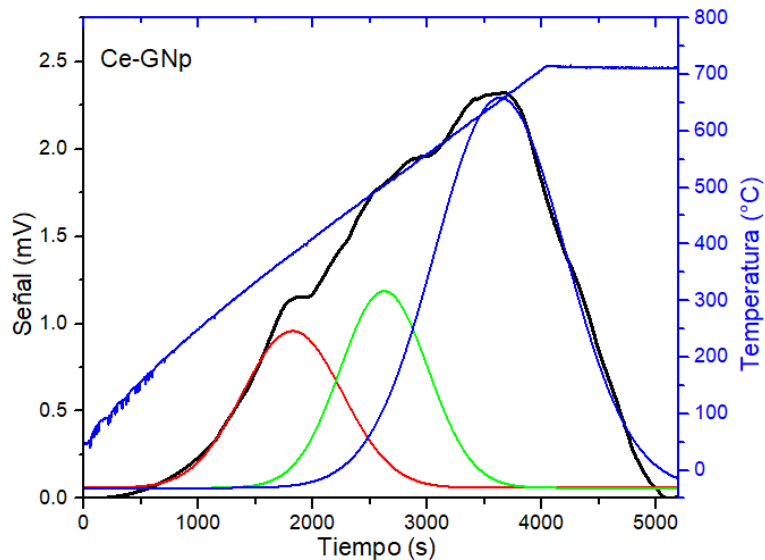


Figura 43. Curva de TPR hasta 700°C para el catalizador Ce-GNp.

La señal obtenida se deconvolucionó en tres picos, mismos que coinciden con los reportados en trabajos anteriores para el catalizador CeO₂/grafeno [89]. De acuerdo con la literatura consultada, los dos primeros picos se asocian a la ceria superficial, debido a la remoción de oxígeno en la superficie. 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 deben ser transportados a la superficie antes de reducirse, provocando que la reducción ocurra a mayor temperatura [90]. El último pico corresponde a la reducción de la superficie del soporte de grafeno [91], posiblemente debido a su gasificación para producir metano[92].

Después del análisis de TPR, se realizó el análisis a la muestra mediante XRD para verificar la estabilidad después del tratamiento térmico. En la Figura 44 se muestra la comparación de los difractogramas obtenidos antes y después del TPR.

En general, el difractograma después del TPR muestra los mismos picos que el de antes del experimento, por lo que la muestra es estable estructuralmente. Sin embargo, se observa aumento en la intensidad y mayor definición en los picos, esto

se debe a que la temperatura alcanzada (700°C) favorece la cristalización de la muestra.

El área bajo la curva de TPR se convierte a μmoles de H_2 consumido/g de catalizador, para este catalizador se consumieron 112.9 μmoles de H_2 consumido/g de catalizador.

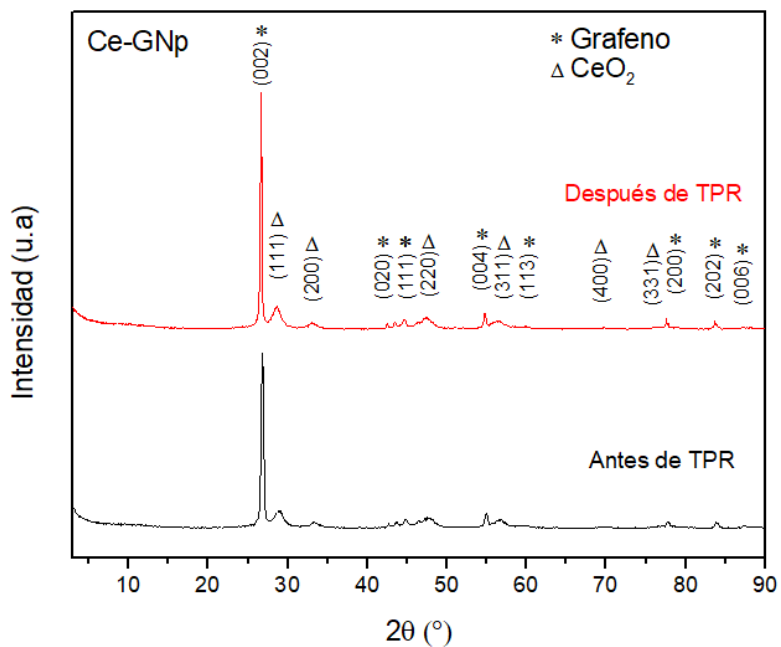


Figura 44. Difractogramas de la muestra Ce-GNp antes y después del TPR.

También se realizaron deconvoluciones en las señales obtenidas para los catalizadores. A continuación se muestran la curva de TPR y la comparación de difractogramas para la muestra Ce-Ni-1 (Figura 45).

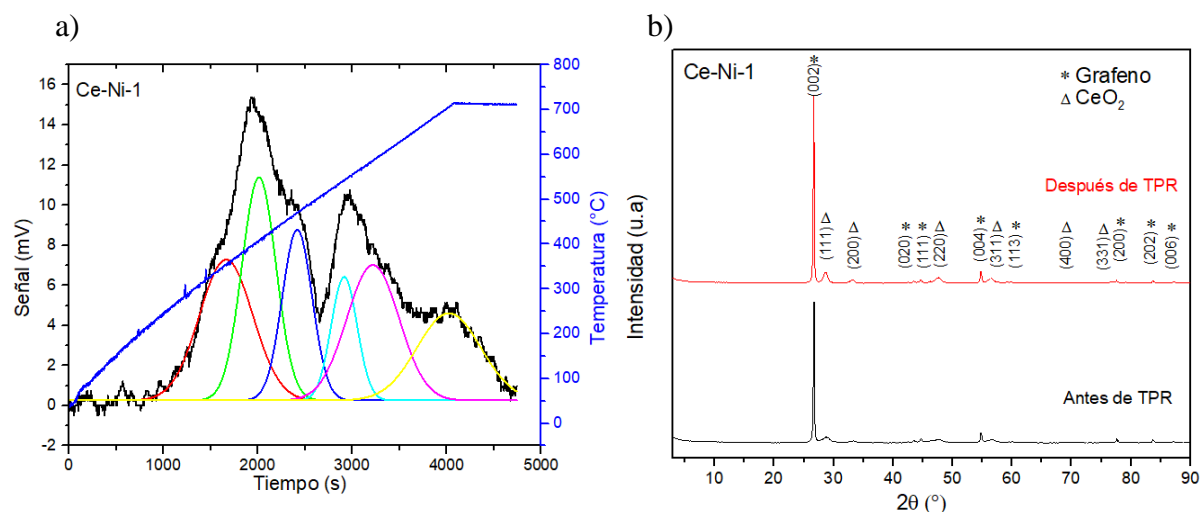


Figura 45. a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR para el catalizador Ce-Ni-1.

Se observan tres regiones en la curva de TPR para el catalizador con 10% mol de NiO, la primer región tiene tres picos, que se podrían asociarse con el sistema CeO₂/grafeno, los demás podrían pertenecer a especies reducibles de NiO, a su vez, el óxido de níquel permite que la ceria se reduzca a menor temperatura. Se calculó el área bajo la curva y el resultado obtenido se traduce en 156.5 μ moles de H₂ consumido/g de catalizador.

De la misma manera que para el catalizador anterior, los difractogramas presentan los mismos picos, sin embargo, después del TPR se obtiene un difractograma con picos más intensos y mejor definidos, lo que confirma que hay una mejor cristalización en la muestra.

En la Figura 46 se muestran la curva de TPR y la comparación de difractogramas para el catalizador Ce-Ni-2.

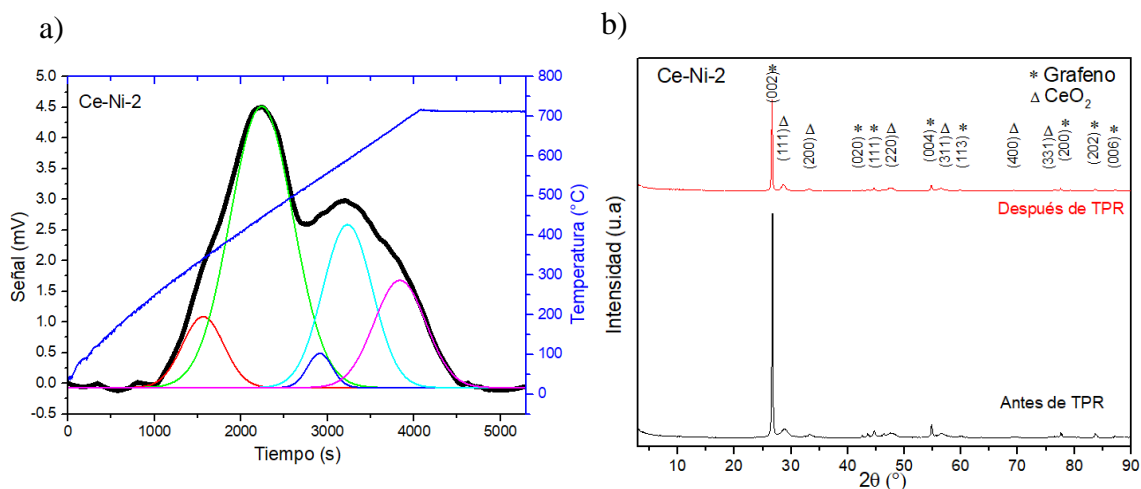


Figura 46. a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR para el catalizador Ce-Ni-2.

En este caso, se observan dos regiones en la curva de TPR, con cinco picos que se identifican como especies reducibles presentes en el catalizador. Existen diferencias con respecto a las muestras anteriores, mismas que son observadas en la comparación de difractogramas, ya que contrario a lo que sucedió para las muestras presentadas anteriormente, aquí se presenta disminución en la intensidad de los picos, sin embargo, se comprueba la estabilidad de la estructura cristalina de los catalizadores, ya que no hay aumento o disminución en el número de picos. Para esta muestra se consumieron 31.5 μmoles de H_2 / g de catalizador.

En la Figura 47 se presentan la curva de TPR y la comparación de difractogramas para el último catalizador de la serie Ce-Ni (50% mol de NiO).

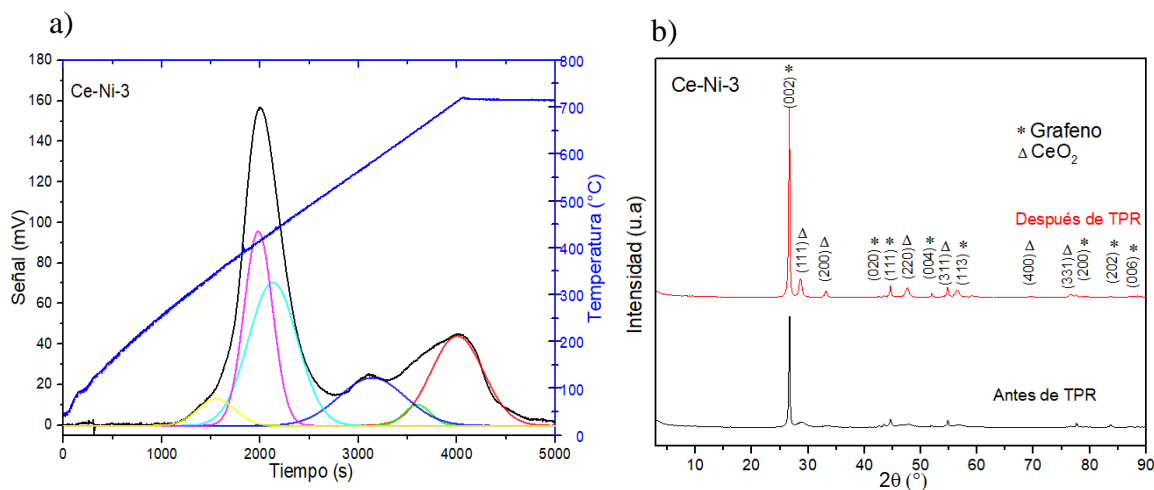


Figura 47. a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR para el catalizador Ce-Ni-3.

Para esta muestra se observan tres regiones en la curva de TPR, la primera con tres picos, la segunda con uno y la última con dos, para un total de seis especies reducibles presentes en el catalizador. La señal del primer pico es muy intensa comparada con las señales obtenidas para las muestras anteriores y el consumo de hidrógeno fue de 816 μmoles de H_2/g de catalizador. Este resultado podría deberse a la presencia de NiO en mayor proporción y/o a que el NiO podría funcionar como catalizador para la formación de metano a partir del grafeno. De acuerdo a la comparación de los difractogramas, ocurre aumento en la cristalización de la muestra (mayor intensidad y mejor definición de los picos).

También se realizó el análisis de TPR a los catalizadores de la serie Ce-Zr y la comparación entre difractogramas de antes y después del TPR para determinar la estabilidad estructural de la muestra. Los gráficos obtenidos se muestran en la Figura 48.

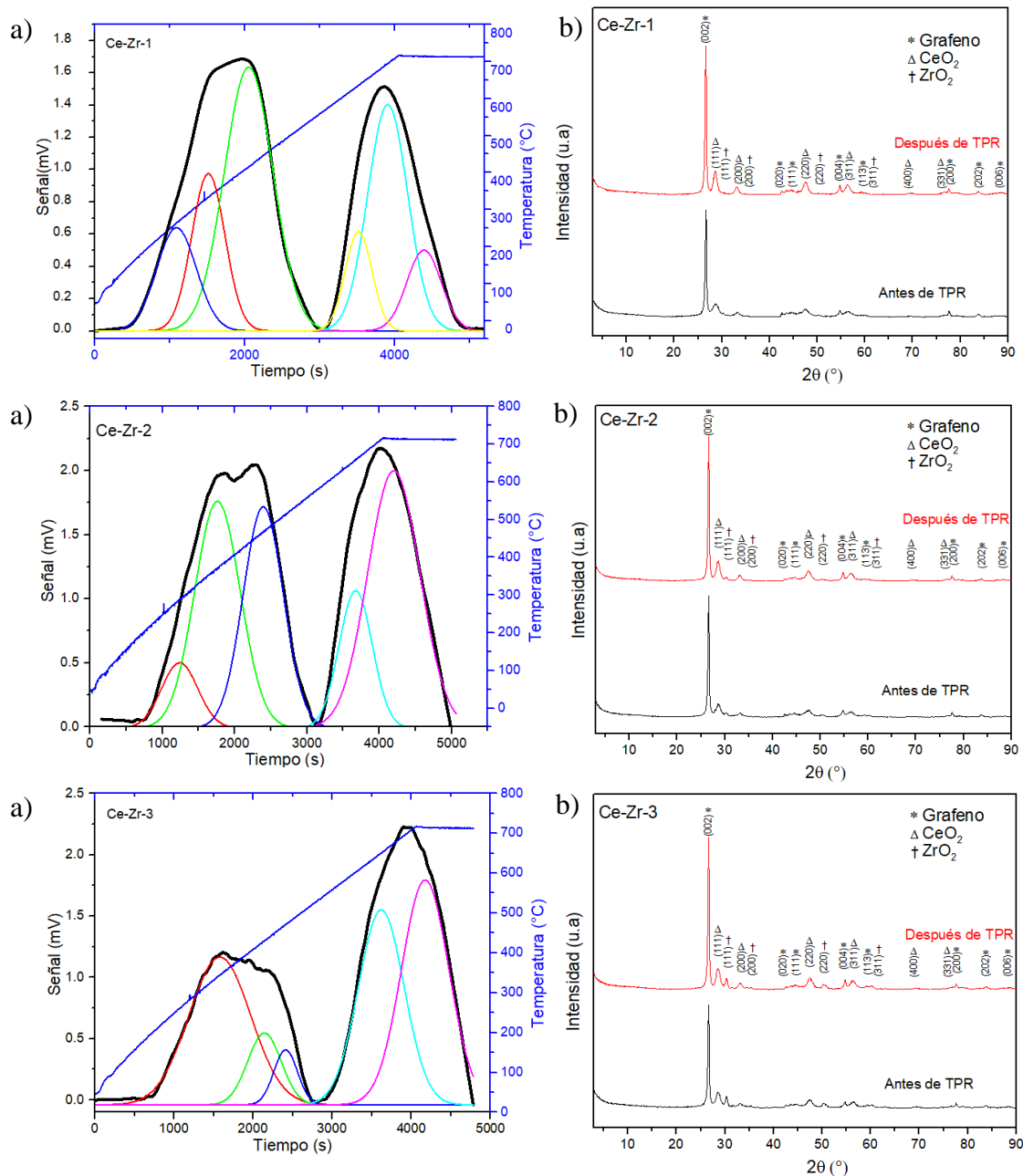


Figura 48. Análisis de TPR para los catalizadores de la serie Ce-Zr, a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR.

Las curvas de TPR para los catalizadores con ZrO_2 tienen comportamientos muy similares, todas presentan dos regiones bien definidas. Para el caso del catalizador con 10% mol de ZrO_2 , se presentan seis especies reducibles. Para los otros dos hay cinco especies reducibles en cada uno.

En los difractogramas se observa aumento en la intensidad de los picos para todos los catalizadores, y consecuentemente en la definición de los mismos (dada por aumento de la cristalización en las muestras).

El consumo de H₂ para cada muestra fue de 56.9, 87.0 y 51.7 μmoles de H₂ consumido/g de catalizador, respectivamente. Estos valores son muy bajos comparados con los de los catalizadores anteriores, debido a que el ZrO₂ no se reduce en presencia de hidrógeno, sin embargo, favorece la reducción de CeO₂ a menor temperatura, lo que implica disminución del tiempo y la energía utilizada durante el proceso de acuaprosesamiento para la reducción de viscosidad de crudos pesados.

Por último, se caracterizó el catalizador ZrO₂-CeO₂-NiO mediante TPR, la señal obtenida y los difractogramas después del análisis se presentan en la Figura 49.

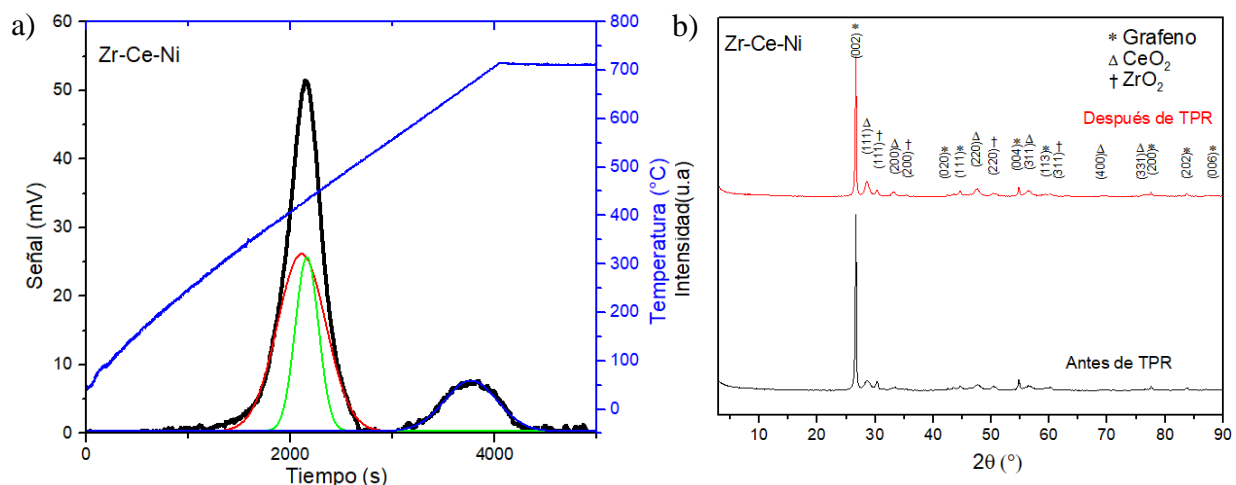


Figura 49. Análisis de TPR para el catalizador Zr-Ce-Ni, a) Curva TPR, b) comparación de difractogramas antes y después del TPR.

En la curva de TPR para esta muestra se observan dos regiones, mismas que fueron deconvolucionadas en tres picos, cuya sumatoria se ajusta correctamente a la curva experimental. La primera región está alrededor de 400°C y se atribuye a la interacción del sistema CeO₂-Grafeno, de acuerdo con la literatura [12, 13] la

presencia del ZrO₂ contribuye para que la reducción de CeO₂ se lleve a cabo a menor temperatura debido al aumento en las vacancias de oxígeno.

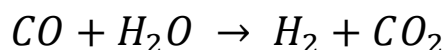
La señal presenta un máximo alrededor de 55 mV, lo que es considerablemente mayor con respecto a la señal obtenida para los catalizadores CeO₂-ZrO₂/grafeno (de 1.8 a 2.5 mV) por lo que la presencia del NiO tiene una contribución importante en la reducción del catalizador e incluso existe la posibilidad de que el Ni presente funcione como catalizador para convertir el grafeno en metano.

Los picos del difractograma obtenido después de TPR están mejor definidos, sin embargo se presenta una ligera reducción en su intensidad con respecto al análisis de DRX antes del tratamiento térmico. La muestra se considera estable térmicamente debido a que no hay presencia de nuevos picos en los difractogramas y los picos existentes se mantienen sin mayores modificaciones (desplazamiento o desaparición de picos).

5. Resultados de la evaluación catalítica

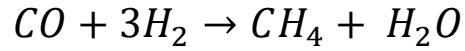
En este caso de estudio, la reacción WGS tiene como finalidad evaluar la capacidad de los catalizadores para disociar el vapor de agua y consecuentemente producir el hidrógeno necesario para el hidroprocesamiento de aceites pesados y extrapesados.

Según la literatura consultada [95], la reacción WGS es exotérmica y ocurre de la siguiente manera:



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

En ocasiones, y bajo ciertas condiciones es posible que ocurra la reacción secundaria:



Para el presente trabajo se evaluaron los catalizadores más activos en cuanto a consumo de H_2 en la prueba de TPR, siendo éstos el Zr-Ce-Ni y el Ce-Ni-3, además se evaluó la actividad de un material de referencia (blanco) compuesto de CeO_2/Al_2O_3 .

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la muestra de referencia (CeO_2/Al_2O_3) a partir de las áreas cromatográficas (Figura 50).

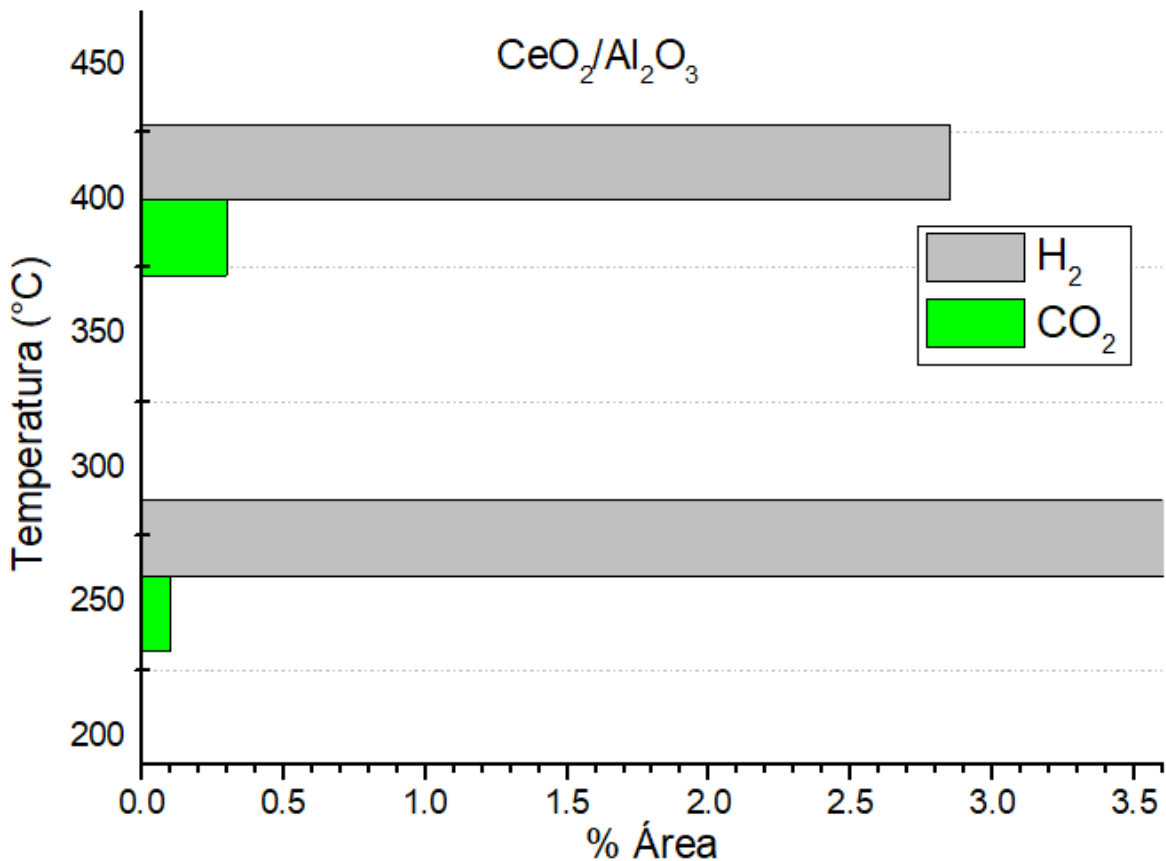


Figura 50. Comparación de los datos obtenidos para la muestra CeO_2/Al_2O_3 (blanco) en la reacción WGS a 260°C y 400°C.

Los posibles productos de la reacción WGS son H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , el blanco se evaluó a dos temperaturas de reacción: 260°C y 400°C.

En este caso, el porcentaje de área cromatográfica para el CH₄ es de cero en ambas temperaturas de reacción. Para fines de apreciación del gráfico mostrado en la Figura 46, se omitieron los datos de porcentaje de área para el CO al ser relativamente mayor a los otros componentes. De acuerdo con el gráfico, la producción de H₂ es mayor que la producción de CO₂. En la Tabla 21 se muestran los resultados obtenidos para cada componente.

Tabla 21. Resultados obtenidos en la evaluación de CeO₂/Al₂O₃ en la reacción WGS

<i>Componente</i>	<i>% Área @ 260 °C</i>	<i>% de Área @ 400 °C</i>
H ₂	3.87	2.85
CH ₄	0	0
CO	96.11	96.8
CO ₂	0.02	0.35

De acuerdo con los datos de la Tabla 21, el CO tiene 96.11% con respecto a la sumatoria de áreas cromatográficas, por lo que la conversión del mismo no fue la adecuada (recordando que el CO es un reactivo de la reacción), lo que explica la baja producción de hidrógeno.

Es posible observar que hay mayor generación de H₂ a 260 °C, por lo que este catalizador es más activo a bajas temperaturas.

También se calculó la selectividad del blanco, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22. Selectividad del CeO₂/Al₂O₃ en la reacción WGS

<i>Temperatura de reacción</i>	<i>H₂/CO</i>	<i>H₂/CO₂</i>	<i>CH₄/H₂</i>
260 °C	0.04	193.5	0
400 °C	0.03	8.9	0

La selectividad del H₂ con respecto al CO no tiene variación significativa con la temperatura de reacción, sin embargo, la selectividad del H₂ con respecto al CO₂ tiene un cambio importante, por lo que hay mayor producción del producto secundario de la reacción a 400 °C.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la evaluación catalítica de la muestra Zr-Ce-Ni (Figura 51).

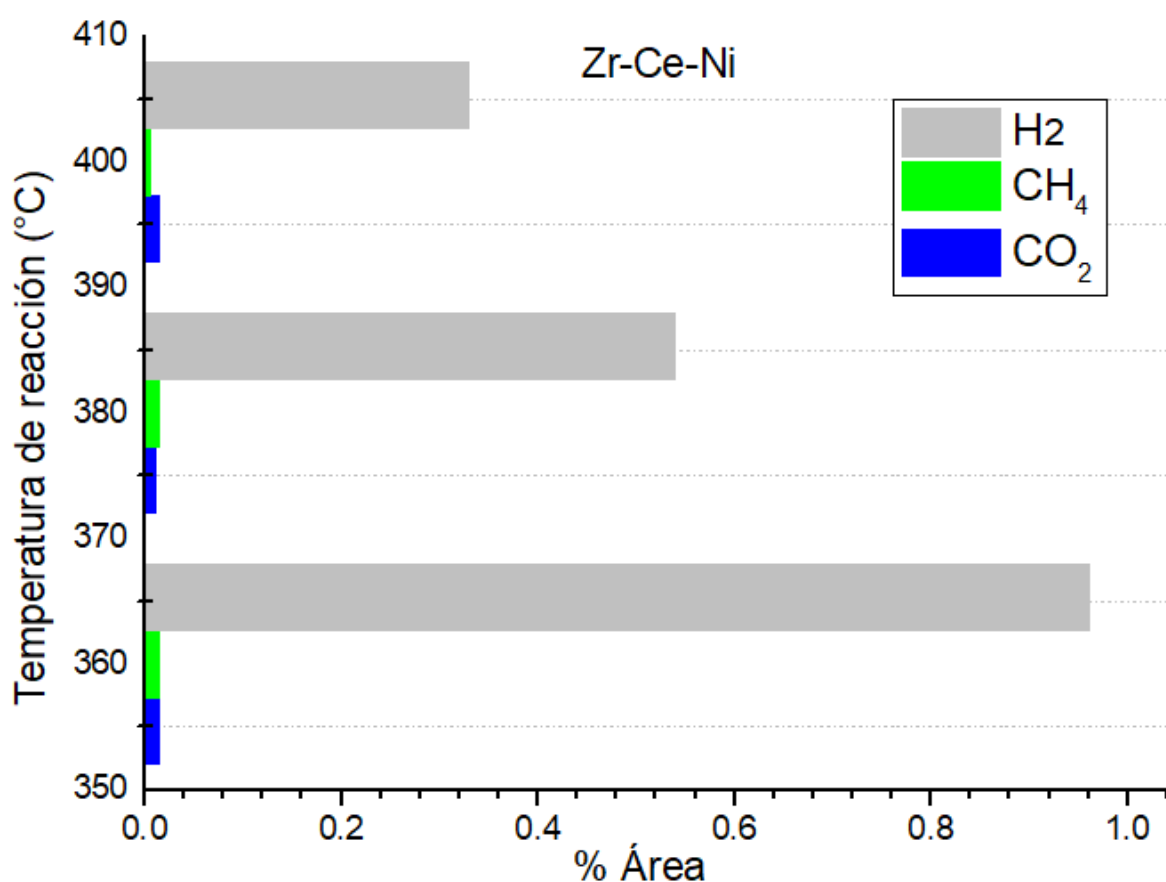


Figura 51. Resultados de la evaluación catalítica de la muestra Zr-Ce-Ni en la reacción WGS.

Los resultados para el catalizador Zr-Ce-Ni son similares a los de la muestra de referencia en cuanto al porcentaje de CO, por lo que también se omitieron estos datos en el gráfico para mejor apreciación, en cambio, para este catalizador si hay generación de CH₄, como ocurrió con el blanco, el catalizador presenta mejor

desempeño en cuanto a producción de H₂ a la temperatura de reacción más baja, esto es beneficioso para las aplicaciones del catalizador, ya que se requiere disminuir las temperaturas de operación para ahorro de costos en cuanto a energía se refiere.

A continuación se presentan los datos de porcentaje de área cromatográfica para cada uno de los componentes de la reacción catalizada por la muestra Zr-Ce-Ni (Tabla 23).

Tabla 23. Resultados de la evaluación del catalizador Zr-Ce-Ni en la reacción WGS

<i>Componente</i>	<i>% Área @ 360 °C</i>	<i>% Área @ 380 °C</i>	<i>% de Área @ 400 °C</i>
<i>H₂</i>	0.96	0.54	0.33
<i>CH₄</i>	0.02	0.02	0.01
<i>CO</i>	99.01	99.40	99.6
<i>CO₂</i>	0.01	0.04	0.06

Con base en los resultados obtenidos, este catalizador tiene menor producción de hidrógeno con respecto al blanco, hay producción de CH₄ por lo que podría estarse beneficiando la reacción secundaria de WGS.

También se presentan los datos de selectividad obtenidos para este catalizador (Tabla 24).

Tabla 24. Selectividad de Zr-Ce-Ni en la reacción WGS

<i>Temperatura de reacción</i>	<i>H₂/CO</i>	<i>H₂/CO₂</i>	<i>H₂/CH₄</i>
<i>360 °C</i>	0.01	96	48
<i>380 °C</i>	0.005	13.5	27
<i>400 °C</i>	0.003	5.5	33

Según los datos obtenidos, la selectividad del hidrógeno con respecto al CO es muy baja, se confirma el favorecimiento de la reacción secundaria en WGS. En general los resultados obtenidos para el catalizado no fueron los esperados.

Por último, en la Figura 52 se presentan los resultados obtenidos para el catalizador Ce-Ni-3.

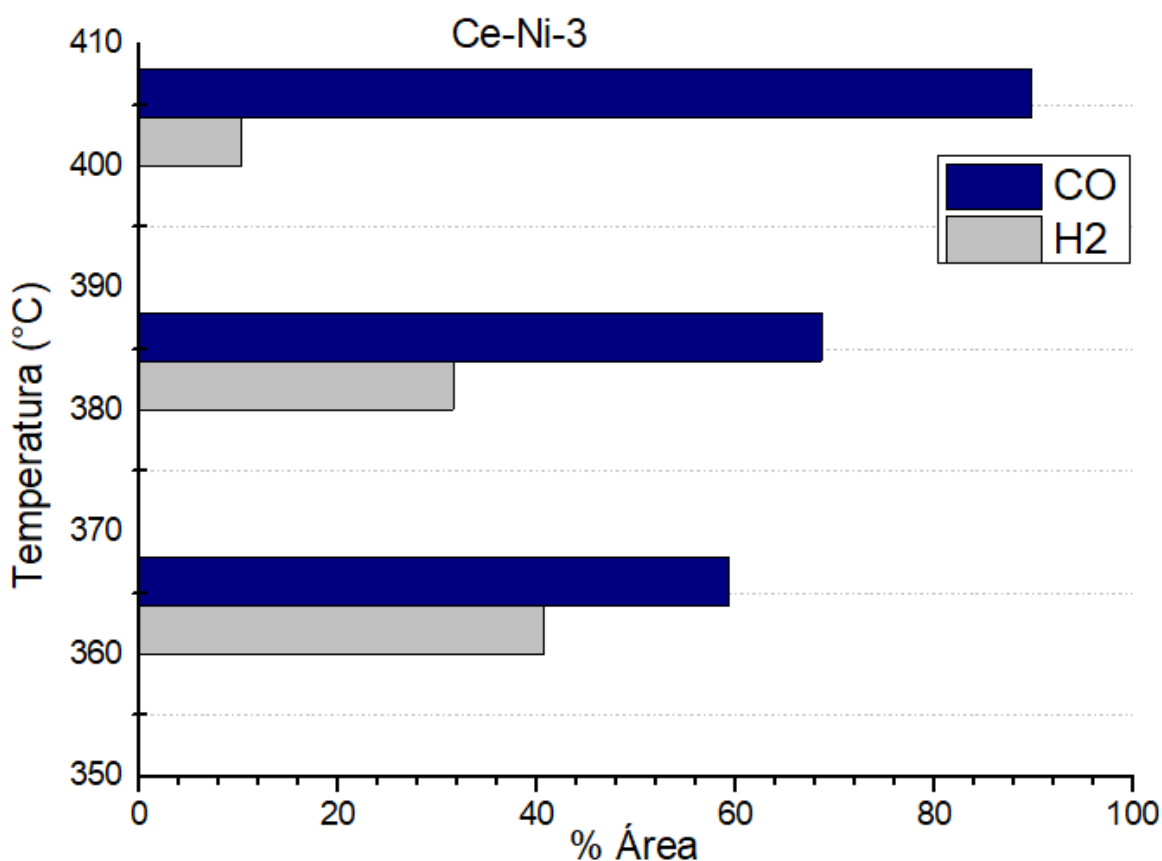


Figura 52. Resultados de la evaluación del catalizador Ce-Ni-3 en la reacción WGS.

Para este catalizador, los datos de porcentaje de área cromatográfica para el hidrogeno y el CO son comparables, por lo que se graficaron juntos, no hay evidencia del CO₂ y CH₄ en los cromatogramas y se observa que los resultados obtenidos fueron mejores con respecto al blanco. En general, el catalizador funciona de buena manera en la reacción WGS.

A continuación se presentan los valores de % de área cromatográfica obtenidos para el catalizador Ce-Ni-3 (Tabla 25).

Tabla 25. Resultados de la evaluación de Ce-Ni-3 en la reacción WGS.

<i>Componente</i>	<i>% Área @ 360 °C</i>	<i>% Área @ 380 °C</i>	<i>% de Área @ 400 °C</i>
H_2	40.67	31.6	10.2
CH_4	0	0	0
CO	59.33	68.4	89.8
CO_2	0	0	0

En la reacción WGS catalizada por Ce-Ni-3 la producción de H_2 fue mucho mayor que para el blanco y el catalizador Zr-Ce-Ni.

También se obtuvieron valores de selectividad para el catalizador Ce-Ni-3 (Tabla 26).

Tabla 26. Selectividad del catalizador Ce-Ni-3 en la reacción WGS

<i>Temperatura de reacción</i>	H_2/CO	CO_2/H_2	CH_4/H_2
360 °C	0.68	0	0
380 °C	0.46	0	0
400 °C	0.11	0	0

Como ocurrió para los catalizadores evaluados en la reacción WGS, para este catalizador hay mejor actividad a la temperatura de reacción más baja (360 °C).

6. Conclusiones

La morfología de los catalizadores es en general uniforme con respecto al sistema CeO₂/grafeno. Las partículas de los óxidos utilizados se depositaron adecuadamente en la superficie del grafeno, las partículas presentan forma uniforme (relacionada con la estructura cúbica del CeO₂), posiblemente la interacción del Zr y ó Ni con el grafeno promueva el apilamiento de la estructura, generando defectos en el grafeno. Los análisis EDX revelaron que las partículas de los óxidos de zirconio y níquel no se dispersaron adecuadamente en el soporte.

La estructura cristalina de las muestras está bien definida y es estable después de someterse a tratamiento térmico hasta 700 °C. La fase predominante en el soporte es la estructura grafitica del carbono, la ceria se encuentra en forma de cerianita (estructura cúbica del tipo fluorita). Los picos correspondientes al grafeno y al CeO₂ permanecen en todos los difractogramas de los catalizadores sin cambios significativos como desplazamiento de los mismos. En el caso de los catalizadores que contienen NiO, este no se hizo presente en los difractogramas y se infiere que se encuentra inmerso en la estructura del CeO₂ debido a que es notable la contribución del NiO en el análisis de TPR. La zirconia presente en los catalizadores Ce-Zr se encuentra en fase cúbica, probablemente debido a una interacción entre ambos óxidos que hace que esta fase sea estable a temperatura ambiente, ya que normalmente la zirconia se encuentra en fase tetragonal.

El análisis mediante Fisisorción de N₂ reveló que los catalizadores son macroporosos con área superficial del orden de 20 – 30 cm²/g, esta área es muy baja comparada con otros materiales a base de grafeno, por lo que se deduce que las láminas de grafeno se encuentran apiladas.

Los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico de las muestras indican que la estabilidad térmica del grafeno se afecta con la incorporación de los óxidos de cerio, níquel y zirconio a su superficie y que la temperatura en la que se empieza

a degradar el soporte de los catalizadores se encuentra ligeramente arriba de los 300°C.

La Reducción a Temperatura Programada dio resultados concluyentes, ya que con este análisis se determinó cuáles son los catalizadores más activos en cuanto a reducción de especies y consumo de hidrógeno, lo que es primordial para las aplicaciones esperadas.

Los catalizadores con mejor actividad en cuanto a consumo de hidrógeno en TPR fueron el Ce-Ni-3 y el Zr-Ce-Ni, por lo tanto, se decidió evaluar estos en la reacción de WGS y los resultados obtenidos se compararon con una muestra de referencia (CeO₂/ Al₂O₃).

En cuanto a producción de H₂ los valores para el catalizador Zr-Ce-Ni son equiparables a los del blanco, en cambio, el catalizador Ce-Ni-3 resultó ser muy activo en cuanto a producción de H₂.

El objetivo de esta tesis era encontrar un catalizador activo en WGS para posibles aplicaciones en hidrotreatmento de aceites pesados, por lo que los datos obtenidos en la evaluación del catalizador Ce-Ni-3 aportan un buen pronóstico al respecto.

De acuerdo con los resultados de TPR, el zirconio no aporta en la actividad de los catalizadores. Sin embargo no se desestima la contribución del ZrO₂ en la reacción WGS, ya que no fue posible la evaluación de los catalizadores Ce-Zr durante el transcurso de esta tesis.

Referencias

- [1] A. Hart and J. Wood, "In Situ Catalytic Upgrading of Heavy Crude with CAPRI: Influence of Hydrogen on Catalyst Pore Plugging and Deactivation due to Coke," *Energies*, vol. 11, no. 3, p. 636, 2018.
- [2] M. S. Rana, V. Sámano, and J. A. I. Diaz, "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua," *Fuel*, vol. 86, no. 9, p. 1216, 2007.
- [3] B. Nagy, U. Colombo, "In Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry," Elsevier, 1967.
- [4] J. G. Speight, "The Chemistry and Technology of Petroleum," CRC Press, 2006.
- [5] P. Zitha, R. Felder, D. Zornes, K. Brown, and K. Mohanty, "Increasing Hydrocarbon Recovery Factors," *Soc. Pet. Eng.*, 2008.
- [6] R. Fessenden and J. Fessenden, "*Química Organica*," McGraw Hill, 2004.
- [7] A. . Fallis, "Morrison & Boyd--Organic Chemistry," *J. Chem. Inf. Model.*, 2013.
- [8] M. Darlington, "Modern petroleum technology," *AIChE J.*, 2004.
- [9] K. Van Nes, H.A. Van Westen, "Aspects of the constitution of minerals oils," Elsevier Pub, 1955.
- [10] H. Herrmann, H. Bucksch, "API gravity," in *Dictionary Geotechnical Engineering/Wörterbuch GeoTechnik*, 2014.
- [11] J. Roldán Vioria, *Fuentes de energía*. Paraninfo, 2008.
- [12] J. Barnea, R. F. Meyer, J. C. Wynn, and J. C. Olson, "THE FUTURE OF HEAVY CRUDE AND TAR SANDS," 1984.
- [13] J. Roldán Vioria, *Fuentes de energía*. Paraninfo, 2008.
- [14] M. Robert, *Mecánica de Fluidos*. 2006.
- [15] J.-N. Chew and C. A. J. Connally, "A Viscosity Correlation for Gas-Saturated Crude Oils," Jan. 1959.
- [16] M. Essenfeld and E. E. Barberii, *Yacimientos de hidrocarburos /*. Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo, 2001.
- [17] H. Scott Fogler, "Elements of chemical reaction engineering," *Chem. Eng. Sci.*, 2002.
- [18] D. S. Newsome, "The Water-Gas Shift Reaction," *Catal. Rev.*, vol. 21, no. 2, pp. 275–318, 1980.
- [19] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, "Performance of water gas

- shift reaction catalysts: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, no. May, pp. 549–565, 2018.
- [20] S. C. Ammal and A. Heyden, "Origin of the unique activity of Pt/TiO₂ catalysts for the water-gas shift reaction," *J. Catal.*, vol. 306, pp. 78–90, 2013.
- [21] C. Rhodes, G. J. Hutchings, and A. M. Ward, "Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary," *Catal. Today*, vol. 23, no. 1, pp. 43–58, 1995.
- [22] D. S. Newsome, "The Water-Gas Shift Reaction," *Catal. Rev.*, vol. 21, no. 2, pp. 275–318, Jan. 1980.
- [23] H. Rase, *Chemical reactor design for process plants*. New York, 1977.
- [24] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*. Routledge, 2018.
- [25] C. Callaghan, I. Fishtik, R. Datta, M. Carpenter, M. Chmielewski, and A. Lugo, "An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper," *Surf. Sci.*, vol. 541, no. 1–3, pp. 21–30, Sep. 2003.
- [26] C. Rhodes and G. J. Hutchings, "Studies of the role of the copper promoter in the iron oxide/chromia high temperature water gas shift catalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 12, p. 2719, Jun. 2003.
- [27] A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova, and D. Shopov, "Iron-based catalysts for the water–gas shift reaction promoted by first-row transition metal oxides," *Appl. Catal.*, vol. 22, no. 2, pp. 385–387, Apr. 1986.
- [28] D.-W. Lee *et al.*, "The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions," *Catal. Today*, vol. 210, pp. 2–9, Jul. 2013.
- [29] B. S. R. J., "INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics," vol. 8, 2010.
- [30] D.-W. Jeong *et al.*, "Low-temperature water–gas shift reaction over supported Cu catalysts," *Renew. Energy*, vol. 65, pp. 102–107, May 2014.
- [31] Y. Zhang *et al.*, "CuO/ZrO₂ catalysts for water–gas shift reaction: Nature of catalytically active copper species," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 8, pp. 3746–3754, Mar. 2014.
- [32] Y. Zhang, Y. Zhan, C. Chen, Y. Cao, X. Lin, and Q. Zheng, "Highly efficient Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water–gas shift reaction: Effect of pre-calcination temperature of ZrO₂," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12292–12300, Sep. 2012.
- [33] Q. Zhao, X. Wang, and T. Cai, "The study of surface properties of ZrO₂," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 225, no. 1–4, pp. 7–13, Mar. 2004.

- [34] C. A. Franchini, A. M. Duarte de Farias, E. M. Albuquerque, R. dos Santos, and M. A. Fraga, "Single-stage medium temperature water-gas shift reaction over Pt/ZrO₂ – Support structural polymorphism and catalyst deactivation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 302–309, May 2012.
- [35] J. M. Pigos, C. J. Brooks, G. Jacobs, and B. H. Davis, "Low temperature water–gas shift: The effect of alkali doping on the CH bond of formate over Pt/ZrO₂ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 328, no. 1, pp. 14–26, Aug. 2007.
- [36] G. Águila, S. Guerrero, and P. Araya, "Influence of the crystalline structure of ZrO₂ on the activity of Cu/ZrO₂ catalysts on the water gas shift reaction," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 2550–2554, Sep. 2008.
- [37] C. Chen, C. Ruan, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "The significant role of oxygen vacancy in Cu/ZrO₂ catalyst for enhancing water–gas-shift performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 317–324, Jan. 2014.
- [38] S. Esposito, M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, and P. Pernice, "New insight into the preparation of copper/zirconia catalysts by sol–gel method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 403, no. 1–2, pp. 128–135, Aug. 2011.
- [39] C. Wheeler, A. Jhalani, E. . Klein, S. Tummala, and L. . Schmidt, "The water–gas-shift reaction at short contact times," *J. Catal.*, vol. 223, no. 1, pp. 191–199, Apr. 2004.
- [40] H. Kušar, S. Hočevar, and J. Levec, "Kinetics of the water–gas shift reaction over nanostructured copper–ceria catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 194–200, Mar. 2006.
- [41] H.-S. Roh *et al.*, "Synthesis of highly active nano-sized (1 wt.% Pt/CeO₂) catalyst for water gas shift reaction in medium temperature application," *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, pp. 113–118, May 2012.
- [42] Q. Fu, A. Weber, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Nanostructured Au–CeO₂ Catalysts for Low-Temperature Water–Gas Shift," *Catal. Letters*, vol. 77, no. 1/3, pp. 87–95, 2001.
- [43] T. L. LeValley, A. R. Richard, and M. Fan, "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 16983–17000, Oct. 2014.
- [44] Q. Wang, B. Zhao, G. Li, and R. Zhou, "Application of Rare Earth Modified Zr-based Ceria-Zirconia Solid Solution in Three-Way Catalyst for Automotive Emission Control," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 10, pp. 3870–3875, May 2010.
- [45] Q. Wang, G. Li, B. Zhao, and R. Zhou, "The effect of rare earth modification on ceria–

- zirconia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 339, no. 1–2, pp. 52–60, Apr. 2011.
- [46] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, and J. Wagner, "A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 258, no. 2, pp. 271–276, 2004.
- [47] G. Dutta, U. V. Waghmare, T. Baidya, M. S. Hegde, K. R. Priolkar, and P. R. Sarode, "Reducibility of Ce_{1-x}Zr_xO₂: Origin of Enhanced Oxygen Storage Capacity," *Catal. Letters*, vol. 108, no. 3–4, pp. 165–172, May 2006.
- [48] C. E. Hori *et al.*, "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, no. 2, pp. 105–117, Mar. 1998.
- [49] S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. de Avillez, M. I. P. da Silva, M. A. Fraga, and L. G. Appel, "Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 203–210, Jun. 2005.
- [50] F. Vindigni, M. Manzoli, T. Tabakova, V. Idakiev, F. Boccuzzi, and A. Chiorino, "Gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction: Effect of ZrO₂ addition to CeO₂ support," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 507–515, Aug. 2012.
- [51] J. Yu, F.-J. Tian, L. J. McKenzie, and C.-Z. Li, "Char-Supported Nano Iron Catalyst for Water-Gas-Shift Reaction: Hydrogen Production from Coal/Biomass Gasification," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 84, no. 2, pp. 125–130, Mar. 2006.
- [52] J. C. Serrano-Ruiz, E. V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, and F. Rodríguez-Reinoso, "Preparation and characterization of CeO₂ highly dispersed on activated carbon," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 7, pp. 1850–1857, Jul. 2008.
- [53] R. Buitrago, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, and F. Rodríguez-Reinoso, "Water gas shift reaction on carbon-supported Pt catalysts promoted by CeO₂," *Catal. Today*, vol. 180, no. 1, pp. 19–24, Jan. 2012.
- [54] S. T. Oyama, P. Hacıoğlu, Y. Gu, and D. Lee, "Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 13, pp. 10444–10450, Jul. 2012.
- [55] J. Patt, D. J. Moon, C. Phillips, and L. Thompson, "Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift," *Catal. Letters*, vol. 65, no. 4, pp. 193–195, 2000.
- [56] N. M. Schweitzer, J. A. Schaidle, O. K. Ezekoye, X. Pan, S. Linic, and L. T. Thompson, "High Activity Carbide Supported Catalysts for Water Gas Shift," *J. Am. Chem. Soc.*,

- vol. 133, no. 8, pp. 2378–2381, Mar. 2011.
- [57] B. Zugic, D. C. Bell, and M. Flytzani-Stephanopoulos, “Activation of carbon-supported platinum catalysts by sodium for the low-temperature water-gas shift reaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 243–251, Jan. 2014.
- [58] P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, “Effects of alkali promotion of TiO₂ on the chemisorptive properties and water–gas shift activity of supported noble metal catalysts,” *J. Catal.*, vol. 267, no. 1, pp. 57–66, Oct. 2009.
- [59] Y. Zhai *et al.*, “Alkali-Stabilized Pt-OH_x Species Catalyze Low-Temperature Water-Gas Shift Reactions,” *Science (80-.)*, vol. 329, no. 5999, pp. 1633–1636, Sep. 2010.
- [60] J. H. Pazmiño *et al.*, “Metallic Pt as active sites for the water–gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts,” *J. Catal.*, vol. 286, pp. 279–286, Feb. 2012.
- [61] Y. Wang, Y. Zhai, D. Pierre, and M. Flytzani-Stephanopoulos, “Silica-encapsulated platinum catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 127, pp. 342–350, Oct. 2012.
- [62] H. P. Boehm, “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 5, pp. 759–769, Jan. 1994.
- [63] K. Zhou *et al.*, “Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods,” *Catal. Letters*, vol. 101, no. 3–4, pp. 169–173, Jun. 2005.
- [64] † Hao-Xin Mai *et al.*, “Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes,” 2005.
- [65] R. Si and M. Flytzani-Stephanopoulos, “Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 15, pp. 2884–2887, 2008.
- [66] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, and U. S. Ozkan, “Cr-free Fe-based water-gas shift catalysts prepared through propylene oxide-assisted sol–gel technique,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 321, no. 1–2, pp. 61–70, Apr. 2010.
- [67] † Xianqin Wang, *, † José A. Rodriguez, † Jonathan C. Hanson, ‡ Daniel Gamarra, *, ‡ and Arturo Martínez-Arias, and ‡ Marcos Fernández-García*, “In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu–CeO₂ Catalysts: Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria,” 2005.
- [68] L. Barrio *et al.*, “Unusual Physical and Chemical Properties of Ni in Ce 1-x Ni x O 2-y Oxides: Structural Characterization and Catalytic Activity for the Water Gas Shift Reaction.”
- [69] Y. Li, Q. Fu, and M. Flytzani-Stephanopoulos, “Low-temperature water-gas shift

- reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 27, no. 3, pp. 179–191, 2000.
- [70] E. T. Saw *et al.*, “Bimetallic Ni–Cu catalyst supported on CeO₂ for high-temperature water–gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption,” *J. Catal.*, vol. 314, pp. 32–46, May 2014.
- [71] J.-H. Lin and V. V. Guliyants, “Alumina-supported Cu@Ni and Ni@Cu core–shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity in water–gas-shift reaction,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 445–446, pp. 187–194, Nov. 2012.
- [72] J. Farzanfar and A. R. Rezvani, “Study of a Mn–Cr/TiO₂ mixed oxide nanocatalyst prepared via an inorganic precursor complex for high-temperature water–gas shift reaction,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 2, pp. 178–186, Feb. 2015.
- [73] D. B. Pal, H. Kumar, D. D. Giri, P. Singh, and P. K. Mishra, “Enhanced H₂ and Reduced CO Level by Use of Electrospun CuO/CeO₂ Nanofibers Catalyst for Water Gas Shift Reaction,” *Adv. Sci. Lett.*, vol. 22, no. 4, pp. 967–970, Apr. 2016.
- [74] A. Hart, M. Greaves, and J. Wood, “A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using-CAPRI,” *Chem. Eng. J.*, vol. 282, pp. 213–223, 2015.
- [75] S. Abanades, A. Legal, A. Cordier, G. Peraudeau, G. Flamant, and A. Julbe, “Investigation of reactive cerium-based oxides for H₂ production by thermochemical two-step water-splitting.”
- [76] W. C. Chueh and S. M. Haile, “Ceria as a thermochemical reaction medium for selectively generating syngas or methane from H₂O and CO₂,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 8, pp. 735–739, 2009.
- [77] P. Duan and P. E. Savage, “Catalytic hydrotreatment of crude algal bio-oil in supercritical water,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 1–2, pp. 136–143, 2011.
- [78] M. M. Fathi and P. Pereira-Almao, “Catalytic aquaprocessing of arab light vacuum residue via short space times,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 11, pp. 4867–4877, 2011.
- [79] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almao, “In situ upgrading of athabasca bitumen using multimetallic ultradispersed nanocatalysts in an oil sands packed-bed column: Part 2. Solid analysis and gaseous product distribution,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 1351–1361, 2014.
- [80] S. Soren, M. Bessoj, and P. Parhi, “A rapid microwave initiated polyol synthesis of cerium oxide nanoparticle using different cerium precursors,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no.

- 6, pp. 8114–8118, 2015.
- [81] R. Sharma, N. Chadha, and P. Saini, “Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy,” 2017.
- [82] C. R. Hubbard and R. L. Snyder, “RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD,” *Powder Diffr.*, vol. 3, no. 2, pp. 74–77, Jun. 1988.
- [83] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, “Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602, 2011.
- [84] K. S. W. Sing (IUPAC), “REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure Appl. Chem*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [85] Z. Wei, D. Guo, Y. Hou, H. Xu, and Y. Liu, “Progress on the graphene-involved catalytic hydrogenation reactions,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 67, pp. 126–139, Oct. 2016.
- [86] N. N. Nassar, A. Hassan, and G. Vitale, “Comparing kinetics and mechanism of adsorption and thermo-oxidative decomposition of Athabasca asphaltenes onto TiO₂, ZrO₂, and CeO₂ nanoparticles,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 484, pp. 161–171, Aug. 2014.
- [87] H. Knözinger, “Temperature-Programmed Reduction and Oxidation.,” in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1080–1096.
- [88] M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, “The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts,” *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 407–417, Jan. 2003.
- [89] V. Alvarado, “Desarrollo de catalizadores para el hidroprocesamiento de aceites pesados y extrapesados,” IPICYT, 2018.
- [90] J. Ding *et al.*, “Optimum Preferential Oxidation Performance of CeO₂–CuO_x–RGO Composites through Interfacial Regulation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 9, pp. 7935–7945, Mar. 2018.
- [91] Z. Hajjar, M. Kazemeini, A. Rashidi, and M. Bazmi, “Graphene based catalysts for deep hydrodesulfurization of naphtha and diesel fuels: A physiochemical study,” *Fuel*, vol. 165, pp. 468–476, Feb. 2016.

- [92] Y. Xie *et al.*, "Improvement role of CNTs on catalytic performance in the CeO₂/xCNTs-CuO catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 21979–21989, Dec. 2016.
- [93] P. Fornasiero, J. Kašpar, and M. Graziani, "On the rate determining step in the reduction of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 22, no. 1, pp. L11–L14, Aug. 1999.
- [94] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and J. T. Kiss, "Nanophase Fluorite-Structured CeO₂–ZrO₂Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling," *J. Catal.*, vol. 169, no. 2, pp. 490–502, Jul. 1997.
- [95] S. Alamolhoda, G. Vitale, A. Hassan, N. N. Nassar, and P. Pereira Almaso, "Development and characterization of novel combinations of Ce- Ni- MFI solids for water gas shift reaction," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 1, pp. 140–151, Jan. 2019.