

NANOCATALIZADOR A PARTIR DE ÓXIDOS DE LANTÁNIDOS Y ÓXIDOS DE ELEMENTOS DE TRANSICIÓN PARA MEJORAMIENTO IN-SITU DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo de la petroquímica, particularmente en nanocatalizadores soportado en un material lantánido para reducir la temperatura de descomposición de asfaltenos y aumentar el factor de recobro en yacimientos de crudos pesados y extrapesados a través de procesos de inyección de vapor, combustión *in-situ*, entre otros.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

15 La producción de crudos pesados (HO) y extrapesados (EHO) debido al alto contenido de asfaltenos y resinas presenta problemas en operaciones asociadas a su producción, transporte y refinería debido a los altos valores de viscosidad, bajos valores de API y su alto contenido de metales y heteroátomos. La creciente demanda energética y la disminución de los reservorios de crudo ligero y mediano generan la necesidad de incrementar la producción de crudos pesados y extrapesados.

Sobre esta base, múltiples técnicas se han desarrollado con el fin de incrementar la productividad de estos yacimientos. Los procesos térmicos involucran la inyección de calor al yacimiento para reducir la viscosidad del crudo e incluyen técnicas tales como inyección de agua caliente, drenaje gravitacional asistido con vapor, inyección de vapor de forma cíclica (CSS) y continua, combustión *in situ*, acuatermolisis y procesos oxidativos a baja temperatura. Sin embargo, la mayoría de estos procesos no generan un recobro mayor al 50%. La inyección de vapor posee ventajas significativas debido a su facilidad de incrementar la temperatura del yacimiento mediante el uso de vapor de agua a través del medio poroso. Sin embargo, diversas situaciones como la canalización del vapor, las pérdidas energéticas, la baja conductividad térmica y la condensación de vapor son problemas

comunes asociados a esta técnica, que reducen su eficiencia y hacen la operación económicamente costosa.

Recientemente, la aplicación de materiales a escala nanométrica aparece como una técnica complementaria capaz de asistir los procesos de inyección de vapor gracias a propiedades como estabilidad térmica, alta conductividad térmica, alta actividad catalítica, y la afinidad por los hidrocarburos más pesados. En este sentido, en los últimos años se ha venido demostrando el efecto catalítico de nanopartículas de cerio, para mejorar el desarrollo diferentes reacciones como wáter-gas shift (término comúnmente empleado en el campo técnico), reformado de vapor, metanización, oxidación parcial, entre otras, las cuales son comunes en los procesos de gasificación de hidrocarburos.

La patente US20090023581 describe un material nanocompuesto de alúmina dopada o no dopada con nanopartículas de cerio y zirconio para mejorar la estabilidad térmica y el rendimiento a baja temperatura. Particularmente, las nanopartículas de cerio y zirconio en el material compuesto se caracterizan por un tamaño de partícula entre 15 nm y 30 nm. El material nanocompuesto de alúmina dopada o no dopada con nanopartículas de cerio y zirconio se caracteriza por un área superficial superior a 50 m²/g.

La patente US6857431 describe un catalizador nanocompuesto de cobre-cerio, que comprende nanopartículas de óxido de cobre, nanopartículas de cobre o una mezcla de los mismos. Los catalizadores nanocompuestos de cobre-cerio son útiles para la catálisis a baja temperatura y a temperatura ambiente, en reacciones como la oxidación de monóxido de carbono, la reducción de óxido nítrico y la conversión de hidrocarburos. Particularmente, los catalizadores nanocompuestos de cobre-cerio se caracterizan por comprender entre 0,4 % a 70 % en peso de óxido de cobre, con un área superficial entre 50 m²/g a 250 m²/g y un tamaño de partícula menor a 500 nm.

Si bien en el estado de la técnica se enseña el efecto catalítico de nanopartículas de cerio, es necesario el desarrollo de nuevos nanocatalizadores a partir de materiales lantánidos con propiedades catalíticas capaces de reducir la temperatura de descomposición de asfaltenos y

aumentar el factor de recobro en yacimientos de crudos pesados y extrapesados a través de procesos de inyección de vapor, combustión *in-situ*, entre otros.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

FIG. 1 Diámetro hidrodinámico para las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2).

FIG. 2 Micrografías HR-TEM de (a – c) CeNi_1Pd_1 , (d – f) CeCo_1Pd_1 y (g – i) nanopartículas de CeFe_1Pd_1 a diferentes aumentos.

10

FIG. 3 Diseño de mezcla de centroide simple de tres componentes (SCMD) bielemental para la serie Ce-Pd-Ni.

FIG. 4 Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre (A) las nanopartículas bielementales y (B) las nanopartículas obtenidas mediante el diseño SCMD del sistema Ce-Ni-Pd.

FIG. 5 Análisis termogravimétrico de asfaltenos $n\text{-C}_7$ adsorbidos sobre nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales. (A) rampa $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (B) condiciones isotérmicas a $240\text{ }^\circ\text{C}$, flujo de $\text{N}_2 = 100\text{ mL}/\text{min}$, flujo $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 6,30\text{ mL}/\text{min}$.

20

FIG. 6 Evolución del coque producido en la descomposición de asfaltenos $n\text{-C}_7$ adsorbidos sobre nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales, flujo de $\text{N}_2=100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, flujo $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 6,30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tasa de calentamiento $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

25

FIG. 7 Gráfica de pérdida de masa en función de la temperatura con una carga de asfaltenos de $0,2\text{ mg}/\text{m}^2$, $0,05\text{ mg}/\text{m}^2$, $0,02\text{ mg}/\text{m}^2$, Flujo N_2 de $100\text{ mL}/\text{min}^{-1}$, flujo de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 6,30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Tasa de calentamiento $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (B) Conversión a condiciones isotérmicas a $240\text{ }^\circ\text{C}$ para las mismas cargas de asfaltenos.

30

FIG. 8 Conversión isotérmica de asfaltenos a 360 °C sin nanopartículas y a 240 °C en presencia de las nanopartículas del SCMD, Flujo de N₂ = 100 mL·min⁻¹, flujo H₂O_(g) = 6,30 mL·min⁻¹, tasa de calentamiento 20 °C·min⁻¹.

5 **FIG. 9** Relación entre constante de ley de Henry (parámetro H, del modelo SLE), el grado de auto-asociación de asfaltenos sobre los sitios activos del catalizados (parámetro K del modelo SLE) y energía de activación calculada a condiciones isotérmicas para la gasificación catalítica con vapor de asfaltenos.

10 **FIG. 10** Isotermas de adsorción para resinas II en presencia de nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales a 25 °C

FIG. 11 Isotermas de adsorción de (A) asfaltenos *n*-C₇ y (B) resinas II sobre nanocatalizador CeNi1Pd1 en los sistemas R:A en relaciones 2:8, 1:1 y 8:2 a 25 °C

15

FIG. 12 Isotermas de desorción para (A) resinas II en presencia de nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales a 25 °C y (B) Porcentajes de desorción de resinas sobre nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales a diferentes concentraciones iniciales de asfaltenos a 25 °C.

20

FIG. 13 Isotermas de desorción de (A) asfaltenos *n*-C₇ y (B) resinas II sobre nanocatalizador CeNi1Pd1 evaluadas a 25 °C sobre los sistemas R:A.

25 **FIG. 14** Porcentajes de desorción de (A) asfaltenos *n*-C₇ y (B) resinas II sobre nanocatalizador de CeNi1Pd1 en sistemas R:A para materiales sin mezclar y relaciones 8:2, 1:1 y 2:8.

30 **FIG. 15** Análisis termogravimétrico de resinas II adsorbidas sobre nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales, rampa 20°C·min⁻², Flujo N₂ 100 mL/min, flujo H₂O_(g) = 6,30 mL/min.

FIG. 16 Perfiles de gases producidos en la descomposición de asfaltenos $n\text{-C}_7$, resinas II y sistemas R:A adsorbidos en el nanocatalizador CeNi1Pd1 a condiciones isotérmicas a 240 °C. Flujo N_2 100 mL/min, flujo $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ = 6,30mL/min.

5 **FIG. 17** Cinéticas de adsorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$ sobre nanopartículas optimizadas a diferentes ciclos de regeneración, para una concentración inicial de asfaltenos $n\text{-C}_7$ de 10 mg/L.

FIG. 18 Isotermas de adsorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$ sobre nanopartículas optimizadas a través de varios ciclos de regeneración para: (a) 25 °C, (b) 50 °C y (c) 80 °C.

10

FIG. 19 Potencial de Polanyi para la adsorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$ sobre el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 a través de los ciclos de regeneración catalítica.

15 **FIG. 20** Relación entre la constante de la ley de Henry y (A) Potencial de adsorción y (B) energía de activación.

FIG. 21 Relación entre el potencial de adsorción y (A) energía de activación y (B) entropía del sistema a través de los ciclos de regeneración.

20

FIG. 22 Diseño de mezcla de centroide simple de tres componentes (SCMD) bielemental para la serie Sm-Fe-Ni.

FIG. 23 Diseño de mezcla de centroide simple de cuatro componentes (SCMD) trielemental para la serie Sm-Fe-Ni-Mo.

25

FIG. 24 (A) Gráfico de la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura y (B) conversión para asfaltenos de vírgenes adsorbidos 0,2 mg/m² y velocidad de calentamiento es de 10 °C/min, para nanocatalizadores en un soporte de nanopartículas de Samario funcionalizado con un sistema monoelemental de TEO.

30

FIG. 25 (A) Gráfico de la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura y (B) conversión para asfaltos vírgenes adsorbidos 0,2 mg/m² y velocidad de calentamiento es de 10 °C/min, para nanocatalizadores en un soporte de nanopartículas de Samario funcionalizado con un sistema bielemental de TEO.

FIG. 26 (A) Gráfico de la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura y (B) conversión para asfaltos vírgenes adsorbidos 0,2 mg/m² y velocidad de calentamiento es de 10 °C/min, para nanocatalizadores en un soporte de nanopartículas de Samario funcionalizado con un sistema trielemental de TEO.

FIG. 27 Energías de activación evaluadas para el craqueo térmico de asfaltos y asfaltos vírgenes con la presencia de un nanocatalizador por el método OFW para la serie Sm-Fe-Ni.

FIG. 28 Energías de activación evaluadas para el craqueo térmico de asfaltos y asfaltos vírgenes con la presencia de un nanocatalizador por el método OFW para la serie Sm-Fe-Mo.

FIG. 29 Energías de activación evaluadas para el craqueo térmico de asfaltos y asfaltos vírgenes con la presencia de un nanocatalizador por el método OFW para la serie Sm-Ni -Mo.

FIG. 30 Energías de activación evaluadas para el craqueo térmico de asfaltos y asfaltos vírgenes con la presencia de un nanocatalizador por el método OFW para la serie Sm-Fe-Ni-Mo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención corresponde a un nanocatalizador que comprende un soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos funcionalizado con un sistema monoelemental,

bielemental, o trielemental de nanopartículas de óxidos de elementos de transición (TEO) caracterizado por un área superficial entre 9 a 180 m²/g.

5 En un aspecto de la invención, el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos se selecciona entre óxido de cerio (Ce), praseodimio (Pr), Lantano (La), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disproso (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb), Lutecio (Lu).

10 En otro aspecto de la invención, los elementos de transición se selecciona entre Escandio (Sc), Titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeseo (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Itrio (Y), Zirconio (Zr), Niobio (Nb), Molibdeno (Mo), Tecnecio (Tc), Rutenio (Ru), Rodio (Rh), Paladio (Pd), Plata (Ag), Lantano (La), Tántalo (Ta), Tungsteno (W), Renio (Re), Osmio (Os), Iridio (Ir), Platino (Pt) u Oro (Au).

15 En otro aspecto de la invención, cuando el sistema es bielemental, tiene óxidos de Níquel-Paladio, óxidos de Cobalto-Paladio, óxidos de Hierro-Paladio, óxidos de Oro-Paladio, óxidos de Hierro-Níquel, óxidos de Níquel-Molibdeno y óxidos de Molibdeno-Hierro.

20 En otro aspecto de la invención, cuando el sistema es trielemental, tiene óxidos de Níquel-Oro-Paladio, óxidos de Níquel-Hierro-Paladio, óxidos de Níquel-Cobalto-Paladio, óxidos de Hierro-Níquel-Molibdeno, óxidos de Níquel-Platino-Hierro, óxidos de Níquel-Molibdeno-Paladio, óxidos de Hierro-Molibdeno-Paladio, óxidos de Hierro-Molibdeno-Platino, óxidos de Hierro-Molibdeno-Oro, óxidos de Oro-Paladio-Platino, óxidos de Níquel-Oro-Platino, óxidos de Molibdeno-Oro-Platino, óxidos de Hierro-Cobalto-Níquel, óxidos de Níquel-Oro-Cobalto y óxidos de Níquel-Paladio-Cobalto.

30 En otro aspecto de la invención, el nanocatalizador de la presente invención reduce la temperatura de descomposición de asfaltenos de 500 °C a entre 180 °C a 360 °C y descompone las resinas del crudo en un tiempo entre 60 y 120 minutos a temperaturas inferiores a 250 °C.

En otro aspecto de la invención, el nanocatalizador de la presente invención mantiene sus propiedades catalíticas después 2 a 40 ciclos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere a un nanocatalizador que comprende un soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos funcionalizado con un sistema monoelemental, bielemental, o trielemental de nanopartículas de óxidos de elementos de transición (TEO).

- 10 Para efectos de la presente invención el término “*nanocatalizador*” hace referencia a un material con propiedades catalíticas para mejorar el factor de recobro y la calidad del hidrocarburo en yacimientos de crudos pesados y extrapesados en procesos de recobro térmico, caracterizado por partículas con tamaño a escala nanométrica. Por su parte el término “*funcionalizado*” hace referencia a la presencia de grupos funcionales reactivos sobre
- 15 la superficie del soporte del nanocatalizador

- Se entiende por “*nanopartículas de compuestos lantánidos*” a los óxidos del grupo de elementos con número atómico de 57 a 71 caracterizados por un tamaño de partícula entre 1 y 100 nanómetros. El soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos se caracteriza por
- 20 sus propiedades tipo redox que les permiten mantener su actividad catalítica, en donde las nanopartículas tienen un tamaño de partícula entre 15 nm a 25 nm, entre 15 nm a 20 nm y entre 20 nm a 25 nm. Entre las nanopartículas de compuestos lantánidos que comprenden el soporte de la presente invención se encuentran, pero no se limitan a, óxido de cerio (Ce), praseodimio (Pr), Lantano (La), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio
- 25 (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprosio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb), Lutecio (Lu). Preferiblemente, el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos es óxido de cerio (Ce), Neodimio (Nd), Samario (Sm), Gadolinio (Gd), Disprosio (Dy), Erblio (Er) y Lutecio (Lu). Preferiblemente, el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos es óxido de cerio (Ce), Samario (Sm), Erblio (Er) y Lutecio (Lu). Preferiblemente,
- 30 el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos es óxido de cerio (Ce) y Samario (Sm).

Preferiblemente, el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos es óxido de cerio (Ce).

Para efectos de la presente invención, la expresión “óxido” para los elementos lantánidos mencionados anteriormente comprende un óxido de dicho elemento en cualquier estado de oxidación. Así, la invención en principio comprende óxidos de elementos de transición tales como: CeO_2 , Ce_2O_3 , SmO , Sm_2O_3 , La_2O_3 , PrO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , EuO , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , y Yb_2O_3 .

De acuerdo a la presente invención el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos se encuentra funcionalizado por un sistema monoelemental, bielemental, o trielemental de nanopartículas de óxidos de elementos de transición (TEO). Para efectos de la presente invención la expresión “*nanopartículas de óxidos de elementos de transición*” hace referencia a nanopartículas de los óxidos de los elementos químicos que están situados en la parte central de la tabla periódica, entre el bloque *d* y *f* cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital *d*, parcialmente lleno de electrones y con tamaño de partícula entre 1 y 100 nanómetros.

Entre las nanopartículas de óxidos de elementos de transición que comprenden la presente invención se encuentran, pero no se limitan a Escandio (Sc), Titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeso (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Itrio (Y), Zirconio (Zr), Niobio (Nb), Molibdeno (Mo), Tecnecio (Tc), Rutenio (Ru), Rodio (Rh), Paladio (Pd), Plata (Ag), Lantano (La), Tántalo (Ta), Tungsteno (W), Renio (Re), Osmio (Os), Iridio (Ir), Platino (Pt) u Oro (Au). Preferiblemente, las nanopartículas de óxidos de elementos de transición son Cromo (Cr), Manganeso (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Zirconio (Zr), Molibdeno (Mo), Paladio (Pd), Platino (Pt) u Oro (Au). Preferiblemente, las nanopartículas de óxidos de elementos de transición son Manganeso (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Zirconio (Zr), Molibdeno (Mo), Paladio (Pd) u Oro (Au).

Para efectos de la presente invención, la expresión “óxido” para los elementos de transición mencionados anteriormente comprende un óxido de dicho elemento en cualquier estado de oxidación. Así, la invención en principio comprende óxidos de elementos de transición tales como: NiO, Ni₂O₃, FeO, Fe₂O₃, CoO, Co₃O₄, PdO, MoO₃, Mo₂O₅, Mo₂O₃, ZnO, Cu₂O, CuO,
5 MnO₂, Cr₂O₃, CrO₃, Sc₂O₃, Ag₂O, RuO₄, Rh₂O₃, RhO₂, RhO, TcO₂, Tc₂O₇, Nb₂O₅, HgO, Hg₂O, Au₂O₃, PtO, PtO₂, IrO₂, IrO₃, Ir₂O₃, IrO.

De acuerdo con la presente invención, el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos se funcionaliza con un sistema monoelemental, bielemental o trielemental, de nanopartículas
10 de óxidos de elementos de transición. La funcionalización se puede realizar mediante cualquier tecnología conocida en el área técnica, por ejemplo, impregnación incipiente, deposición-precipitación, deposición-precipitación de un metal, seguido de impregnación incipiente de otro metal, transformación hidrotérmica, gelación, entre otros.

15 Se entiende por “*sistema monoelemental*” a aquel compuesto por un solo óxidos de elementos de transición. El sistema monoelemental de óxidos de elementos de transición se encuentra, pero no se limitan a óxido de Hierro, óxido de Cobalto, óxido de Paladio, óxido de Molibdeno, óxido de Oro, y óxido de Níquel. El sistema monoelemental de óxidos de elementos de transición se encuentra en una concentración de fracción de masa entre
20 0,01 % y 5 %, entre 0,01 % y 0,20 %, entre 0,2 0% y 0,50 %, entre 0,50 % y 1 %, entre 1 % y 2 %, entre 2 % y 3 %, entre 3 % y 4 % y entre 4 % y 5 % sobre el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos.

Se entiende por un “*sistema bielemental*” aquel compuesto por dos óxidos de diferentes
25 elementos de transición. El sistema bielemental de óxidos de elementos de transición se encuentra, pero no se limitan a óxidos de Níquel-Paladio, óxidos de Cobalto-Paladio, óxidos de Hierro-Paladio, óxidos de Oro-Paladio, óxidos de Hierro-Níquel, óxidos de Níquel-Molibdeno y óxidos de Molibdeno-Hierro.

30 De acuerdo a la presente invención, la relación entre los óxidos de elementos de transición del sistema bielemental es entre 1:1 y 2:1. Preferiblemente, que la relación entre un óxido y

el otro no supere en más del doble % el dopaje del otro elementos de transición. El sistema bielemental de óxidos de elementos de transición se encuentra en una concentración de fracción de masa entre 0,01 % y 5 %, entre 0,01 % y 0,20 %, entre 0,20 % y 0,50 %, entre 0,50 % y 1 %, entre 1 % y 2 %, entre 2 % y 3 %, entre 3 % y 4 % y entre 4 % y 5 % sobre el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos.

Se entiende por un “*sistema trielemental*” aquel compuesto por tres óxidos de diferentes elementos de transición. El sistema trielemental de óxidos de elementos de transición se encuentra, pero no se limitan a óxidos de Níquel-Oro-Paladio, óxidos de Níquel-Hierro-Paladio, óxidos de Níquel-Cobalto-Paladio, óxidos de Hierro-Níquel-Molibdeno, óxidos de Níquel-Platino-Hierro, óxidos de Níquel-Molibdeno-Paladio, óxidos de Hierro-Molibdeno-Paladio, óxidos de Hierro-Molibdeno-Platino, óxidos de Hierro-Molibdeno-Oro, óxidos de Oro-Paladio-Platino, óxidos de Níquel-Oro-Platino, óxidos de Molibdeno-Oro-Platino, óxidos de Hierro-Cobalto-Níquel, óxidos de Níquel-Oro-Cobalto y óxidos de Níquel-Paladio-Cobalto.

De acuerdo a la presente invención, la relación entre los óxidos de elementos de transición del sistema trielemental es entre 1:1:1, 1:2:1, 2:1:1 y 1:1:2. El sistema trielemental de óxidos de elementos de transición se encuentra en una concentración de fracción de masa entre 0,01 % y 5 %, entre 0,01 % y 0,20 %, entre 0,20 % y 0,50 %, entre 0,50 % y 1 %, entre 1 % y 2 %, entre 2 % y 3 %, entre 3 % y 4 % y entre 4 % y 5 % sobre el soporte de nanopartículas de compuestos lantánidos.

Para obtener los nanocatalizadores de la presente invención se dispersan sobre una superficie las nanopartículas de óxidos de elementos lantánidos. Posteriormente, se realiza la funcionalización del soporte mediante cualquier tecnología conocida en el área técnica, por ejemplo, impregnación incipiente, deposición-precipitación, deposición-precipitación de un metal, seguido de impregnación incipiente de otro metal, transformación hidrotérmica, gelación, entre otros.

Preferiblemente, la funcionalización se realiza por impregnación incipiente para lo cual se preparan soluciones de sales solubles precursoras $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para formar los óxidos de Ni, Co, Fe y Pd respectivamente, a concentraciones entre 0.01% y 5.0% en peso, seleccionadas entre acetatos, cloruros y nitratos de las mismas. Las soluciones de las sales precursoras se dejan caer gota a gota sobre el soporte de nanopartículas de elementos lantánidos y mecánicamente se maximiza el área expuesta a dicho fluido, usando una espátula metálica. Las soluciones obtenidas (soporte lantánido impregnado con las sales precursoras de los óxidos metálicos) se secaron entre 90 y 140°C entre 4 y 8 h, y finalmente, el sólido obtenido se calcinó entre 350 y 550 °C entre 4 y 6 h. Las sales precursores de Ni, Pd, Co y Fe se convierten en óxidos después de la calcinación.

Los nanocatalizadores obtenidos en la presente invención se marcaron con el símbolo químico del soporte, seguido del símbolo del elemento de transición y su porcentaje. Por ejemplo, las nanopartículas con cargas de una fracción de masa del 1,0% de NiO y PdO y soporte lantánido de Ce se etiquetan como CeNi1Pd1.

Los nanocatalizadores de la presente invención se caracterizan por un área superficial entre 9 a 180 m²/g, entre 150 a 180 m²/g, entre 120 a 150 m²/g, entre 90 a 120 m²/g, entre 60 a 90 m²/g, entre 30 a 60 m²/g y entre 9 a 30 m²/g.

Con los nanocatalizadores de la presente invención se obtiene un mejoramiento *in-situ* de la calidad de los crudos pesados y extra-pesados a través de la descomposición de las fracciones más pesadas del crudo (asfaltenos y resinas) a temperaturas entre 180°C y 320°C, lo cual implica un menor impacto ambiental, disminución del consumo de solventes para transporte y operaciones de refinería. Para efectos de la presente invención el término “*crudos pesados y extra-pesados*” hace referencia al tipo de petróleo crudo que no fluye con facilidad caracterizado por un índice API inferior a 20 ° lo que significa que su densidad relativa es superior a 0,933. Particularmente, los crudos pesados y extrapesados se caracterizan por la presencia de asfaltenos y resinas. Bajo el término “*asfaltenos*” se entiende compuestos aromáticos y nafténicos de alto peso molecular con un rango de 1000 a 50000 kg/kgmol, que

se encuentran en dispersión coloidal en crudos pesados y extrapesado, son de tipo polar, de estructura amorfa y de fórmula empírica promedio $C_{74}H_{87}NS_2O$. Los asfaltenos pueden ser, asfaltenos vírgenes, asfaltenos $n-C_5$, asfaltenos $n-C_6$, asfaltenos $n-C_7$, asfaltenos $n-C_8$.

- 5 Por su parte el término “*resinas del crudo*” hace referencia a la fracción del crudo constituidas por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, la cual es insoluble en propano líquido, pero soluble en n -heptano, la estructura de las resinas es similar a los asfaltenos, pero son más pequeñas en peso molecular, en el rango de 250 a 1000 kg/kgmol. Poseen una relación más alta de cadenas alifáticas/anillos aromáticos que los asfaltenos, los cuales son
- 10 recubiertos por las resinas. La diferencia existente entre las resinas y los asfaltenos radica en que éstas son solubles en algunas parafinas normales, como el n -pentano y n -heptano, mientras que los asfaltenos no lo son. Las resinas pueden ser Resinas I que hacen referencia a la parte orgánica del petróleo que es posible extraer por medio de soxhlet y Resinas II son aquellas provenientes de un aceite desasfaltado (DAO) y se diferencian en que las Resinas II
- 15 tienen una estructura más polar, centros de carácter básico y especies covalentes que las Resinas I.

Uno de los aspectos importantes de los sistemas catalíticos para la descomposición de asfaltenos es la formación de coque. El “*coque*” es conocido como la fracción más pesada

20 producida a través de los procesos de gratificación de hidrocarburos pesados, que no son capaces de descomponerse debido a su alto peso molecular.

El nanocatalizador de la presente invención se caracteriza por propiedades catalíticas reduciendo la temperatura de descomposición de asfaltenos de 500 °C a entre 180 °C a 360

25 °C, entre 180 °C a 200 °C, entre 200 °C a 220 °C, entre 220 °C y 250 °C, entre 250 °C Y 280 °C, entre 280 a 310 °C, entre 310 °C a 330 °C y entre 330 °C y 360 °C; y descompone las resinas del crudo en un tiempo entre 60 y 120 minutos a temperaturas inferiores entre 180 °C a 220 °C, entre 180 °C a 200°C y entre 200 °C a 220 °C.

30 Los nanocatalizadores de la presente invención son útiles como catalizadores para incrementar la productividad de yacimientos de crudos pesados y extrapesados a través de

procesos de inyección de vapor, combustión *in-situ*, entre otros. Particularmente, los nanocatalizadores de la presente invención se caracterizan por propiedades redox, que le permite al material autoregenerarse y mantener un estado de adsorción y posterior descomposición del material adsorbido, constantemente. Los nanocatalizadores de la presente invención mantienen sus propiedades catalíticas después de 2 a 40 ciclos, de 2 a 10 ciclos, de 10 a 20 ciclos, de 20 a 30 ciclos y de 30 a 40 ciclos.

Por otro lado, el efecto mejorado entre los componentes del nanocatalizador permite un incremento en las interacciones entre los gases producidos a través de la descomposición de los asfaltenos, y de esta forma producir una mayor cantidad de hidrocarburos livianos y gases como CO₂, CO y CH₄. Finalmente, los nanocatalizadores de la presente invención pueden generar una alta producción de hidrogeno, gracias a las interacciones con los diferentes gases inicialmente producidos y de esta forma estabilizar los radicales libres anteriormente craqueados, suprimiendo reacciones de adición y la formación de compuestos de mayor peso molecular (coque).

La presente invención será presentada en detalle a través de los siguientes ejemplos, los cuales son suministrados solamente con propósitos ilustrativos y no con el objetivo de limitar su alcance.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Funcionalización de un soporte de nanopartículas de CeO₂ con un sistema mono y bielemental de TEO seleccionados entre NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄ y PdO

Se prepararon nanocatalizadores en un soporte de nanopartículas de óxido de Cerio (CeO₂) funcionalizadas con sistemas monoelementales y bielementales de nanopartículas de óxidos de elementos de transición (TEO), la funcionalización se realizó con la técnica de impregnación incipiente a partir de soluciones acuosas de cloruro de hierro, cloruro de níquel, cloruro de cobalto y nitrato de paladio, como precursores de Fe, Ni, Co y Pd, respectivamente.

Para lo anterior, se agregaron las nanopartículas de óxido de cerio comerciales (Nanostructured & Amorphous Materials) con diámetro de 22 nm y área superficial de 64 m²/g y se dispersaron homogéneamente sobre una superficie plana. La impregnación de los elementos de transición se desarrolló a partir del uso de sales solubles precursoras de NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, FeCl₃·6H₂O, Pd(NO₃)₂·2H₂O diluidas en 5 mL de agua desionizada por 2 gramos de nanopartículas, en una concentración entre 6 y 20 mg/mL. A través de un pipeteador, se deja caer gota a gota la solución alrededor de las nanopartículas de óxido de cerio, y mecánicamente se maximiza el área expuesta a dicho fluido. Las nanopartículas compuestas obtenidas se secaron a 120°C durante 6 h, y finalmente, el sólido obtenido se calcinó a 450 °C durante 6 h. Los precursores de Ni, Pd, Co y Fe se convierten en óxidos después de la calcinación.

Se evaluaron sistemas monoelementales de nanopartículas de óxidos de elementos de transición (TEO) a una concentración de una fracción de masa del 1 % y 2 % sobre la superficie del soporte de óxido de Cerio, como se observa en la Tabla 1 (CeNi2, CePd2, CeNi1, CePd1) y sistemas bielementales de nanopartículas de óxidos de elementos de transición (TEO) a una concentración fija de una fracción de masa del 1 % sobre la superficie del soporte de óxido de Cerio, como se observa en la Tabla 2 (CeNi1Pd1, CeCo1Pd1 y CeFe1Pd1)..

Tabla 1. Nomenclatura, fracción de masa y fracción molar de los nanocatalizadores a partir de un soporte de cerio (CeO₂) funcionalizadas con sistemas monoelementales de NiO y PdO).

Muestra	Óxidos nominales	Fracción de masa nominal (%)	Fracción molar nominal (%)
CeO ₂	CeO ₂	100,0	100,0
CeNi2	CeO ₂	98,0	99,1
	NiO	2,0	0,9
CePd2	CeO ₂	98,0	98,6
	PdO	2,0	1,4
CeNi1	CeO ₂	99,0	99,6

	NiO	1,0	0,4
CePd1	CeO ₂	99,0	99,3
	PdO	1,0	0,7

Tabla 2. Nomenclatura, fracción de masa y fracción molar de los nanocatalizadores a partir de un soporte de cerio (CeO₂) funcionalizadas con sistemas bielementales de óxidos de metales de transición (NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄ y PdO).

Muestra	Óxidos nominales	Fracción de masa nominal (%)	Fracción molar nominal (%)
CeO ₂	CeO ₂	100,0	100,0
CeNi1Pd1	CeO ₂	98,0	98,8
	NiO	1,0	0,4
	PdO	1,0	0,7
CeFe1Pd1	CeO ₂	98,0	98,4
	Fe ₂ O ₃	1,0	0,9
	PdO	1,0	0,7
CeCo1Pd1	CeO ₂	98,0	97,9
	Co ₃ O ₄	1,0	1,4
	PdO	1,0	0,7

5

De acuerdo a la Tabla 2, se prepararon tres nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales de TEO, basados en una carga de una fracción de masa fija de 1,0% de óxidos de níquel, paladio y cobalto soportados en las nanopartículas de CeO₂ (CeNi1Pd1), 1,0% de óxidos de hierro y paladio (CeFe1Pd1), y 1,0% de óxidos de cobalto y paladio (CeCo1Pd1).

10

Caracterización

El tamaño y la morfología de tres nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales de TEO y del soporte sin funcionalizar se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) utilizando un microscopio Tecnai G2 F20 (FEI, Hillsboro, OR, EE. UU.). Adicionalmente, se determinó la dispersión dinámica de la luz (DLS) utilizando un nanoplus-3 de Micromeritics (Norcross, GA, EE. UU.).

15

Los resultados obtenidos muestran que la superficie de las nanopartículas de CeO_2 es de $65 \text{ m}^2/\text{g} \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$, y que esta disminuye ligeramente una vez se funcionaliza con las nanopartículas de óxidos TEO como se observa en la Tabla 3. Sin embargo, el área de la superficie no se ve afectada considerablemente ya que el material de soporte no es poroso y no hay poros que puedan bloquearse. Por su parte, los resultados de DLS mostraron que el diámetro hidrodinámico medio de las nanopartículas de CeO_2 es de 22 nm, confirmando su naturaleza nanométrica (FIG. 1). Las micrografías TEM de los nanocatalizadores CeNi1Pd1 , CeCo1Pd1 y CeFe1Pd1 (FIG. 2), evidencia una morfología indefinida del material de soporte y planos de cristalización en los nanocristales de los óxidos TEO.

La dispersión de los óxidos de metales y el diámetro promedio de los mismo sobre el soporte de nanopartículas de óxidos de CeO_2 se determinó por quimisorción de pulso, usando titulación H_2 con un Chembet 3000 (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EE. UU), para esto se adicionaron 100 mg de los nanocatalizadores en un tubo de cuarzo en forma de U previamente secado a 200°C durante 1 h. Posteriormente, el tubo con los nanocatalizadores se sometieron a 600°C durante 1 h en una fracción volumétrica del 10% de H_2 en Ar a $80 \text{ mL}/\text{min}$ y purgado con Ar que fluye durante 1 h hasta que las muestras alcancen la temperatura ambiente. Los pulsos de hidrógeno continuaron hasta que no se observó absorción adicional de H_2 . El área de superficie (S_{BET}) se midió usando la fisisorción de N_2 a -196°C usando un Aurosorb-1 Quantacrome (EE. UU.) siguiendo el método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller. Los tamaños de los cristales de óxido de TEO y su dispersión en el la superficie del soporte de óxido de CeO_2 se muestra en la Tabla 3.

Tabla. 3 Valores estimados de área superficial (S_{BET}), diámetro medio de cristal (dp) de NiO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 y PdO y porcentaje de dispersión de los metales de transición sobre el soporte de CeO_2

Muestra	$S_{\text{BET}} \pm 0,1$ m^2/g	dp (nm $\pm$ 0,2 nm)				Dispersión (%)	
		NiO	Co_3O_4	Fe_2O_3	PdO	NiO/ Co_3O_4 / Fe_2O_3	PdO
CeO_2	67,0	----	----	----	----	----	----
CeNi1Pd1	63,8	6,4	----	----	3,9	12,7	38,6
CeFe1Pd1	64,1	----	----	5,4	6,9	11,2	12,8

CeCo1Pd1	64,4	----	1,9	----	6,1	18,1	20,4
----------	------	------	-----	------	-----	------	------

Como se observa en la Tabla 3 la dispersión de las nanopartículas de PdO aumentó en las muestras el orden de CeFe1Pd1 < CeCo1Pd1 < CeNi1Pd1. En general, para todas las muestras, un tamaño de cristal más pequeño implica una mayor dispersión de los mismos en la superficie del soporte.

Lo anterior demuestra que los TEO empleados para el sistema monoelemental y bielemental de funcionalización tienen un efecto técnico mejorado que evita los procesos de sinterización y, por lo tanto, genera una superficie menos heterogénea debido a la alta dispersión de estos cristales en el soporte.

Ejemplo 2: Funcionalización de nanopartículas de CeO₂ variando la fracción molar de un sistema bielemental de TEO seleccionados entre NiO y PdO

Se realizó un diseño de mezcla de centroide simple de tres componentes (SCMD) de experimentos para diferentes concentraciones de los TEO seleccionados NiO y PdO hasta fracciones en masa del 2% como se observa en la FIG. 3.

Para esto, se prepararon muestras con los precursores de sal según el SCMD, variando la fracción de masa del óxido de níquel entre 0,66% a 1,0% y de óxido de paladio entre 0,66% a 1,1% (Tabla. 4).

Tabla 4. Valores del área superficial para las nanopartículas de cerio variando la fracción molar de un sistema bielemental de TEO seleccionados entre NiO y PdO

Muestra	S _{BET} ± 0,1 m ² /g
CeNi0.66Pd0.66	63.59
CeNi0.89Pd1.1	64.46
CeNi1Pd1	63.85

Ejemplo 3: Isotermas de adsorción de asfaltenos *n*-C₇ con nanocatalizadores de CeO₂ funcionalizados con nanopartículas de TEO

Se prepararon soluciones modelo disolviendo una cantidad deseada de los asfaltenos en tolueno. El procedimiento comenzó con una solución stock que contiene 1500 mg/L de *n*-C₇ asfaltenos diluidos a diferentes concentraciones. La concentración inicial de soluciones de *n*-C₇ asfaltenos varió de 100 mg/L a 1500 mg/L a la cual posteriormente se le adicionaron los nanocatalizadores a partir de nanopartículas de CeO₂ funcionalizadas con diferentes óxidos de elementos de transición (TEO) en una relación 1:10 de volumen de solución a masa seca de nanocatalizador.

Posteriormente, las mezclas se agitaron a 200 rpm y se dejaron equilibrar durante 24 h, tiempo necesario para asegurar el equilibrio de adsorción. Los nanocatalizadores con asfaltenos adsorbidos se separaron por centrifugación a 5000 rpm durante 45 minutos y posteriormente se secaron en un horno de vacío a 60 °C durante 24 h. Los cambios en la concentración de asfaltenos en solución después de la adsorción se determinaron por espectrofotometría UV-vis utilizando un espectrofotómetro Genesys 10S (Thermo Scientific, Waltham, MA, EE. UU).

La cantidad de asfaltenos adsorbidos q (mg/m²) se determinó por balance de masa:

$$q = \frac{C_0 - C_E}{A} V$$

donde C_E es la concentración de equilibrio de asfaltenos en el sobrenadante, C₀ es la concentración inicial de asfaltenos *n*-C₇ en solución, A (m²/g) es el área de superficie seca de los nanocatalizadores, y V (L) es el volumen de la solución.

La FIG. 4 muestra las isothermas de adsorción a 25°C para las nanopartículas CeNi1Pd, CeCo1Pd1 y CeFe1Pd1 junto con el ajuste del modelo SLE. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), las isothermas de adsorción obtenidas son de tipo Ib. Como se observa en los resultados de la FIG. 4A y B, en los tres sistemas bielementales probados, la adsorción aumentó en el orden CeO₂ < CeFe1Pd1 < CeCo1Pd1 < CeNi1Pd1.

Además, estos resultados se corroboran con los parámetros obtenidos por el modelo SLE, donde el valor de H disminuyó en el orden CeO₂ > CeFe1Pd1 > CeCo1Pd1 > CeNi1Pd1

(Tabla 5), lo que indica que había una mayor afinidad entre los asfaltenos y los nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales de óxidos de TEO. Los resultados obtenidos demuestran que los nanocatalizadores de la presente invención tienen una buena capacidad para interactuar con moléculas carbonosas y activar los enlaces C-C, C-O, C-N y C-H que permiten usarlas en reacciones como el craqueo, la isomerización y el hidro-procesamiento de fracciones pesadas, entre otras. De acuerdo con los experimentos de adsorción y los valores del modelo SLE, la afinidad por la captación de asfaltenos por las diferentes nanopartículas cambia debido a la presencia de los diferentes TEO utilizados, mostrando una mayor afinidad por los óxidos de Ni que por los otros sistemas. Por lo tanto, se puede establecer que estos materiales híbridos de TEO/CeO₂ interactúan con las moléculas de asfaltenos a través de enlaces coordinados (HA-TE).

Es bien sabido que los grupos funcionales orgánicos que contienen HA (O, N y S) son bases de Lewis debido a los pares de electrones solitarios ubicados en ellos. Por lo tanto, esta familia de moléculas puede formar enlaces coordinados al interactuar con los ácidos de Lewis, como los elementos de transición (TEO) con orbitales y fuerza adecuados. Se espera que la acidez de Lewis cambie a medida que aumenta el grupo periódico para los diferentes elementos. Esto puede explicarse por el aumento de la carga nuclear efectiva ($Fe < Co < Ni$). Por otro lado, la interacción entre TEO y Pd muestra efectos sorprendentes que mejoran los rendimientos catalíticos.

A partir de los resultados obtenidos de las isothermas de adsorción se seleccionó el sistema Ni-Pd para optimizar las concentraciones de los TEO sobre el soporte de CeO₂ de acuerdo con el diseño de experimentos de mezcla de centroide simplex del Ejemplo 1 y 2. La FIG 4B muestra las isothermas de adsorción a 25 °C de asfaltenos *n*-C₇ en las nanopartículas establecidas en el SCMD. En general, todas las muestras mostraron una alta afinidad de adsorción para los asfaltenos *n*-C₇. La captación de asfaltenos sigue el orden CeNi1Pd1 > CePd2 > CeNi0.66Pd0.66 > CeNi2 > CePd1 > CeNi1 > CeO₂. La Tabla 5 resume los parámetros estimados de SLE para todas las nanopartículas evaluadas. Los valores para el parámetro H (relacionado con la afinidad por la adsorción) aumentan en el orden CeNi1Pd1 < CePd2 < CeNi0.66Pd0.66 < CeNi2 < CePd1 < CeNi1 < CeO₂, corroborando que la carga

del metal en la superficie de soporte es importante ya que es más pequeño para las nanopartículas CePd2 y CeNi2 que para los materiales CePd1 y CeNi1.

5 **Tabla 5.** Valores estimados de los parámetros del modelo SLE para isothermas de adsorción de asfaltenos *n*-C₇ sobre nanopartículas CeO₂ y nanopartículas CeO₂ funcionalizadas con Ni, Fe, Co y Pd, a 25 °C.

Material	$H \pm 0.02$ (mg·g ⁻¹) × 10 ⁻²	$K \pm 0.08$ (g·g ⁻¹)	$q_m \pm 0.01$ (g·g ⁻¹)	RSM (%)
CeO ₂	10,12	0,21	0,13	0,02
CePd1	7,19	0,29	0,16	0,03
CeNi1	7,34	0,03	0,15	0,04
CePd2	6,25	0,39	0,18	0,01
CeNi2	6,70	0,04	0,16	0,01
CeNi0.66Pd0.66	6,61	0,05	0,16	0,02
CeNi1Pd1	6,02	0,06	0,22	0,01
CeFe1Pd1	6,58	0,04	0,17	0,02
CeCo1Pd	5,34	0,06	0,19	0,01
Ce Ni0.89Pd1.1	2,84	0,04	0,25	0,01

Además, el valor de H es menor para el sistema bielemental (CeNi1Pd1), lo que indica que las propiedades que el material adquiere por los dos óxidos aumentan su capacidad de adsorción y afinidad por los asfaltenos *n*-C₇. Por otro lado, el parámetro K sigue la misma tendencia que H, indicando la mayor tasa de asociación de moléculas de asfaltenos una vez que los sitios primarios fueron ocupados por el soporte de nanopartículas sin metales en su superficie. Esto sugiere que las nanopartículas de TEO con soporte de cerio son más propensas a inhibir la autoasociación de asfaltenos sobre su superficie que el soporte.

Ejemplo 4: Análisis termogravimétrico de asfaltenos adsorbidos con nanocatalizadores de CeO₂ funcionalizados con un sistema bielemental de TEO seleccionados entre NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄ y PdO

La gasificación catalítica con vapor de asfaltenos *n*-C₇ adsorbidos sobre los nanocatalizadores se llevó a cabo utilizando un analizador termogravimétrico Q50 (TA Instruments, Inc., New Castel, DE, EE. UU) acoplado a un dispositivo IR-Affinity-1 FTIR (Shimadzu, Kyoto, Japón) con una celda de gas para analizar los gases producidos durante el proceso de descomposición. Para los experimentos de gasificación, el flujo de N₂ se fijó en

100 mL/min y al mismo tiempo se introdujo $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ en el sistema a una velocidad de flujo de 6.30 mL/min usando un saturador de gas lleno de agua destilada a temperatura fija controlada por un baño termostático.

- 5 La FIG. 5A muestra la tasa de pérdida de masa de asfaltenos $n\text{-C}_7$ en presencia y ausencia de los nanocatalizadores no funcionalizados y funcionalizados con nanopartículas de óxidos metálicos de Ni, Fe, Co y Pd. Particularmente, la FIG 5A muestra que para los asfaltenos vírgenes $n\text{-C}_7$, la descomposición ocurre entre 400 °C y 550 °C. Cuando los asfaltenos se adsorben los nanocatalizadores, la gasificación de los mismos parece ocurrir a temperaturas
10 significativamente más bajas.

El rango de temperatura evaluado se dividió en tres regiones, la primera es la región de baja temperatura (LTR) cuyos valores de temperatura varían entre 200 °C y 250 °C. La segunda región de temperatura media (MTR) será de 251 °C a 450 °C, y de 451° C a 600 °C será la
15 región de alta temperatura (HTR). La gráfica de la FIG. 5A , se puede observar que las nanopartículas de CeO_2 sin funcionalización reducen la temperatura de descomposición de los asfaltenos $n\text{-C}_7$ de aproximadamente 455 °C a 370 °C. Sin embargo, todas las muestras funcionalizadas logran reducir la temperatura de descomposición de los asfaltenos $n\text{-C}_7$ de HTR a LTR en el orden $\text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Adicionalmente, esta descomposición se
20 genera en varias etapas para los tres casos, lo que indica una distribución de tamaños de asfaltenos (peso molecular bajo, medio y alto). Los componentes con menor peso molecular se descomponen a temperaturas más bajas, y estos valores varían para todas las nanopartículas debido a los electrones de transferencia que los diferentes TEO tienen gracias a sus cargas en la superficie de CeO_2 .

25

La descomposición de los asfaltenos $n\text{-C}_7$ sobre el nanocatalizador CeNi1Pd1 comienza a 220 °C en la región LTR, continúa a 310 °C en la región MTR, donde descompone cadenas mayores de hidrocarburos y termina en esta misma región a 375 °C. Esto significa que, durante el proceso de gasificación, los compuestos más pesados se rompieron en cadenas de
30 hidrocarburos de peso molecular más bajo, ya sea por la pérdida de heteroátomos en la ruptura de enlaces (C–S, C–N, C–O) o la descomposición de enlaces C–C y C–H.

Los nanocatalizadores CeCo1Pd1 y CeFe1Pd1, producen descomposición de asfaltenos *n*-C₇ en las tres regiones, a 230 °C, 350 °C, 455 °C y 250 °C, 370 °C y 455 °C, respectivamente. Entre estos dos sistemas, el sistema CeCo1Pd1 en la región HTR produce una menor pérdida de masa en comparación con CeFe1Pd1. Es claro que, entre los tres sistemas evaluados, el sistema formado por Ni y Pd tuvo un efecto técnico mejorado reflejado en su mejor desempeño para la descomposición de los asfaltenos *n*-C₇ en la región LTR.

Además, las diferencias en la intensidad de las señales en las diferentes regiones podrían deberse a la supresión de las reacciones de adición de los asfaltenos *n*-C₇ después de la descomposición. Las muestras que indican picos con intensidades más bajas que en la MTR y la HTR tienen una actividad catalítica más alta, ya que promoverían una descomposición temprana independientemente del peso molecular del asfaltado adsorbido.

La FIG 5B muestra la conversión o el grado de reacción (α) de los asfaltenos *n*-C₇ en presencia y ausencia de los nanocatalizadores en función del tiempo en condiciones isotérmicas de 240 °C. Como se observa a partir de la FIG. 5B, la funcionalización con nanopartículas de TEO genera un efecto catalítico reflejado en el tiempo de descomposición o velocidad de reacción, que es más baja para el nanocatalizador de CeNi1Pd1, seguida de CeCo1Pd1, CeFe1Pd1 y CeO₂. Sin embargo, se logró un cambio importante en la conversión de asfaltenos vírgenes para todas las muestras.

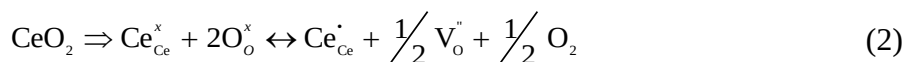
Una mayor actividad catalítica se obtuvo con las nanopartículas de CeNi1Pd1 con un 89% de conversión de asfaltenos en menos de 100 minutos a 240 °C. Es importante señalar que las diferencias en la actividad catalítica están relacionadas con el efecto técnico mejorado del TEO particular en la superficie del soporte de nanopartículas de CeO₂ y las interacciones entre asfaltenos y nanopartículas, ya que los asfaltenos, al ser compuestos no puros, podrían tener diferentes selectividades para diferentes compuestos. El mejor comportamiento catalítico correspondiente al sistema bielemental Ni-Pd podría deberse a la inhibición del crecimiento del nanocrystal de PdO y la dispersión aumentada sobre la superficie de CeO₂.

Ejemplo 5: Perfiles de gases producidos en la descomposición de asfaltenos *n*-C₇ adsorbidos con nanocatalizadores de CeO₂ funcionalizados con un sistema bielemental

de TEO seleccionados entre óxidos de NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄ y PdO

Los productos gaseosos de la gasificación de asfaltenos se evaluaron utilizando un dispositivo FTIR acoplado a la TGA. a 240 °C. Durante la gasificación con vapor de asfaltenos *n*-C₇, se producen una serie de reacciones, como la reacción de cambio de agua-gas (WGS), la reacción de oxidación parcial, la reacción de Boudouard, la reacción de metanización y la reacción de reformado con vapor, entre otras, generando como productos principales CO, CO₂, CH₄, NO_x e hidrocarburos ligeros (LHC). La evolución de los productos gaseosos durante el proceso de gasificación de asfaltenos vírgenes y asfaltenos adsorbidos por los nanocatalizadores CeNi1Pd1, CeCo1Pd1 y CeFe1Pd1 se muestra en la FIG. 6.

Los resultados se normalizan en función de la señal con la intensidad más alta que corresponde a la producción de gases para CeNi1Pd1, en todos los casos. Los gases que se están produciendo se deben inicialmente al efecto catalítico de CeO₂ y su ciclo redox (Ce⁴⁺/Ce³⁺) que permite la adsorción de oxígeno en condiciones de oxidación y su liberación en condiciones reducidas, como se muestra en las Ecuaciones (1) y (2):



Los sistemas bielementales sobre el soporte aumentan la producción de gas en el orden Fe₂O₃ < Co₃O₄ < NiO. El alto rendimiento del sistema CeNi1Pd1 se debe principalmente a la influencia de los óxidos de níquel como material dispersante junto con el óxido de cerio como material de soporte activo en la aceleración de la producción de la reacción de WGS a bajas temperaturas (240 °C) debido a las vacantes de aniones de oxígeno en la superficie. Esta reacción está generalmente asociada a dos mecanismos en los que el óxido de cerio genera un efecto catalítico: (a) mecanismo asociativo mediado por especies de metanoato; y (b) mecanismo redox, que es ampliamente favorecido por la adición de metales nobles sobre el soporte.

Como se evidencia de la FIG. 6 la producción de gas aumenta en el orden asfaltenos vírgenes $\text{CeO}_2 < \text{CeFe1Pd1} < \text{CeCo1Pd1} < \text{CeNi1Pd1}$. Para todos los casos, el perfil de evolución aumenta constantemente con el tiempo. La disminución en el tiempo en que comienza la producción gaseosa con la adición de las nanopartículas CeO_2 , CeNi1Pd1 , CeCo1Pd1 y CeFe1Pd1 , corrobora la actividad catalítica de la misma, mostrando una mejora el nanocatalizador CeNi1Pd1 sobre las demás.

Ejemplo 6: Evaluación de la formación de Coque con nanocatalizadores de CeO_2 funcionalizados con un sistema bielemental de TEO seleccionados entre óxidos de NiO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 y PdO

Para los asfaltenos en presencia y ausencia de CeO_2 , CeNi1Pd , CeCo1Pd1 y CeFe1Pd1 , el rendimiento del coque se evaluó bajo una atmósfera de aire de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, con un caudal de 100 mL/min .

La FIG. 6 muestra los resultados obtenidos para el rendimiento de coque de las muestras evaluadas. Para los asfaltenos vírgenes $n\text{-C}_7$, el rendimiento del coque se estimó en una fracción de masa del $63\% \pm 2\%$ y para los asfaltenos $n\text{-C}_7$ adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de CeO_2 , el rendimiento del coque fue del $8,1\% \pm 0,1\%$. En el caso de los nanocatalizadores, el rendimiento del coque sigue la tendencia $\text{CeFe1Pd1} > \text{CeCo1Pd1} \cong \text{CeNi1Pd1}$ con una inhibición de la producción de coque de más del 99%, con respecto al soporte de CeO_2 .

En general, y a través del análisis realizado en cada una de las pruebas, el nanocatalizador que tiene un mejor desempeño con respecto a la actividad catalítica se refiere a CeNi1Pd1 . Además, la pareja de Ni-Pd se selecciona para los siguientes experimentos. Es importante enfatizar en este punto que las nanopartículas CeO_2 , CeFe1Pd1 y CeCo1Pd1 también tienen un buen efecto catalítico en las reacciones que generan la descomposición de los asfaltenos.

Ejemplo 7: Determinación del efecto de la carga de asfaltenos en la descomposición de los mismos

El nanocatalizador CeNi1Pd1 se utilizó para evaluar el efecto de la cantidad de asfaltenos sobre la temperatura de descomposición de los mismos. Para este análisis, se evaluaron tres cargas diferentes de asfaltenos: 0,2 mg/m², 0,05 mg/m² y 0,02 mg/m² y se sometieron a un análisis termogravimétrico en condiciones isotérmicas de 220 °C, temperatura a la cual se genera el primer pico de descomposición para esta muestra.

La FIG 7A, muestra la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura para nanocatalizador CeNi1Pd1 con diferentes cantidades adsorbidas de asfaltenos. Las tres muestras exhiben 2 picos de pérdida de masa predominantes, sin embargo, a medida que la carga de asfaltenos disminuye, el primer pico aumenta y el segundo disminuye, lo que evidencia un mayor efecto catalítico para la nanopartícula. Este efecto se debe posiblemente al hecho de que los asfaltenos adsorbidos logran alcanzar los sitios activos de metal y no los sitios activos de cerio, por lo que logran descomponerse a temperaturas mucho más bajas, ya que anteriormente se ha demostrado que con la adición de elementos de transición en nanopartículas superficie, logró disminuir la temperatura de descomposición del asfaltenos en mayor medida. Por otro lado, la FIG 7B, muestra el gráfico de conversión para el nanocatalizador con las tres cargas probadas de asfaltenos *n*-C₇. Como se esperaba, cuando la cantidad de asfaltenos disminuye, la conversión aumenta, debido al hecho de que hay un mayor número de sitios activos libres para la reacción.

Ejemplo 8: Maximización de Conversión de Asfaltenos a través de diseño de mezclas

La conversión máxima de los asfaltenos adsorbidos en los nanocatalizadores se utilizó como variable de respuesta al realizar la maximización. El proceso se llevó a cabo para obtener el mejor sistema entre las tres parejas de funcionalización evaluadas (es decir, CeNi1Pd1) para una cantidad adsorbida de asfaltenos de 0,02 mg/m² en condiciones isotérmicas a 220°C según los resultados de la FIG.8. STATGRAPHICS Centurion XVI se utilizó el software para obtener los resultados estadísticos, y el proceso se validó utilizando el modelo cúbico especial con un $R^2 > 0,99$.

De esta manera, es posible predecir la conversión de asfaltenos para cualquier concentración de Ce, Pd y Ni en el rango evaluado. El punto óptimo para la maximización de la conversión

se encuentra para dosis de fracciones en masa de 1,1 % y 0,89 % de paladio y níquel, respectivamente (CeNi0.89Pd1.1). Para esta muestra, se construyó una isoterma de adsorción como se mostró anteriormente en la FIG.4. Como se puede ver, el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 tiene un mejor desempeño que todas las muestras, excepto CeNi1Pd1 y CePd2 para Co < 500 mg/L.

La FIG. 8 muestra la conversión de asfaltenos usando el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 en comparación con todas las muestras evaluadas de la SCMD, donde se puede observar una reducción en el tiempo de reacción para la descomposición del asfaltenos para la muestra optimizada, incluido el material CeNi1Pd1. Además, los resultados en la FIG. 8 indican que se obtiene una mejor actividad catalítica para muestras funcionalizadas con sistemas bimetalicas con respecto a las nanopartículas mono elemental. Sin embargo, el SPd2 muestra un mejor rendimiento que el sistema bielemental CeNi0.66Pd0.66, lo que indica que la presencia de PdO es un parámetro clave del controlador en la actividad catalítica del material.

Estos resultados también corroboran que el tamaño de los cristalitos y la dispersión de la fase activa conducen a una descomposición más eficiente. La importancia de esta optimización radica en la reducción del porcentaje de TEO para generar un mejor efecto catalítico y una reducción de la concentración de Pd en casi el 50% con respecto a la muestra de SPd2.

Ejemplo 9: Energía de Activación y Cinética de Reacción

Para evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas con asfaltenos adsorbidos, se presentan los valores de energía de activación y cinética de reacción. La energía de activación se ha calculado a partir de la pendiente de la línea recta $\ln(t_{a,i})$ vs $\frac{1}{T_i}$. Los resultados obtenidos se listan en la Tabla 6.

Tabla 6. Energía de activación y cinéticas de reacción de asfaltenos n-C₇ en presencia y ausencia de nanopartículas

Muestra	Temperatura °C	Ea (kJ)	Cinética - 50% conversión
	360	211,51	0,012

Asfaltenos <i>n</i>-C₇	370		0,018
	380		0,032
CeO₂	230		0,013
	240	44,04	0,021
	250		0,879
CeNi1Pd1	230		0,018
	240	29,59	0,040
	250		0,100
CeNi0,89Pd1,1	230		0,029
	240	25,35	0,084
	250		0,179

La energía de activación es menor en todos los casos en presencia de los nanocatalizadores que en asfaltenos vírgenes, lo que indica que la funcionalización con nanopartículas de TEO provoca un cambio en el mecanismo de reacción. De acuerdo a la Tabla 6 los nanocatalizadores siguen la secuencia CeNi0,89Pd1,1<CeNi1Pd1<CeO₂. A partir de estos datos, es necesario evaluar el valor de la energía de activación dependiendo de los diferentes mecanismos de reacción. Los valores estimados de la reacción al 50% son una estimación de la velocidad de reacción potencial alcanzable sin la barrera de reacción, representa una variable efectiva cuando se compara la actividad catalítica de las nanopartículas de TEO. Teniendo en cuenta lo anterior, la velocidad cinética de reacción fue más rápida para CeNi0.89Pd1.1 que para CeNi1Pd1, y esta última fue más rápida que CeO₂, lo que demuestra que la reacción de descomposición termo-oxidativa del asfaltenos también es específica del óxido de TEO empleado.

La FIG. 9 muestra la relación entre el comportamiento de adsorción de acuerdo con los parámetros del modelo SLE y la actividad catalítica de los sistemas CeO₂, CeNi1Pd1 y CeNi0.89Pd1.1 en términos de la energía de activación efectiva. Se puede observar en la FIG. 9 una relación directa entre la constante de la ley de Henry (afinidad de adsorción) y la energía requerida para llevar a cabo la gasificación catalítica de vapor de los asfaltenos *n*-C₇.

Los valores de energía de activación disminuyen en el orden CeO₂>CeNi1Pd1>CeNi0.89Pd1.1, lo que indica que existe un efecto técnico mejorado entre el soporte y los agentes funcionalizadores (NiO y PdO). La presencia de estas fases activas

también aumenta la afinidad de los asfaltenos $n\text{-C}_7$ principalmente en los sitios activos que pertenecen a los TEO.

5 Se observa que la energía de activación efectiva aumentó a medida que aumentaba el parámetro K, lo que sugiere que para una mayor autoasociación de asfaltenos sobre los sitios activos de las nanopartículas, se requiere mayor energía para la descomposición. Esto podría deberse a la proximidad del asfalteno a la fase activa que es menor para los sistemas con multicapas. Además, los resultados indican que la distribución de la fase activa sobre el soporte de CeO_2 es un factor de control para la adsorción y la posterior descomposición catalítica de los asfaltenos.

Ejemplo 10: Evaluación de las isotermas de adsorción de los nanocatalizadores con sistemas resina:asfaltenos

15 Para la extracción de resinas, se añadió sílice cromatográfica al crudo desasfaltado (DAO), en una relación 1:1 y se sometió a agitación magnética durante 24 h. Al final del período de agitación, la sílice cromatográfica se filtra de la solución y, por cada gramo de petróleo crudo, se agregan 10 mL de cloroformo generando la desorción de la solución de las resinas II. Finalmente, el sobrenadante se dejó evaporar para obtener resinas II. Aisladas de la matriz del crudo, se procede a formar los sistemas R:A, mezclas de resinas II y asfaltenos $n\text{-C}_7$ en relaciones molares 8:2, 1:1 y 2:8. Para esto, los hidrocarburos se añaden un volumen de control, (tolueno), se cometen a agitación magnética por 2 horas, y se deja evaporar el solvente.

25 Las isotermas de adsorción de resinas II a 25 °C para los nanocatalizadores CeNi1Pd1 , CeCo1Pd1 , CeFe1Pd1 y CeO_2 junto con el ajuste del modelo SLE se muestran en la FIG. 10. A partir de las isotermas de adsorción de las resinas II en los nanocatalizadores CeNi1Pd1 y CeFe1Pd1 , se observa una alta afinidad tanto a bajas como a altas concentraciones de resinas II.

30

Este comportamiento según la IUPAC corresponde a una isoterma tipo Ib, y esto se explica a las interacciones formadas por los grupos funcionales de NiO y Fe₂O₃ en la superficie de la nanopartícula con los enlaces activos y los heteroátomos en la estructura química de las resinas. Sobre la adsorción de resinas II en el soporte no funcionalizado y el nanocatalizador CeCo1Pd1 para bajas concentraciones, la adsorción en los sitios activos accesibles para resinas II es alta y muestra que existe una alta afinidad para esta región de concentración. De este modo, se puede observar una isoterma del tipo I. Cuando aumenta la concentración de las resinas II, aumenta la formación de agregados y, por lo tanto, las resinas II de mayor tamaño no pueden difundirse a través del material, lo que genera una adsorción de tipo multicapa en los sitios activos accesibles para estos agregados, observando que, para concentraciones altas, el comportamiento es similar al de una isoterma tipo III.

Esto muestra que, aunque las interacciones resina-resina son bajas en la fase masiva, una vez adsorbidas en la superficie de las nanopartículas, estas interacciones ganan fuerza, permitiendo la auto asociación de resinas II a través de enlaces coordinados y entre enlaces de moléculas basadas en carbono y heteroátomos (C-C, C-N, C-O) gracias al carácter polar de esta fracción de petróleo crudo. En este sentido, la adsorción aumenta como sigue CeO₂ < CeCo1Pd1 < CeFe1Pd1 < CeNi1Pd1, y debido a la presencia de elementos de transición, la adsorción de moléculas polares en las nanopartículas está controlada en un alto grado por la acidez de Lewis, lo que favorece la adsorción en las nanopartículas funcionalizadas en comparación con el soporte. A diferencia de la adsorción de asfaltenos *n*-C₇ (FIG. 4), la adsorción de las resinas II es mayor para la pareja Fe-Pd con respecto a Co-Pd. Este fenómeno se explica por el hecho de que las resinas probablemente tienen en su estructura molecular con más grupos funcionales relacionados e interacciones más fuertes con las nanopartículas de Fe₂O₃.

El nanocatalizador que mostró el mejor rendimiento al adsorber las resinas II y los asfaltenos *n*-C₇ fue el CeNi1Pd1, por lo que en esta muestra se evaluó la adsorción competitiva entre los asfaltenos y las resinas II para diferentes proporciones R:A y se muestran los resultados en la FIG. 11 junto con la configuración del modelo SLE.

La FIG. 11A muestra que la afinidad de adsorción entre los asfaltenos $n\text{-C}_7$ y el nanocatalizador CeNi1Pd1 disminuye a medida que aumenta la cantidad de resina II en el sistema, aunque la tendencia se mantiene en una isoterma tipo I para los sistemas 2:8 y 1:1. En cuanto al sistema 2:8, la isoterma obtenida se comporta de tipo III según la IUPAC. El

5 cambio en la afinidad adsorbente-adsorbato puede estar relacionado con una interrupción o cambio en la estructura coloidal de los asfaltenos $n\text{-C}_7$. Aquí, la presencia de resinas II promueve la formación de una micela con un núcleo de asfaltenos polar rodeado de resinas II y evita las interacciones asfaltenos-asfaltenos evitando su autoasociación.

10 Además, debido a la alta selectividad que presentaron las nanopartículas de CeNi1Pd1 para las resinas II, se genera una adsorción competitiva entre las dos fracciones polares. De esta manera, hay una reducción de los sitios de superficie activa ocupados por la resina II y que normalmente estaban disponibles para la adsorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$.

15 Por otro lado, la FIG. 11B muestra las isotermas de adsorción de las resinas II en presencia de asfaltenos $n\text{-C}_7$ en diferentes proporciones R:A. En general, se observa que las isotermas de adsorción continúan su comportamiento de tipo I para las proporciones 8:2 y 1:1. Sin embargo, el sistema 2:8, la alta presencia de asfaltenos $n\text{-C}_7$ genera un cambio en el tipo de isoterma al tipo III. En ambos casos, indicaron que la adsorción de este componente también

20 está influenciada por la presencia o ausencia de asfaltenos $n\text{-C}_7$.

En general, la adsorción de resinas II en las nanopartículas aumenta a medida que aumenta la cantidad de resinas II en el sistema, siguiendo el orden $8:2 < 1:1 < 2:8$. Este comportamiento se debe a la alta afinidad mostrada por las resinas II y las nanopartículas de

25 CeNi1Pd1. Las interacciones formadas entre los grupos funcionales de los óxidos metálicos y los heteroátomos en la estructura molecular de las resinas II son más fuertes que las interacciones resinas-resinas y resinas-asfaltenos por la presencia de sitios ácidos y básicos que generan los TEO y CeO_2 respectivamente. El comportamiento multicapa de la relación 2:8 se relaciona con la suposición de que las interacciones resina-asfaltenos son mayores que

30 la interacción resina-resina, y que el alto contenido de asfaltenos $n\text{-C}_7$ en este sistema favorece las primeras interacciones.

La Tabla 7 presenta los parámetros H, K, y Qm del modelo SLE, para cada nanocatalizador evaluado, donde los resultados se presentan en orden descendente con respecto a la cantidad máxima adsorbida. El ajuste de los datos experimentales a través del modelo SLE muestra la existencia de una mayor afinidad por el nanocatalizador CeNi1Pd1 en su interacción con las resinas II y los asfaltenos *n*-C₇ como componentes individuales.

Tabla 7. Valores estimados de los parámetros del modelo SLE para la adsorción de asfaltenos *n*-C₇ y/o resinas II en nanopartículas bimetálicas

Muestra	R:A	Asfaltenos <i>n</i> -C ₇				Resinas II			
		<i>H</i> (mg/g) x10 ⁻²	<i>K</i> (g/g) x10 ⁻²	<i>q_m</i> (g/g)	% RSM	<i>H</i> (mg/g) x10 ⁻²	<i>K</i> (g/g) x10 ⁻²	<i>q_m</i> (g/g)	% RSM
CeNi1Pd1	Individual	6.02	3.91	0.22	0.01	3.26	0.48	0.19	0.01
CeFe1Pd1	Individual	6.58	3.98	0.17	0.02	3.70	0.20	0.17	0.05
CeCo1Pd1	Individual	6.34	5.77	0.19	0.01	1.78	1.59	21.54	0.02
CeO ₂	Individual	10.12	20.7	0.12	0.02	4.03	7.62	18.57	0.01
CeNi1Pd1	2:8	6.70	4.32	0.16	0.01	1552	8.81	25.66	0.02
	1:1	10.61	4.66	0.11	0.02	985.1	7.66	31.21	0.01
	8:2	1343	5.77	27.17	0.01	3.33	2.33	0.25	0.02

Por otro lado, para las isothermas de la adsorción de asfaltenos *n*-C₇ en presencia de resinas II, el parámetro H también aumentó a medida que aumentaba la cantidad de resinas II en el sistema. De este modo, la presencia de resinas II en la fase de adsorción reduce la preferencia de los asfaltenos *n*-C₇ y, en comparación con el valor de la adsorción de asfaltenos en ausencia de resinas II, los valores de H para los sistemas R:A siempre son mayores, apoyando el comportamiento de las isothermas obtenidas.

Con respecto al grado de autoasociación de asfaltenos *n*-C₇ en la superficie de los nanocatalizadores, el parámetro K sigue la tendencia R: A de 2:8 < 1:1 < 8:2, lo que indica que las interacciones asfaltenos-asfaltenos se reducen debido a la presencia de interacciones más fuertes entre asfaltenos y resina. Teniendo en cuenta que a partir de la relación 8:2, se genera un mayor comportamiento asociativo de asfaltenos *n*-C₇ en presencia de resinas II, por lo que un valor crítico del parámetro K en el que prevalece la adsorción multicapa sobre la adsorción monocapa es entre 4,66 g/g y 5,77 g/g.

Además, el valor de H para la adsorción de resinas II disminuye a medida que aumenta la cantidad de asfaltenos $n\text{-C}_7$, lo que indica una disminución en la afinidad del soporte para esta fracción y el parámetro K se comporta de manera similar. Esto también se debe al hecho de que las interacciones resina-resina se ven afectadas por las interacciones asfaltenos-resina. La presencia de asfaltenos $n\text{-C}_7$ aumenta el valor del parámetro K para la adsorción de las resinas II en comparación con la ausencia de éstas. En este caso, la adsorción multicapa de las resinas II en las nanopartículas de CeNi1Pd1 se ve favorecida por una relación menor R:A. En conclusión, las interacciones asfaltenos-resina afectan la adsorción de la resina II en mayor medida que la adsorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$.

Ejemplo 11: Evaluación de las isothermas de desorción de los nanocatalizadores con sistemas resina:asfaltenos

Se llevaron a cabo procesos de desorción para evaluar la irreversibilidad del proceso de adsorción de resinas II en los nanocatalizadores y la influencia que la funcionalización con los TEO presenta en estos procesos. Similar a las isothermas de adsorción, para el nanocatalizador CeNi1Pd1, los sistemas complejos R:A se evaluaron en tres relaciones de 8:2, 1:1, 2:8 para evaluar la influencia de las resinas II en la desorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$. De la FIG. 12 se observa que las isothermas obtenidas son de tipo II en todos los casos, sin embargo, la isoterma de desorción más cercana al eje vertical es la construida para el nanocatalizador CeNi1Pd1, que indica que la cantidad de resinas desorbidas II es menor en comparación con los otros nanocatalizadores.

El soporte con solo las nanopartículas de CeO_2 tiene el mayor porcentaje de desorción. Por ejemplo, para la misma concentración ($C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) el porcentaje de desorción es 6.28%, 6.29%, 9.73% y 10.20% para CeNi1Pd1, CeFe1Pd1, CeCo1Pd1 y CeO_2 , respectivamente. Esta tendencia se mantiene para todas las concentraciones evaluadas, donde el porcentaje de desorción siempre es menor para los sistemas con Ni y Fe sobre la superficie de los nanocatalizadores. Sin embargo, considerando los porcentajes, en todos los casos estos son mayores que 5%, lo que significa que los fenómenos de adsorción/desorción

de resinas II son procesos reversibles, especialmente en el caso de las nanopartículas de CeO_2 .

Por otro lado, las FIG. 13A y 13B muestran las gráficas de desorción para los sistemas combinados de asfaltenos $n\text{-C}_7$ y resinas II respectivamente en proporciones 8:2, 1:1 y 2:8. Comparando la desorción entre los asfaltenos $n\text{-C}_7$ y las resinas II del nanocatalizador CeNi1Pd1 , se aprecia que esto siempre es mayor para las resinas II que para los asfaltenos $n\text{-C}_7$. Esto significa que las moléculas más polares tenían una menor tendencia a ser eliminadas de la superficie de los nanocatalizadores.

En la FIG 13A, se observa que la desorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$ para las tres relaciones evaluadas es similar y muy cercana al eje Y, lo que da una indicación de lo difícil que es eliminar esta fracción de la fase adsorbida. Esto se corrobora con los porcentajes de desorción (FIG 14A), que para el sistema sin resinas II y las relaciones 2:8 y 1:1 son inferiores al 5%, lo que indica la naturaleza irreversible del proceso.

Sin embargo, para un alto contenido de resina, se favorece la desorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$ en concentraciones tanto altas como bajas. Esto indica que debido a la adsorción multicapa de los asfaltenos que causan las resinas II en altas proporciones (sistema 8: 2), su desorción se genera en mayor grado. Por otro lado, la desorción de las resinas II en presencia de asfaltenos $n\text{-C}_7$ se controla en la medida en que cuando aumenta el contenido de asfaltenos en la mezcla, la desorción de las resinas II disminuye. Este fenómeno se debe en parte a la alta polaridad de las dos fracciones, los asfaltenos adsorbidos en los nanocatalizadores, funcionan como un sitio activo para la adsorción de resinas II, y como los primeras no se desorben en un alto porcentaje, controlan la ligera desorción de resinas II.

Ejemplo 12: Análisis termogravimétrico de Resinas II con nanocatalizadores de CeO_2 funcionalizados con nanopartículas de TEO

Las pruebas termogravimétricas de los nanocatalizadores se probaron en una atmósfera de N_2 saturada con $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ para la gasificación catalítica por vapor de las resinas II. La FIG. 15

muestra la tasa de pérdida de masa de resinas II. La FIG. 15 revela que para las resinas II vírgenes, que no se adsorben en los nanocatalizadores, la descomposición ocurre a 420 °C. Sin embargo, cuando se adsorben en los nanocatalizadores, la descomposición de estas fracciones pesadas parece ocurrir a temperaturas mucho más bajas.

5

Los sistemas evaluados muestran una reducción en la temperatura de descomposición de las resinas II como componentes individuales de 400 °C a 220 °C y 270 °C para nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales y para el soporte, respectivamente. Sin embargo, las fracciones pesadas no se descomponen completamente a estas temperaturas y, por lo tanto, continúan convirtiéndose en gases hasta temperaturas más altas, esto sugiere la presencia de una distribución de tamaños de peso molecular alto, medio y bajo que varían de cadenas alquílicas que se descomponen a bajas temperaturas. (< 250 °C) a hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que, debido al efecto catalítico de las nanocatalizadores, se descomponen a temperaturas promedio (<450°C).

15

Los tres nanocatalizadores probados logran reducir la temperatura de descomposición a 220 °C. Sin embargo, esta descomposición para los sistemas Co-Pd y Fe-Pd continúa hasta aproximadamente 310 °C y 350 °C, respectivamente, a diferencia del nanocatalizador Ni-Pd, que inhibe completamente el desarrollo de reacciones de adición de las resinas II después de su craqueo inicial con un solo pico de descomposición. Las temperaturas de descomposición de las resinas II vírgenes y las resinas II adsorbidas en todas los nanocatalizadores sugieren una presencia de un contenido de hidrocarburos de menor peso molecular que los presentes en la estructura molecular de los asfaltenos. En ambos casos, el efecto catalítico mejoró con la adición de nanopartículas de TEO en la superficie, y este aumento en el orden Fe_2O_3 < Co_3O_4 < NiO para las dos fracciones evaluadas individualmente.

25

El buen rendimiento del sistema con los óxidos de Ni-Pd se debe a la capacidad del soporte para interactuar con estos nanocristales para producir y promover reacciones de craqueo e isomerización. Por un lado, las interacciones Ce-Ni pueden promover la producción de la reacción de cambio de gas de agua, a través de vacantes de aniones de oxígeno proporcionados por la CeO_2 . Mientras que, las interacciones del soporte con metales nobles

30

como Pd, por medio de diferentes rutas catalíticas, promueven la producción de hidrógeno y oxígeno que controlan la estabilidad de las moléculas altamente polares, por su fácil descomposición y la supresión de las reacciones de adición.

5 **Ejemplo 13: Análisis de perfiles gaseosos producidos durante la gasificación de resinas II y sistemas R:A**

Los productos gaseosos de la gasificación catalítica con vapor de los sistemas R:A en presencia del nanocatalizador CeNi1Pd1 se muestran en la FIG 16, en la cual se observa la producción de diferentes gases tales como CO₂, CH₄, CO e hidrocarburos ligeros (LHD). Los resultados se normalizan con respecto al sistema que generó una mayor producción de gases, es decir, resinas II adsorbidas en el nanocatalizador CeNi1Pd1.

La producción de gas sigue el orden asfaltenos $n\text{-C}_7 < 2:8 < 1:1 < 8:2 < \text{Resinas II}$. Este comportamiento se debe al mayor índice alifático de las resinas II presentadas comparado con los asfaltenos. Dado que tienen un mayor contenido de compuestos alifáticos, su conversión se lleva a cabo en un tiempo más corto y en mayor grado gracias al bajo peso molecular de estos componentes. Los nanocatalizadores funcionalizados con sistemas bielementales facilitan la producción de compuestos de bajo peso molecular debido a: (a) el efecto beneficioso de las interacciones de cerio con metales nobles y de transición, y (b) de la actividad del par de pares redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, lo que aumenta las velocidades de reacción involucrando pasos redox, tales como la oxidación de CO y la reacción de cambio de agua-gas (WGS).

25 **Ejemplo 14: Evaluación ciclos regenerativos del nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1**

Teniendo en cuenta el desempeño que tuvo el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 en la adsorción y posterior descomposición de resinas II y asfaltenos $n\text{-C}_7$ en presencia de vapor, se decidió evaluar la capacidad del material de regenerarse tras varios procesos catalíticos. La FIG. 17 muestran la cinética de adsorción de las asfaltenos $n\text{-C}_7$ en el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 a través de los diferentes ciclos de regeneración catalítica a una concentración de 10 mg/L de asfaltenos $n\text{-C}_7$.

En general, se observan dos etapas en la cinética de adsorción. La primera etapa se caracteriza por una rápida adsorción, debido a las fuerzas de atracción electrostática y van der Waals entre la nanopartícula y las moléculas de asfaltenos $n\text{-C}_7$, y en la segunda etapa se observa una adsorción lenta y gradual de asfaltenos $n\text{-C}_7$ en la superficie del nanocatalizador a través de reacciones complejas. De la FIG. 17 se observa que el proceso de adsorción de asfaltenos es un proceso rápido en el que se requiere un tiempo máximo de 40 minutos para alcanzar el equilibrio.

Esto se debe al impedimento para la difusión a través de los materiales, asociado con las características autoasociativas de los asfaltenos, lo que genera un crecimiento en el tamaño de las moléculas según la concentración en el sistema. Además, en cada ciclo el tiempo para alcanzar el equilibrio no cambia drásticamente y la cantidad de asfaltenos $n\text{-C}_7$ que logran adsorber en ese punto disminuye de 0,1740 mg/g a 0,1160 mg/g para el ciclo cero y octavo, respectivamente.

La Tabla 8 presenta el ajuste de los parámetros del modelo exponencial doble obtenido para los materiales en función de la concentración inicial de asfaltenos $n\text{-C}_7$ y los ciclos catalíticos de regeneración de los nanocatalizadores y el error obtenido. Como se muestra con la estimación de los errores asociados, el modelo de doble exponencial muestra una buena correlación con los resultados experimentales, lo que permite el análisis de los resultados obtenidos a partir de los parámetros estimados para las etapas dominantes del proceso de adsorción.

Tabla 8. Valores estimados para los parámetros del modelo doble exponencial para las cinéticas de adsorción de asfaltenos $n\text{-C}_7$ sobre nanopartículas CeNi0.89Pd1.1 a través de los ciclos de regeneración catalítica.

Ciclo	$N_{ads,m,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$N_{ads,m,cal}$ (mg·g ⁻¹)	D_f (mg·L ⁻¹)	k_f (min ⁻¹)	D_s (mg·L ⁻¹)	k_s (min ⁻¹)	R^2	χ^2
0	0,1740	0,1740	0,9831	0,4070	0,4540	0,0581	0,999	0,026
1	0,1611	0,1676	0,7571	0,3781	0,3370	0,0311	0,999	0,026
2	0,1547	0,1547	0,6892	0,2120	0,6451	0,0010	0,999	0,041
3	0,1482	0,1547	0,6961	0,3631	0,1981	0,0221	0,999	0,047
4	0,1482	0,1482	0,8432	0,6280	0,4722	0,0981	0,999	0,039

Ciclo	$N_{ads,m,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$N_{ads,m,cal}$ (mg·g ⁻¹)	D_f (mg·L ⁻¹)	k_f (min ⁻¹)	D_s (mg·L ⁻¹)	k_s (min ⁻¹)	R^2	χ^2
5	0,1418	0,1418	0,5941	0,2412	0,9710	0,0130	0,999	0,083
6	0,1418	0,1289	0,7941	0,3380	0,7291	0,0992	0,999	0,033
7	0,1224	0,1160	0,8312	0,2170	0,1230	0,0241	0,999	0,025
8	0,1160	0,1160	0,6541	0,2011	0,5321	0,0011	0,999	0,063

En general, no se observa una relación proporcional entre el parámetro y la cantidad adsorbida a través de los ciclos, que puede asociarse con materiales que, debido a su alta afinidad con los asfaltenos *n*-C₇, se saturan rápidamente, debido al paso de los ciclos de regeneración catalítica, hay una pérdida de sitios activos accesibles que permitieron una mayor adsorción de los agregados en su superficie. Además, debido a los bajos valores del parámetro y se concluye que el proceso de adsorción de asfaltenos *n*-C₇ en el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 se rige esencialmente por una etapa.

10 Ejemplo 15: Isotermas de adsorción para ciclos regenerativos del nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1

La FIG. 18 representa las isotermas de adsorción de asfaltenos *n*-C₇ construidas para el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 a 25 °C, 55 °C y 80 °C a través de varios ciclos de adsorción de asfaltenos *n*-C₇. Se observa que el nanocatalizador tiene una alta cantidad de asfaltenos *n*-C₇ adsorbidos y esta característica se mantiene con el paso de los ciclos.

Para todos los casos, se presentan las isotermas tipos I, de acuerdo con la clasificación IUPAC. Teniendo en cuenta el efecto de la temperatura, los resultados experimentales y el parámetro del modelo SLE muestran que, con el aumento de la temperatura, la cantidad adsorbida de asfaltenos *n*-C₇ disminuye. Esto se debe a que la temperatura influye en el estado coloidal de los asfaltenos en la medida en que este último puede ser adsorbido en diferentes estados como agregados coloidales, micelas o moléculas individuales, en este caso el tamaño del agregado de asfaltenos *n*-C₇ disminuye por su autoasociación. Por otro lado, la FIG. 18 muestra que las isotermas de adsorción obtenidas a través de los ciclos mantienen su tendencia a ser de tipo I, lo que significa que se mantiene la alta afinidad de los asfaltenos *n*-C₇ hacia el nanocatalizador.

La Tabla 9 presenta los parámetros del modelo SLE para los asfaltenos $n\text{-C}_7$ adsorbidos en el nanocatalizador, donde en general, los valores de H no tienen cambios significativos a medida que ocurren los ciclos, este valor aumenta aproximadamente 21% del ciclo 0 al octavo, es decir, la afinidad de adsorción se ve afectada por los ciclos de regeneración. Por otra parte, el parámetro K no presenta grandes cambios (de 1.15×10^{-2} a 1.17×10^{-2}), esto significa que el grado de autoasociación de asfaltenos $n\text{-C}_7$ tiende a permanecer constante con el paso de los ciclos de regeneración. Teniendo en cuenta el comportamiento de estos parámetros, la preferencia de los asfaltenos $n\text{-C}_7$ para adsorber en el nanocatalizador CeNi_{0.89}Pd_{1.1} es siempre mayor que estar en la fase continua durante todos los ciclos evaluados.

Tabla 9. Parámetros modelo SLE a través de ciclos de regeneración de asfaltenos $n\text{-C}_7$ adsorbidos sobre nanopartículas optimizadas.

Ciclo	Temperatura	$K_H \pm 0,02$ [mg·g ⁻¹] x 10 ⁻	$K \pm 0,08$ [g·g ⁻¹] x 10 ⁻²	$N_{max} \pm 0,01$ [g·g ⁻¹] x 10 ⁻²	% RMS
0	25	2,64	1,15	27,03	0,004
	55	8,45	3,35	28,86	0,014
	75	15,98	3,45	29,68	0,023
1	25	2,65	1,15	27,02	0,004
	55	8,46	3,36	28,57	0,013
	75	16,03	3,46	29,43	0,020
2	25	2,65	1,16	25,78	0,004
	55	8,49	3,37	27,19	0,010
	75	15,84	3,48	29,43	0,012
3	25	2,76	1,16	25,46	0,002
	55	9,54	3,37	27,13	0,003
	75	19,44	3,48	29,43	0,007
4	25	2,86	1,16	25,35	0,001
	55	9,88	3,37	27,02	0,002
	75	20,12	3,49	29,33	0,022
5	25	3,09	1,16	25,31	0,000
	55	10,63	3,36	27,01	0,003
	75	21,57	3,48	29,09	0,026
6	25	3,15	1,17	24,00	0,000
	55	10,75	3,42	25,91	0,005
	75	21,76	3,49	27,49	0,039
7	25	3,20	1,17	22,81	0,001

Ciclo	Temperatura	$K_H \pm 0,02$ [mg·g ⁻¹] x 10 ⁻²	$K \pm 0,08$ [g·g ⁻¹] x 10 ⁻²	$N_{max} \pm 0,01$ [g·g ⁻¹] x 10 ⁻²	% RMS
	55	10,90	3,45	24,50	0,010
	75	22,03	3,49	25,88	0,063
8	25	3,35	1,17	22,37	0,006
	55	11,41	3,44	24,03	0,036
	75	23,03	3,54	25,36	0,119

Ejemplo 16: Propiedades termodinámicas a través de los ciclos de regenerativos del nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1

- 5 La Tabla 10 resume los valores de los parámetros termodinámicos calculados para estudiar el efecto de la temperatura en la adsorción de asfaltenos *n*-C₇ en el nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1. Como se observa en todos los casos, el valor negativo de ΔG_{ads}° se mantiene a través de los ciclos de adsorción/descomposición de asfaltenos *n*-C₇ en el nanocatalizador, lo que indica que no es necesario incluir energía adicional para generar las interacciones entre las moléculas de asfaltenos y las nanopartículas, haciendo el proceso termodinámicamente favorable.

Además, este valor disminuye solo 0,44%, 3,13%, y 6,54% para 25 °C, 55 °C, y 75 °C, respectivamente a medida que se producen los ciclos de adsorción, esto significa que la reacción no pierde espontaneidad, y no es necesario generar energía adicional para favorecer el fenómeno de la adsorción. Por otro lado, los valores de ΔS_{ads}° son positivos en todos los casos y no tienen un aumento considerable con cada ciclo de regeneración, por lo tanto, la aleatoriedad en la interfaz del adsorbente/adsorbato no cambia. Es importante tener en cuenta que su valor solo aumenta un 9,32% con respecto al ciclo de adsorción 0. Este ligero aumento en los valores se puede explicar en la medida en que una vez que el asfaltano se adsorbe en el adsorbato, funciona como un sitio activo para otro asfaltano para adsorberlo, promoviendo el fenómeno de la autoasociación. Los valores de ΔH_{ads}° son negativos durante todos los ciclos de regeneración, lo que indica la naturaleza exotérmica de las interacciones entre los asfaltenos *n*-C₇ y las superficies, y este valor solo aumenta un 2.64%.

Tabla 10. Propiedades termodinámicas a través de ciclos de regeneración de asfaltenos n-C₇ adsorbidos sobre el nanocatalizador.

Ciclo	Temperatura (°C)	$\Delta S_{ads}^{\circ} \times 10^{-2}$ [J·(mol·K) ⁻¹]	$-\Delta H_{ads}^{\circ}$ [kJ·mol ⁻¹]	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ [J·mol ⁻¹]
0	25	6.03	29.08	6.04
	55			9.58
	75			10.25
1	25	6.05	29.13	6.04
	55			9.58
	75			9.90
2	25	6.07	29.18	6.03
	55			9.57
	75			9.68
3	25	6.08	29.23	6.02
	55			9.56
	75			9.67
4	25	6.14	29.32	6.02
	55			9.56
	75			9.66
5	25	6.22	29.36	6.02
	55			9.55
	75			9.63
6	25	6.30	29.43	6.02
	55			9.54
	75			9.60
7	25	6.35	29.66	6.02
	55			9.53
	75			9.60
8	25	6.65	29.87	6.01
	55			9.28

Ciclo	Temperatura (°C)	$\Delta S_{ads}^{\circ} \times 10^{-2}$ [J·(mol·K) ⁻¹]	$-\Delta H_{ads}^{\circ}$ [kJ·mol ⁻¹]	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ [J·mol ⁻¹]
	75			9.58

Ejemplo 17: Potencial de adsorción a través de los ciclos de regenerativos del nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1

5 Las curvas características para la adsorción de asfaltenos *n*-C₇ en superficies del nanocatalizador se ilustran en la FIG. 19. Como puede observarse, el potencial de adsorción disminuye ligeramente a medida que ocurren los ciclos. Sin embargo, no disminuye considerablemente, porque se conserva la propiedad adsorbente del nanocatalizador. En otras palabras, el trabajo requerido para transferir una molécula de asfaltenos desde la

10 superficie a una distancia determinada no tiene mucha variación, disminuyendo solo 2,61% para la misma cantidad adsorbida desde el primer ciclo hasta el octavo.

Este comportamiento también sugiere que las interacciones adsorbato-adsorbente en el caso del nanocatalizador CeNi0.89Pd1.1 son más fuertes para el primer ciclo que para el resto.

15 Este potencial de adsorción corresponde, por lo tanto, a un aumento en la energía libre experimentada por el adsorbato en la adsorción en equilibrio con su cantidad adsorbida en una concentración, lo que indica que las interacciones adsorbato-adsorbente permanecen fuertes y la velocidad con la que se adsorben los asfaltenos *n*-C₇ sobre el nanocatalizador no cambia.

20

Ejemplo 18 Relación entre parámetros cinéticos y adsortivos del nanocatalizadores

La FIG. 20 muestra el comportamiento de la constante de la ley de Henry como una función del potencial de Polanyi y la energía de activación, se observa una relación directa entre las

25 propiedades adsorbente y catalítica de los nanocatalizadores. A partir del panel a de la FIG. 20, podemos ver un ligero aumento en los valores de la constante de la ley de Henry a medida que el potencial de Polanyi disminuye, este comportamiento se debe principalmente al hecho de que, dado que existe una menor afinidad entre el par adsorbato-adsorbente, el potencial

disminuye, además esta tendencia es independiente de la temperatura. Se puede concluir que, si esta afinidad disminuye, la energía necesaria para descomponer térmicamente las moléculas de asfaltenos aumenta.

- 5 Finalmente, la FIG. 21 muestra el comportamiento del potencial de Polanyi en función de la energía de activación y el cambio en la entropía del sistema. De acuerdo a los resultados de FIG. 21 es posible ver una disminución en los valores de A conforme aumenta la energía de activación y la entropía. Teniendo en cuenta que el efecto catalítico del soporte ($\text{CeO}_{2\pm\delta}$) depende del efecto beneficioso de las interacciones metal- $\text{CeO}_{2\pm\delta}$, sobre la actividad del par
- 10 redox Ce^{3+} - Ce^{4+} , con su capacidad de cambiar en Ce^{4+} bajo condiciones de oxidación a Ce^{3+} en condiciones de reducción y viceversa.

- Con la disminución del Ce^{3+} y la capacidad redox y el aumento del TEO, en la superficie del nanocatalizador con el paso de los ciclos de regeneración catalítica, la capacidad catalítica
- 15 comienza a disminuir y, por lo tanto, los nanocatalizadores requieren más energía para promover las reacciones asociadas a los procesos de gasificación. Las reacciones de reformado con vapor incluso pierden la capacidad de almacenar y liberar oxígeno, hidrógeno y azufre, por lo tanto, la afinidad con los heteroátomos presentes en los asfaltenos $n\text{-C}_7$ también disminuye y con ello el potencial de Polanyi. Sin embargo, estas propiedades no se
- 20 pierden en gran medida, de modo que cuando el asfaltenos $n\text{-C}_7$ logra adsorberse sobre el nanocatalizador funciona como un sitio activo para la adsorción de otra molécula de asfalteno, por lo que se forman nanoagregados o grupos en la superficie, lo que provoca un aumento en la aleatoriedad molecular del sistema.

- 25 Todas estas tendencias muestran cómo la interacción sinérgica entre TE (Pd y Ni) y el soporte ($\text{CeO}_{2\pm\delta}$ en este caso) son importantes y cruciales para el rendimiento catalítico con respecto a la energía de activación y la resistencia a regenerar a través de los ciclos de descomposición catalítica de asfaltenos. Además, como se muestra en estos resultados, la pareja redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ y su interacción con los TEO es bastante importante.

30

Ejemplo 19: Funcionalización de un soporte de nanopartículas de Sm_2O_3 con un sistema mono, bi y trielemental de TEO seleccionados entre NiO , Fe_2O_3 y MoO_3

Se prepararon nanocatalizadores en un soporte de nanopartículas de óxido de samario (Sm_2O_3) (Nanostructured & Amorphous Materials) de área superficial $380 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro hidrodinámico de 12 nm funcionalizadas con sistemas monoelementales y bielementales de nanopartículas de óxidos de elementos de transición (TEO), la funcionalización se realizó con la técnica de impregnación incipiente a partir precursores de sal de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ con el fin de obtener sales higroscópicas (SHS) monometálicas, bimetálicas y trimetálicas con carga de Ni, Fe y /o Mo de 0 a 2% en peso. Las nanopartículas se mencionan en esta sección de acuerdo con la letra inicial del soporte y la carga de la sal de funcionalización correspondiente. Como ejemplo, el óxido de samario funcionalizado con 1% en peso de cada precursor de sal se marca como SmNi1Fe1Mo1 .

Para lo anterior, las nanopartículas de samario comerciales se impregnaron a través del método húmedo incipiente. Para lo anterior dispersaron las nanopartículas soportantes homogéneamente sobre una superficie plana. La impregnación de los metales se desarrolló a partir del uso de sales precursoras diluidas en 5 mL de agua desionizada por 2 gramos de soporte entre 6 y 10 mg/mL . La solución se sometió a un lavado de ultrasonido entre 20 y 40 minutos para garantizar la dispersión de los iones en la solución. A través de un pipeteador, se deja caer gota a gota la solución, alrededor de las nanopartículas de óxido de samario, y mecánicamente se maximiza el área expuesta a dicho fluido a través de una espátula metálica. Las soluciones obtenidas (soporte lantánido impregnado con las sales precursoras de los óxidos metálicos) se secaron entre 90 y 140°C entre 4 y 8 h , y finalmente, el sólido obtenido se calcinó entre 350 y 550°C entre 4 y 6 h . Las sales precursoras de Ni, Mo, y Fe se convierten en óxidos después de la calcinación.

Para obtener la concentración óptima del mejor par y trio de TEO para la funcionalización en las nanopartículas de óxido de samario se evaluaron tres pares y dos tríos de nanopartículas de TEO. Para esto, se realizó un diseño de mezcla de centroide simple de tres componentes (SCMD) de experimentos para diferentes concentraciones de los óxidos de TEO hasta

fracciones en masa del 2% como se observa en la FIG. 22 para los sistemas bielementales y FIG. 23 para sistemas trielementales.

5 *Tabla 11. Nomenclatura, fracción de masa y fracción molar de los nanocatalizadores a partir de un soporte de samario (Sm_2O_3) funcionalizadas con sistemas monoelemental de NiO, Fe_2O_3 y MoO_3 .*

Muestra	Óxidos nominales	Fracción de masa nominal (%)
Sm_2O_3	Sm_2O_3	100,0
SmFe1	Sm_2O_3	99,0
	Fe_2O_3	1,0
SmFe2	Sm_2O_3	98,0
	Fe_2O_3	2,0
SmNi1	Sm_2O_3	99,0
	NiO	1,0
SmNi2	Sm_2O_3	98,0
	NiO	2,0
SmMo1	Sm_2O_3	99,0
	MoO_3	1,0
SmMo2	Sm_2O_3	98,0
	MoO_3	2,0

10 *Tabla 12. Nomenclatura, fracción de masa y fracción molar de los nanocatalizadores a partir de un soporte de samario (Sm_2O_3) funcionalizadas con sistemas bielemental de NiO, Fe_2O_3 y MoO_3 .*

Muestra	Óxidos nominales	Fracción de masa nominal (%)
Sm_2O_3	Sm_2O_3	100,0
SmFe1Ni1	Sm_2O_3	98,0
	Fe_2O_3	1,0

Muestra	Óxidos nominales	Fracción de masa nominal (%)
	NiO	1,0
	Sm ₂ O ₃	98,0
SmNi1Mo1	NiO	1,0
	MoO ₃	1,0
	Sm ₂ O ₃	98,0
SmFe1Mo1	Fe ₂ O ₃	1,0
	MoO ₃	1,0
	Sm ₂ O ₃	98,68
SmFe0.66Ni0.66	Fe ₂ O ₃	0,66
	NiO	0,66
	Sm ₂ O ₃	98,68
SmNi0.66Mo0.66	NiO	0,66
	MoO ₃	0,66
	Sm ₂ O ₃	98,68
SmFe0.66Mo0.66	Fe ₂ O ₃	0,66
	MoO ₃	0,66

Tabla 13. Nomenclatura, fracción de masa y fracción molar de los nanocatalizadores a partir de un soporte de samario (Sm₂O₃) funcionalizadas con sistemas trielemental de NiO, Fe₂O₃ y MoO₃.

Muestra	Óxidos nominales	Fracción de masa nominal (%)
Sm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	100,0
	Sm ₂ O ₃	98,02
SmFe0,66Ni0,66Mo0,66	Fe ₂ O ₃	0,66
	NiO	0,66
	MoO ₃	0,66
	Sm ₂ O ₃	98,02
SmFe0.33Ni0.33Mo0.33	Fe ₂ O ₃	0,66
	NiO	0,66

Caracterización

Las nanopartículas se caracterizaron usando isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -320.8 °F. Cada muestra se desgasificó primero a 284 °F bajo N₂ con alto vacío. Los valores del área de superficie BET se calcularon utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 14. Valores de área superficial de los nanocatalizadores a partir de un soporte de samario (Sm₂O₃) funcionalizadas con sistemas trielemental de NiO, Fe₂O₃ y MoO₃.

Material	S_{BET} ± 0.01 m²/g
Sm ₂ O ₃	380.00
SmFe1	312.43
SmFe2	237.61
SmNi1	278.39
SmNi2	228.26
SmMo1	295.45
SmMo2	279.99
SmFe1Ni1	297.86
SmNi1Mo1	283.24
SmFe1Mo1	322.06
SmFe0.66Ni0.66	314.83

SmNi _{0.66} Mo _{0.66}	272.70
SmFe _{0.66} Mo _{0.66}	312.85
SmFe _{0.66} Ni _{0.66} Mo _{0.66}	291.03
SmFe _{0.5} Ni _{0.5} Mo _{0.5}	314.01

Ejemplo 20: Oxidación de asfaltenos con presencia de nanocatalizadores con un soporte de nanopartículas de Sm₂O₃ funcionalizado con un sistema mono, bi y trilemental de TEO

5

Para determinar la oxidación de asfaltenos en presencia de los nanocatalizadores se realizó una prueba de análisis termogravimétrico calentando las nanopartículas que contienen asfaltenos adsorbidos y asfaltenos *n*-C₇. La prueba se realizó en flujo de aire constante (100 cm³/min) de 25 °C a 800 °C a tres velocidades diferentes (5, 10 y 20 °C/min) y el peso de la muestra fue de 5 mg. Las nanopartículas con asfaltenos seleccionados para experimentos con TGA tienen la misma cantidad de asfaltenos en el área de superficie (0.2 mg/m²). El procedimiento se ejecutó dos veces para confirmar la reproducibilidad de los experimentos.

Las FIG. 24A, 25A y 26A presentan una gráfica de la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura y las FIG. 24B, 25B y 26B la conversión de asfaltenos vírgenes en presencia de nanocatalizadores con un soporte de nanopartículas de Sm₂O₃ funcionalizado con un sistema mono, bi y trilemental de TEO seleccionados entre NiO, Fe₂O₃ y MoO₃ para un 0,2 mg/m² de la cantidad de asfaltenos adsorbidos. Particularmente, el rango de temperaturas se divide en tres regiones: la primera está entre 180 °C y 260 °C, que corresponde a una región de baja temperatura (LTR). La zona con temperaturas entre 261 °C y 430 °C es la región llamada región de temperatura media (MTR) y la región con temperaturas superiores a 431 °C es la región de alta temperatura (HTR).

En, la FIG. 24A se observa que la región LTR no tiene una descomposición significativa de los nanocatalizadores con los asfaltenos adsorbidos y que en el MTR los picos sugieren que hay un cambio significativo en la masa de las diferentes muestras debido a la oxidación de

asfaltenos. Apparently, the long asphaltene chains decompose at 350 °C approximately. Finally, in the HTR region, the heavier components are oxidized around 500 °C. The nanocatalysts tested show an important mass loss of asphaltenes effectively in MTR, where the samples with a monoelemental system of molybdenum oxide on the surface are those that present a greater decomposition. From Figure 24B it can be concluded that the nanocatalysts have an optimal catalytic effect in the decomposition of the asphaltenes. For example, the virgin asphaltenes obtained a conversion of 20% at 420 °C approximately, while the asphaltenes in the presence of the nanocatalysts of the present invention have the same conversion between 330 °C and 345 °C. The nanocatalysts that present the best catalytic effect are those functionalized with nanoparticles of molybdenum oxides on their surface, followed by iron oxide and, finally, nickel oxide.

Now well, in the FIG. 25A it is observed that the LTR region of the nanocatalysts functionalized with a bielelemental system presents the same behavior that the nanocatalysts functionalized with a monoelemental system, where the decomposition peak is weak. However, in MTR again a significant decomposition of asphaltenes with a bielelemental system is shown. Particularly, the nanocatalyst SmNi1Mo1 presents high mass loss of asphaltenes at 360 °C, and shows a second peak of decomposition at 470 °C, while the other bielelemental nanocatalysts, in HTR, have the peak above 490 °C. Also, in the FIG. 25B it is evidenced a conversion of 30%, the bielelemental nanocatalysts evaluated decompose the asphaltenes between 350 °C and 360 °C, while the asphaltenes achieve this conversion at 430 °C. In this way, the nanocatalysts functionalized with a bielelemental system present properties to oxidize particles with high molecular weight such as the asphaltenes.

As can be seen in the FIG. 26A, in the LTR region there is no decomposition of the asphaltenes, while in MTR and HTR, it is evidenced a significant change in mass loss. The nanocatalysts functionalized with trielemental systems show a similar behavior in the oxidation process of the asphaltenes, where the first peak is at 370 °C approximately. Also, the optimal effect on catalysis can be seen

en la FIG. 26B, donde la conversión del 20% se logra a 340 °C, mientras que los asfaltenos logran esta conversión a 430 °C. De esta manera, los nanocatalizadores funcionalizados con un sistema trielemental son apropiados para la descomposición de asfaltenos.

5 **Ejemplo 21: Energía de activación para la oxidación de asfaltenos en presencia y ausencia de nanocatalizadores con un soporte de nanopartículas de Sm_2O_3 funcionalizado con un sistema mono, bi y trielemental de TEO**

Las energías de activación se calcularon utilizando el método Ozawa-Flynn-Wall (OFW) con
10 datos de análisis térmico. Este método estimar la energía de activación efectiva parte a partir de un análisis isoconversional, el cual se utilizó para confirmar la actividad catalítica de las nanopartículas en la oxidación de asfaltenos. Esta técnica considera que el estado y la temperatura son las únicas variables en la velocidad de reacción en un determinado grado de conversión. Por lo tanto, en el estudio cinético y catalítico de la oxidación de asfaltenos
15 vírgenes y nanopartículas que contienen nanopartículas, se requiere realizar el análisis termogravimétrico a tres tasas de calentamiento diferentes. Particularmente, se calcularon las energías de activación requeridas para oxidar los asfaltenos vírgenes y los asfaltenos en presencia de los nanocatalizadores con un soporte de nanopartículas de Sm_2O_3 funcionalizado con un sistema mono, bi y trielemental de TEO. Los resultados para las cuatro
20 series evaluadas se presentan en las FIG. 27 a 30.

De las FIG. 27 a 30, se puede observar que los diferentes nanocatalizadores funcionalizados con sistemas moni, bi y trielementales de óxidos de TEO tienen diversos mecanismos. Para todas las series de nanocatalizadores, los valores para los asfaltenos vírgenes disminuyeron
25 a medida que aumentó la conversión, mientras que se observa un comportamiento opuesto para las nanopartículas de Sm_2O_3 funcionalizado con un sistema bilemental de TEO, donde los valores aumentaron cuando aumentó la conversión. Se presentan grandes variaciones en la fuerza del método OFW porque este método evalúa la energía de activación para diferentes velocidades de calentamiento a un grado constante de conversión. La diferencia en los
30 valores entre los asfaltenos vírgenes, Sm_2O_3 y los nanocatalizadores de nanopartículas de Sm_2O_3 funcionalizado con un sistema mono, bi y trielemental de TEO, puede ser causada por

el proceso de adsorción en las nanopartículas funcionalizadas de nanocatalizador porque la solución del modelo de aceite podría adsorber primero los asfaltenos más pequeños y luego adsorber agregados de asfaltenos más grandes. Por lo tanto, el proceso de catálisis debe reaccionar con los asfaltenos en la capa inicial primero antes de reaccionar con otras capas.

5 Por otro lado, la oxidación de asfaltenos vírgenes ocurre bajo un paso homogéneo.

De las FIG. 27 a 30, se puede concluir además que la presencia de Sm_2O_3 y de los nanocatalizadores evaluados reducen drásticamente los valores de activación de energía entre 0% y 50% en comparación con los asfaltenos vírgenes. Particularmente, que Sm_2O_3 y los
10 nanocatalizadores funcionalizados favorecen el proceso catalítico. En la FIG. 27, para valores más bajos del 40%, la energía de activación disminuyó confirmando el efecto técnico mejorado del nanocatalizador funcionalizado con un sistema bielemental y trielemental en el siguiente orden: $\text{Sm} > \text{SmNi}_2 > \text{SmNi}_1 > \text{SmFe}_1 > \text{SmFe}_2 > \text{SmFe}_1\text{Ni}_1 > \text{SmFe}_{0.66}\text{Ni}_{0.66}$. En esta serie, los nanocatalizadores con un sistema bielemental tienen una influencia positiva en
15 las energías de activación.

Para las series Sm-Fe-Mo y Sm-Ni-Mo, presentadas en las FIG. 28 y 29, se exhibe un comportamiento similar donde SmFe_1Mo_1 y $\text{SmFe}_{0.66}\text{Mo}_{0.66}$, y SmNi_1Mo_1 y $\text{SmNi}_{0.66}\text{Mo}_{0.66}$, tienen el mejor rendimiento, respectivamente. El mismo comportamiento
20 se presenta para los nanocatalizadores funcionalizados con un sistema trielemental como se observa en la FIG. 30, donde la energía de activación es más baja en todo el rango de conversión en comparación con el Sm_2O_3 , y baja los asfaltenos vírgenes para valores más bajos al 60%.

25