

5 **MÉTODO DE OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE PRECURSORES DE CARBONO DERIVADOS DE LA INDUSTRIA PETROLEO Y GAS Y SUS PRODUCTOS**

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención se relaciona con la obtención de diferentes óxidos de materiales basados en carbono mediante procesos de transformación por oxidación de precursores obtenidos de procesos de mejoramiento y refinación de crudos pesados para ser usados como productos en diferentes campos de aplicación industrial (petróleo & gas , Materiales, Electrónica, Energía, Agrícola, Ambiental).

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

Actualmente, los procesos de refinación y mejoramiento de propiedades físico-químicas del petróleo genera una gran cantidad de sub productos y residuos tales
20 como asfaltenos, fondos de vacío, desechos de refinería, lodos y corrientes de hidrocarburos difíciles de refinar (Gray, 1994; Castañeda et al., 2012).

Sin embargo, estos sub-productos se procesan por varios procesos de conversión a partir de las unidades de destilación (Sahu *et al.*, 2015). El procesamiento de
25 inicial de petróleo en las unidades de destilación atmosférica produce un residuo pesado (residuo atmosférico), el cual es posteriormente fraccionado en torres de destilación a vacío y convertido en un aceite gaseoso pesado de vacío (AGPV) y un residuo pesado (RP). El AGPV (producto intermedio) es un sub-producto de las torres de destilación a vacío (rango de ebullición 398-565 °C), mientras que el RP
30 es un producto de fondo (ebullición de más de 565°C) (Gray, 1994; Ramirez-Corredores and Borole, 2006; Sahu et al., 2015). Tanto AGPV como RP son productos viscosos, pesados y contienen en diferentes proporciones dependiendo de la composición del crudo moléculas de alto peso molecular y componentes estructurales complejos tales como asfaltenos y maltenos (resinas, saturados,
35 aromáticos), además de metales (Ni y V) y heteroátomos (N y S) en proporciones diferentes (Ramirez-Corredores and Borole, 2006; Sahu et al., 2015). Sin embargo, los tratamientos convencionales son generalmente costosos y contaminantes (Le Borgne and Quintero, 2003). Ellos operan bajo condiciones de alta temperatura (hasta 480 °C) y presión (Hasta 4000 psi), y requieren grandes cantidades de
40 catalizadores (Gray, 1994; Ramirez-Corredores and Borole, 2006). Se espera que la severidad y el costo de estos procesos se incrementen debido a los cambios inevitables de dietas de las refinerías desde crudos medios hacia crudos pesados y

5 bitumen. Estos crudos pesados y extra-pesados contienen muchos componentes problemáticos, y de esta manera, su refinación produce cortes más pesados y residuos de petróleo (Ramírez-Corredores and Borole, 2006; Speight, 2013).

Sin embargo, los tratamientos convencionales son generalmente costosos y
10 contaminantes (Le Borgne and Quintero, 2003). Ellos operan bajo condiciones de alta temperatura (hasta 480 °C) y presión (Hasta 4000 psi), y requieren grandes cantidades de catalizadores (Gray, 1994; Ramírez-Corredores and Borole, 2006). Se espera que la severidad y el costo de estos procesos se incrementen debido a los cambios inevitables de dietas de las refinerías desde crudos medios hacia
15 crudos pesados y bitumen. Estos crudos pesados y extra-pesados contienen muchos componentes problemáticos, y de esta manera, su refinación produce cortes más pesados y residuos de petróleo (Ramírez-Corredores and Borole, 2006; Speight, 2013). Las características físico-químicas de los productos de procesos de *up-grading* de petróleo reducen el beneficio económico de AGPV y RP debido a los
20 retos asociado con su refinación y procesamiento. No obstante, para ser procesados en refinerías de petróleo en combustibles o destilados, se requiere de procesos de pre-tratamiento a través de procesos termoquímicos (hidrocraqueo e hidrotratamiento) (Gray, 1994; Ramírez-Corredores and Borole, 2006). El objetivo final del tratamiento es la reducción de viscosidad y conversión de estas fracciones
25 en productos de alto valor que puedan ser destilados en combustibles tales como diésel y gasolina. Esto puede ser logrado por la conversión de estructuras complejas (asfaltenos y resinas) en componentes moleculares de más bajo peso molecular y remoción de impurezas indeseables (metales y heteroátomos) (Ramírez-Corredores and Borole, 2006; Sahu et al., 2015).

30

Una de las fracciones más importantes del proceso de *upgrading* son los asfaltenos. Los asfaltenos constituyen la fracción de mayor peso molecular y más polar del crudo. Se caracterizan por ser la fracción del petróleo con mayor peso molecular, y que es soluble en tolueno e insoluble en n-heptano (Mullins et al., 2007). Consisten
35 principalmente de hidrocarburos aromáticos policíclicos interconectados con cadenas laterales, compuestos heterocíclicos (azufrados y nitrogenados), petroporfirinas con metales (Ni, V, Fe) y grupos funcionales polares (Podgorski, 2013; Gray, 1994; Ramírez-Corredores and Borole, 2006). Por esta razón, los asfaltenos son considerados un desecho por la industria del petróleo. Para
40 solucionar este problema, se ha propuesto la remoción de la fracción asfáltica del crudo, lo cual permite la reducción del contenido de metales y heteroátomos del crudo, y la reducción de su viscosidad (proceso de desasfaltado) (Shin et al., 2017;

5 Ahn et al., 2016). Una vez removidos los asfaltenos, éstos son dispuestos como un
 desecho. Sin embargo, esta práctica, sin un sistema confiable de gestión de
 desechos, podría contribuir a la generación continua de CO₂ y contaminación de los
 ecosistemas, ya que posee una muy baja biodegradabilidad (Pourfakhari et al.,
 2018; Irají and Ayatollahi, 2019). A pesar de estas desventajas, los asfaltenos son
 10 actualmente usados para usos prácticos tales como materias primas para
 construcción de carreteras, agentes de curado e inhibidores de corrosión, entre
 otras aplicaciones como materia prima.

Otro residuo de crudos pesados obtenidos durante el proceso de refinación de
 15 crudos pesados con alto contenido de carbono es el coque de petróleo (*petcoke*)
 (Onder and Bagdoyan, 1993; Speight, 2002). El coque de petróleo consiste
 mayoritariamente de carbono (rangos de 80-98%), y está constituido principalmente
 por carbono aromático y una pequeña fracción de carbono alifático, pero con
 cantidades variables de contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados
 20 (Ni, V). La mayoría del azufre y el nitrógeno se encuentra asociado a la matriz de
 carbono, y los metales a compuestos quelantes o petroporfirinas (Sun et al., 2019;
 Gazulla et al., 2016; Li et al., 2018). Debido a su bajo precio, alto contenido de
 carbono y bajo valor calorífico, bajo contenido de cenizas y disponibilidad, el coque
 de petróleo es usado como materia prima principalmente en la industria de función
 25 de aluminio, electrodos de grafito para producción de acero e industria no-ferros, y
 como combustible sólido en calderas para generar electricidad y en hornos de
 cemento (Furinsky, 1998; Zubot et al., 2012). Coques de petróleo de baja calidad.
 El coque de grado combustible contiene alto contenido de azufre y metales (Ellis
 and Paul, 2000), de modo que su combustión produce la liberación de SO_x y V₂O₅,
 30 ambos compuestos tóxicos que generan serios problemas ambientales (Zhang et
 al., 2015; Zuliani et al., 2016; Oliveira et al., 2015).

Todos estos sub-productos, residuos de procesamiento y desechos petroquímicos,
 son normalmente usados como combustibles. Sin embargo, todos estos residuos
 35 se caracterizan por su alto contenido de carbono, especialmente de carbono
 aromático, y con características físico-químicas adecuadas que les permitiría servir
 como precursores potenciales de nuevos materiales (Alhreez and Wen, 2019;
 Masson et al., 2005; Xu et al., 2013; Cheng et al., 2011; Sreeprasad et al., 2013;
 Birghila et al., 2011; Russo et al., 2019; Tian et al., 2020).

40

En este sentido, se destaca el potencial de diversas corrientes de procesos de
 mejoramiento y refinación de crudos pesados no ha sido totalmente explorado. Para

5 justificar los procesos de mejoramiento de crudos pesados es necesario encontrar nuevas formas de uso de los sub-productos de petróleo que le den mayor valor agregado a este material orgánico de desecho.

Entre las diversas tecnologías de tipo *top-down*, los procesos de oxidación química de precursores con alto contenido de carbono aromático han surgido como una alternativa a la combustión de estos sub-productos que permitirían obtener diversos productos de mayor valor agregado similares a óxido de grafeno que podrían servir como aditivos o precursores en diversos campos de aplicación. La mayoría de procesos de obtención de óxido de grafeno (OG) reportados utilizan como precursor el grafito y diferentes tipos de métodos de oxidación, tales como métodos de oxidación química (clorato, permanganato, otros), electroquímica y microbiana (Brisebois and Siaj, 2020). Sin embargo, los métodos solvo-químicos son más adecuados por su facilidad de industrialización, ya que permiten la producción a una mayor escala de estos Nanomateriales.

20

La preparación de óxido de grafeno de múltiples capas (óxido de grafito) por métodos de oxidación solvo-química fue llevada a cabo por primera vez por Brodie (1859) con el objeto de elucidar su estructura. La reacción de oxidación se llevó a cabo mediante la mezcla de grafito laminar con clorato de potasio (KClO_3) y ácido nítrico (HNO_3) a 60°C por 3-4 días. El producto obtenido (óxido de grafito), después de múltiples tratamientos oxidativos, y luego de un proceso de lavado y secado, mostró una composición de carbono, hidrógeno y oxígeno con una fórmula general promedio $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$ y una relación de C/O de 2.2. Además, el producto obtenido era soluble en agua pura y básica, mientras que tenía tendencia a flocular en medio ácido. Otro método usado para producir OG es el método desarrollado por Staudenmaier (1898). Este método mejorado modifica la forma de adición de KClO_3 a la mezcla de reacción para evitar la evolución explosiva de los productos y liberación de calor, y añadiendo H_2SO_4 durante el curso de la reacción para incrementar la acidez de la mezcla para favorecer la oxidación de grafito y acortar el tiempo de reacción. De esta forma, se obtienen óxidos de grafito con propiedades similares al obtenido por Brodie. En otro método de síntesis de OG, Hoffman (1937) desarrolló también una alternativa segura de uso de KClO_3 y HNO_3 no-fumante para preparar óxido de grafito con un nivel más bajo de oxidación ($\text{C/O} > 2.5$) (Hoffman and König, 1937). El KClO_3 es un oxidante poderoso y se usa tanto como una fuente *in situ* de molécula de oxígeno mientras que el HNO_3 se ha descrito como un compuesto que reacciona fuertemente con superficies de carbono aromáticos, incluyendo nanotubos de carbono (Dreyer et al., 2014). Aunque las condiciones de

- 5 uso de KClO_3 y HNO_3 se desarrollaron al comienzo del descubrimiento de óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés), ellas eran consideradas entre los métodos de oxidación más poderosos conocidos en ese tiempo y aún son usados para la preparación de GO a escala preparativa.
- 10 El método más importante en el campo de exfoliación química oxidativa de grafito es el método desarrollado por Hummers y Offeman (1958). Este método es el más rápido y seguro para producción de OG con una razón de C/O de 2.25. Este se basa en la acción de un exceso de KMnO_4 , H_2SO_4 y una pequeña cantidad de NaNO_3 sobre grafito. Esta vía química es mucho más segura que los métodos basados en
- 15 clorato debido a que se evitaba la evolución de ClO_2 explosivo. El exceso de KMnO_4 es convenientemente neutralizado con una solución diluida de H_2O_2 para formar sales sulfato de manganeso no-tóxico y oxígeno gaseoso fácilmente removido durante los pasos de purificación. Sin embargo, se genera HNO_3 *in situ* una vez se acidificaba el NaNO_3 y se producen algunos gases tóxicos (NO_2 , N_2O_4). El método
- 20 de Hummers es una reacción fácil y adecuada para obtener grandes cantidades de óxido de grafito que pueden ser totalmente exfoliada en OG usan técnicas de exfoliación. Sin embargo, genera OG con trazas de azufre (hasta 6%) (Eiger et al., 2013) y nitrógeno probablemente debido a sulfatos covalentemente enlazados y nitratos o ácidos sulfúricos y nítricos adsorbidos (Poh et al., 2012).
- 25 Recientemente, se desarrolló un método de preparación de OG con un alto nivel de oxidación usando un método modificado de Hummers (Marcano et al., 2010). Se usó H_3PO_4 , un agente dispersivo y de grabado, en vez de nitrato de sodio, para asistir la exfoliación química oxidativa de grafito y producir OG con alto rendimiento.
- 30 El OG preparado usando este método tiene un nivel de oxidación más alto y una estructura más regular con más pocos defectos en el plano basal comparado con los métodos previamente desarrollados. Este enfoque *one-pot* es muy popular y es a menudo reconocido como un método de síntesis de OG bastante efectivo (Eigler and Dimiev, 2017; Gao, 2015; Zhao et al., 2014). No obstante, para la producción
- 35 de OG es necesario usar medio físicos para asistir la exfoliación química oxidativa de grafito, la cual se lleva a cabo mediante técnicas sonoquímicas (ultrasonido) (Esmaeili and Entezari, 2014, Su et al., 2009), irradiación de microondas (Wang et al., 2014) o mecanoquímicas (molino de bolas) (Posudievsky et al., 2013) para lograr la exfoliación del material y obtener un material con menos láminas de OG
- 40 mejor que el que se obtiene con métodos de agitación magnética o rotación por hélice. Además de clorato y permanganato, se han usado otras vías de oxidación de grafito, entre las que se incluye el uso de cromato de potasio en condiciones de

5 reacción de Jones (Dreyer et al. 2014) o en combinación con ácido nítrico o
perclórico (Wojtoniszak and Mijowska, 2012). OG puede ser preparado también
usando ferrato de potasio en ácido sulfúrico a temperatura ambiente (Peng et al.,
2015). Alternativamente, Fe(VI) puede oxidar grafito en agua en presencia de
peróxidos tales como H_2O_2 con calentamiento a 50 °C (Yu et al., 2016) y peróxido
10 de benzoilo (BPO) a 110 °C (Shen et al., 2009).

Sin embargo, a pesar de que el carbón de grafito es el material más usado para la
síntesis de óxido grafeno y sus derivados, existe la necesidad de encontrar nuevos
precursores de carbono más accesibles, resistentes y menos costosos. En este
15 sentido, es posible usar diversos precursores de carbono, muchos de ellos
considerados actualmente como desechos, para la obtención de nuevos materiales
basados en carbono similares a óxido grafeno (OG) y sus derivados. Entre éstos se
encuentran los compuestos derivados del petróleo tales como coque, asfaltenos o
fondos de vacío, que también pueden potencialmente sintetizar materiales con
20 propiedades similares al OG.

Para la obtención de óxidos similares a óxidos de grafeno se han usado precursores
de materiales de carbono obtenidos a partir de sub-productos de petróleo. Entre
estos, se encuentran los asfaltenos, un material residual de refinería, que han sido
clasificados en términos de su solubilidad en tolueno y no por su estructura química
25 (Choi et al., 2016). Se ha propuesto dos estructuras modelos. Una incluye el modelo
de isla en el cual se representa con una arquitectura de hidrocarburos
poliaromáticos (HPAs) y la segunda como una de múltiples HPAs entrecruzados
(arquitectura de archipiélago) (Strauz et al., 1992; Groenzin and Mullins, 2000; Gray,
2003). Sin embargo, estudios recientes usando microscopía de fuerza atómica
30 (AFM) han permitido elucidar de mejor forma la estructura de los asfaltenos
determinando que están compuestos por mezcla de hidrocarburos poli-aromáticos
(PAHs) (Shuler et al., 2015). Adicionalmente, el coque de petróleo puede ser
precursor de muchos nuevos materiales y nanomateriales con alto contenido de
carbono. El coque de petróleo (petcoke) contiene altos niveles de carbono (rangos
35 de 80-85% en coque crudo) consistiendo de hidrocarburos poliaromáticos, pero con
un bajo contenido de hidrógeno (API Report, 2007). A pesar de esta controversia en
la estructura, la descripción actual provee la posibilidad de desarrollo de métodos
para la producción de una variedad de productos usando asfaltenos como materia
prima. Por esta razón, se han considerado a los asfaltenos y el coque como
40 nanografeno, ya que sus estructuras pueden ser comparables a carbonos 2D

- 5 encontrados en grafeno y que, de esta manera, pueden servir como un pequeño modelo molecular de grafito/grafeno.

Entre los métodos disponibles para lograr la oxidación de estos precursores de carbono derivados de corrientes de petróleo, los métodos solvente-químicos serían
10 más adecuados por su industrialización, ya que permitirían la producción a una mayor escala de estos materiales basados en carbono. Se han llevado a cabo procesos de oxidación de precursores de carbono derivados de petróleo con el objeto de mejorar principalmente procesos de mejoramiento de crudo pesado, y de esta manera facilitar su separación desde crudos pesados. Para ello oxidaron
15 asfaltenos por el método de *Hummers*, Esto permitió la obtención de un sólido de asfaltenos parcialmente oxidados con contenidos de oxígeno de 40% y relaciones de O/C de 2. Luego, separaron por filtración a vacío y secaron en un desecador a temperatura ambiente, obteniendo un sólido de asfaltenos oxidados. Los asfaltenos parcialmente oxidados contenían grupos funcionales anfifílicos e hidrofílicos, lo cual
20 permitió su adsorción en la interfase agua-asfaleno, y facilitó la agregación de asfaltenos disueltos en el crudo, reduciendo significativamente la carga de asfaltenos en un proceso de desasfaltado por solventes orgánicos (Choi et al., 2016). En un estudio similar, obtuvieron óxidos de asfaltenos mediante el método de *Hummers* con algunas modificaciones para la preparación de
25 carbocatalizadores. Las partículas sólidas se recuperaron por filtración a vacío y se lavaron con agua acidificada con HCl. Finalmente, el sólido se lavó luego con agua desionizada hasta alcanzar un pH 6-7. Los sólidos filtrados se colectaron y secaron a vacío a 50 °C por 1 día. Esto permitió la obtención de un sólido de asfaltenos parcialmente oxidados con contenidos de oxígeno de 13% y relaciones de O/C de
30 0.2. Los asfaltenos parcialmente oxidados fueron efectivos como una nueva clase de carbocatalizadores para ser usados para promover un amplio rango de transformaciones, incluyendo condensaciones tipo Claisen-Schmidt, acoplamientos cruzados C-C y síntesis indol Fischer, así como también como reacciones las cuales benefician el uso de reactores de microondas (Jung and Bielawski, 2019).

35

En otro estudio, usaron asfaltenos oxidados para la reducción de viscosidad de bitumen. En este trabajo, oxidaron asfaltenos con un flujo continuo (1.5 L/min) de una mezcla de gases de O₂/O₃ (1.06% (v/v)) en un reactor empacado a una temperatura de 40 °C a presión atmosférica durante 8 h. Estos asfaltenos oxidados
40 se usaron como aditivos añadiéndolos a bitumen diluido y reduciendo su viscosidad hasta en un 45% (Choi et al., 2017).

5 Adicionalmente, oxidaron coque usando métodos alternativos tales como la oxidación con hipoclorito de sodio para la obtención de diferentes tipos de ácidos orgánicos. Para ello añadieron coque a hipoclorito de sodio en relación 1g/150mL mediante agitación magnética a 30 °C. Los compuestos oxidados fueron posteriormente recuperados de las fracciones de filtrado mediante extracciones
10 sucesivas con solvente orgánico (di-etil-éter) y esterificación (acetato de etilo), y secados sobre sulfato de magnesio anhidro (Lv et al., 2018). En otro trabajo, oxidaron coque mediante craqueo oxidativo. Para ello, usaron un reactor de tanque agitado a 1000 rpm, presión de 1000 psi mediante inyección de O₂ y temperaturas en rangos de 150-250 °C. En un experimento típico, se agregó 20 g de H₂O
15 desionizada a 1 g de petcoke y una cantidad de KOH que permitiera mantener el pH sobre 8.0, y en tiempos de reacción desde 15 hasta 240 min. Al término de la reacción, se apagó el calentamiento del reactor y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los efluentes líquidos obtenidos fueron descargados y filtrados, y se concentraron por rotaevaporación, y luego tanto el concentrado como los sólidos
20 recuperados se secaron en horno al vacío. Mediante esta metodología, se obtuvieron productos de oxidación de coque conteniendo grupos funcionales carboxílicos, carbonílicos, fenólicos y sulfónicos (Manasrah et al., 2018).

En la literatura disponible, existen algunas patentes relacionadas con los procesos
25 de transformación de estos precursores de carbono por métodos de oxidación. En las patentes **US 7.811.444 B2** y **US 8.529.687 B2**, se describe de manera muy general un esquema de recuperación y potencial oxidación de asfaltenos. En este caso, no se detalla ejemplos de oxidación, sino que se plantea de manera conceptual un diagrama de bloques de cómo sería la oxidación de asfaltenos,
30 planteando procesos oxidativos de forma química o microbiológica. Se plantea la separación de los asfaltenos por solventes a partir de arenas aceitosas y una posterior recuperación de asfaltenos, para luego ser oxidados por diferentes tipos de agentes como permanganato, cromato, ozono, nitrato, peroxiácidos o compuestos clorados. No obstante, no se menciona ninguna aplicación de forma
35 explícita para los productos de oxidación ni tampoco las condiciones de reacción, a diferencia de la presente invención que busca el desarrollo de nuevos aditivos para diferentes tipos de aplicaciones potenciales en campos de los nuevos materiales, energía y ambiental.

40 En las patentes **US 2016/0039678 A1** y **WO 2016/023041 A4** se describen diferentes métodos de derivatización de y funcionalización de asfaltenos para obtener productos a partir de asfaltenos, usando métodos de oxidación ácida de

5 mezclas de H_2SO_4 y HNO_3 , neutralización con NaOH mediante agitación ultrasónico o tratamiento con microondas, y purificación por centrifugación y filtración. Mediante estos procesos se ha propuesto la obtención de materiales de carbono cristalinos 2D tales como aleótipos de grafeno, ácidos sulfónicos y sus derivados. Se describe también métodos de transformación de asfáltenos en una

10 fuente de materiales derivados de grafeno y asfáltenos, tales como compuestos de carbono 0D, 1D, 2D y combinaciones de materiales 0D y 1D por utilización de reacciones de sustitución química, tales como, sustitución aromática electrofílica, sustitución aromática nucleofílica y mecanismo de Sandmeyer. Estos nuevos materiales, los cuales pueden producirse por estos métodos, se incluyen por

15 ejemplo materiales de carbono cristalino 2D de aleótipos de grafeno con fórmulas de unidad asimétricas $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}-\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{SH}^+$ y $\text{Na}_6\text{O}_{16}\text{S}_4$. Esta patente se orienta a la síntesis de materiales compuestos de derivados de asfáltenos tales como lastoteno, elastoteno y plastoteno, así como derivados de grafeno. Sin embargo, la presente solicitud de patente se orienta sólo

20 a producción de puntos cuánticos usando un método oxidativo diferente, sin uso de H_2SO_4 y HNO_3 . Además, no pone ejemplos de posibles aplicaciones de estos materiales derivados de asfáltenos, a diferencia de la presente solicitud de patente que busca diferentes tipos de aplicaciones potenciales.

25 Por otro lado, en la patente **WO 2014/140399**, se describe el proceso obtención de materiales similares a grafeno y óxido de grafeno a partir de diferentes precursores de carbono tales como materiales pre-grafíticos, coque comercial o preparados a partir de moléculas poliaromáticas, y no sólo obtenido a partir de petróleo sino que también de carbón o sintéticos a partir de antraceno o naftaleno. Para la obtención

30 de estos productos derivados de coque se usan métodos térmicos y oxidativos. Los métodos térmicos se orientaron a la grafitización de los materiales y su posterior exfoliación para la obtención de grafeno. Los métodos oxidativos se llevaron a cabo mediante un proceso químico usando reactivos tales como NaNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 , H_2O_2 , y agua destilada, mediante un método de Hummers modificado. Para

35 transformación de los precursores pre-grafíticos, tales como el coque se lleva a cabo a través de un proceso químico usando una relación másica de material precursor de carbono/ NaNO_3 / KMnO_4 de entre 1/1/7 a 1/1/3, dependiendo del material usado. Como medio de reacción, se usaron solvente en H_2SO_4 98%(p/v) y H_2O_2 3%(v/v) en relación 20/80, o de H_2SO_4 90%(v/v), H_2O_2 3%(v/v) y H_2O destilada en relación

40 20/8/72. Las condiciones de reacción se trabajaron bajo agitación magnética y la oxidación mediante la adición de NaNO_3 al material precursor de carbono disperso en medio de H_2SO_4 a temperatura de 0 °C. Luego de 5 min, se añadió KMnO_4 e

5 incrementó la temperatura a 35 °C para oxidar el precursor de carbono durante 3h. A continuación, se detiene la reacción con H₂O₂ y agua según sea el tipo de material pre-grafítico. Posteriormente, la mezcla de reacción se centrifuga a 4700 rpm por 1 h y el pellet obtenido se lava repetidas veces hasta que el pH alcance un valor de alrededor 6-7. Finalmente, los productos de oxidación química se caracterizaron por
10 FTIR, XRD, AFM y XPS, obteniéndose materiales similares a óxido de grafeno. No obstante, la presente solicitud de patente se orienta a la obtención no sólo de óxidos de coque, sino que de óxidos de asfaltenos y de cualquier material precursor de carbono derivado del petróleo que sea aromático y con alto contenido de carbono. Además, aunque reivindica el uso de los productos para sectores como el de la
15 electrónica, energía, catálisis o microelectrónica, esta patente no pone ejemplos de posibles aplicaciones de estos materiales pre-grafíticos o grafitizados oxidados, a diferencia de la presente solicitud de patente que busca diferentes tipos de aplicaciones potenciales y no sólo usa como coque como precursor de carbono.

20

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA FIGURAS

Figura 1. Esquema de obtención productos de oxidación a partir de precursores de subproductos del petróleo (a) Reacción usando KMnO₄; (b) reacción usando H₂O₂;
25

Figura 2. Caracterización por técnicas espectroscópicas de asfaltenos aislados de petróleo y sus productos de oxidación por KMnO₄ y H₂O₂: (a) Espectro FT-IR (b) Espectro Raman.

30

Figura 3. Caracterización por técnicas espectroscópicas de coque de petróleo y sus productos de oxidación por KMnO₄ y H₂O₂: (a) Espectro FT-IR (b) Espectro Raman.

35 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION.

Un proceso de obtención de materiales basados en carbono oxidados usando diferentes tipos de precursores de carbono, tales como asfaltenos o coque, todos derivados a partir de procesos de mejoramiento y/o refinación de petróleo, y que comprende las siguientes etapas: Pretratamiento físico de los precursores de carbono, dispersión de precursores de carbono en medio con agua desionizada y
40 con diferentes tipos de ácidos inorgánicos (H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄), oxidación con agentes oxidantes inorgánicos (peróxido, KMnO₄, ozono, oxígeno), separación de las fracciones sólida y líquida de la reacción de oxidación por filtración por

- 5 membrana y obtención, obtención de los productos oxidados de la fracción sólida del proceso de separación sólido/líquido y obtención de los productos oxidados de la fracción sólida del proceso de separación sólido/líquido.

Este proceso puede ser usado para la obtención de óxidos de asfaltenos u óxidos de coque que tendrían aplicación como marcadores de combustibles, trazadores de

- 10 petróleo o como aditivos para materiales compuestos tales como polímeros o resinas de recubrimiento.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe un proceso químico de oxidación solvotérmico de obtención de óxidos similares a óxidos de grafeno a partir de asfaltenos y coque de petróleo, los cuales pueden ser usados como aditivos y precursores para diferentes tipos campos de aplicación.

Para efectos de la presente invención se da claridad sobre algunos términos:

El término “**asfalteno**” hace referencia a la fracción del petróleo insoluble en n-heptano y que se usa como precursor para la obtención de óxidos de asfaltenos.

El término “**coque de petróleo**” abreviado como “petcoke” es una material sólido con alto contenido en carbono derivado de las unidades de coquización en una refinería de petróleo o de otros procesos de craqueo y que se usa para la obtención de óxidos de coque.

El término “**óxido de grafeno**” pretende significar cualquier material derivado de precursores con alto contenido de carbono orgánico tales como grafito, coque, asfalto o asfalteno.

El término “**óxido de asfalteno**” hace referencia a un compuesto químico que es producto de un proceso de oxidación química de asfalteno.

EL término “**óxido de coque**” describe un compuesto químico que producto de un proceso de oxidación química de coque de petróleo.

La presente invención está relacionada con un proceso para la oxidación de precursores obtenidos a partir de sub-productos del petróleo que comprende las siguientes etapas:

- a. Pretratamiento físico de los precursores de carbono.
- b. Dispersión de precursores de carbono en medio con agua desionizada y con diferentes tipos de ácidos inorgánicos (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4)
- c. Oxidación con agentes oxidantes inorgánicos (peróxido, KMnO_4 , ozono, oxígeno).
- d. Separación de las fracciones sólida y líquida de la reacción de oxidación por filtración por membrana y obtención.
- e. Obtención de los productos oxidados de la fracción sólida del proceso de separación sólido/líquido.

- 5 f. Obtención de los productos oxidados de la fracción sólida del proceso de separación sólido/líquido

a. **Pretratamiento físico de los precursores de carbono**

- 10 En el proceso de la presente invención, el tratamiento físico de los precursores asfaltenos y coque de petróleo se lleva a cabo mediante molinos de bolas durante 30-60 min y posterior tamizaje en mallas de -100 o -200 mesh, de manera de obtener partículas menores a 100 micras.

15 b. **Dispersión de precursores de carbono en medio con agua desionizada y con diferentes tipos de ácidos inorgánicos (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4)**

- En la etapa de dispersión de los precursores de carbono, éstos se dispersan en medio acuoso (agua desionizada) o con ácidos inorgánicos tales como ácido fórmico (95% v/v), ácido nítrico (68 %p/v), ácido sulfúrico (98% v/v) o fosfórico (85% p/v), en diferentes tipo de relaciones másicas de precursor de carbono a ácido (rango 3-1) bajo agitación ultrasónica a diferentes tiempos (rango 0.5-3h), utilizando un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 kHz) a en un rango de temperatura determinado (T: 4-37 °C) que permitan la dispersión de los precursores en medio líquido.

c. **Oxidación con agentes oxidantes inorgánicos (peróxido, $KMnO_4$, ozono, oxígeno).**

- 30 En la etapa de oxidación de asfaltenos o coque de petróleo se usan agentes de oxidación, tales como peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , rango 3-30% p/v) o permanganato de potasio ($KMnO_4$, rangos 1-8% p/v) u ozono (O_3 , rangos 1-5% v/v en aire, 5-10% v/v en oxígeno) que permitan la oxidación de los precursores de carbono pre-tratados. Las condiciones de oxidación de los precursores son llevadas a cabo bajo dos modalidades:

2. Reacción de Oxidación en Medio líquido. Se lleva a cabo añadiendo el agente oxidante (H_2O_2 líquido o $KMnO_4$ sólido) sobre los materiales dispersados en medio líquido, agitando a 400-800 rpm, y posteriormente llevando a cabo la reacción en rangos de temperaturas entre 35 a 120 °C durante rangos de tiempo de 2 a 48h para obtener los materiales oxidados.
3. Reacción de Oxidación en Medio Sólido. Se lleva a cabo empacando el material a oxidar (asfalteno o coque de petróleo) en columnas, haciendo fluir

5 aire enriquecido con ozono u oxígeno, en rangos de temperaturas entre 50 a 120 °C durante rangos de tiempo de 2 a 72h para obtener los materiales oxidados.

10 **d. Separación de las fracciones sólida y líquida de la reacción productos de oxidación por Filtración por membrana.**

Una vez oxidados los precursores de carbono, se lleva a cabo un paso de separación sólido líquido mediante filtración por membranas de tamaño molecular de 0.22-0.45 μm de material de teflón o nylon, o por centrifugación en rangos de 15 3000-10000 g durante al menos 20 min, obteniendo una fracción sólida y líquida (filtrado o sobrenadante), ambas con productos de oxidados de interés, de decir, óxidos de asfaltenos y óxidos de coque.

20 **e. Obtención de los productos oxidados de la fracción sólida del proceso de separación sólido/líquido**

Posteriormente, se recuperan los sólidos húmedos del proceso de filtración o el pellet de la centrifugación, y se lavan con abundante al menos 100 mL de agua desionizada por gramo de sólido oxidado (óxido de asfaleno u óxido de coque), y 25 luego se someten a un proceso de secado a 70-80 °C en estufa a vacío durante un período de 18 a 24 h.

30 **f. Obtención de los Productos Oxidados de la fracción líquida proceso de separación sólido/líquido**

El filtrado líquido se purifica mediante un proceso de precipitación por solventes orgánicos miscibles con agua (etanol, Acetona isopropanol) añadiendo una relación de 4 mL del solvente por 1 mL de filtrado con los productos de oxidación, y posterior centrifugación y lavado del precipitado, o por diálisis en membranas de tamaño 35 molecular de 0.5-1 kDa durante 10-18 h, y deshidratan por liofilización, mediante congelación en rango de -20 a -30 °C y secado en vacío (rango 0.1-1 miliBar) durante 24-48 h para obtener los macromoléculas de carbono oxidadas en estado sólido.

5

Caracterización de los productos

Los precursores de carbono (asfaltenos, coque de petróleo) y sus productos de oxidación se caracterizan se caracterizaron por FTIR, análisis elemental CHONS y espectroscopía XPS y Raman., caracterización que se presenta en los siguientes

10 ejemplos.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1. Oxidación de Coque de Petróleo y Asfaltenos usando KMnO_4

En una reacción típica se toman 2-3 g de coque de petróleo o asfaltenos de tamaño menor a 100 micras y añade a un balón de vidrio conteniendo una solución de 100 mL de una mezcla de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (relación 1:9). A continuación, el balón de reacción se somete a ultrasonido utilizando un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 kHz) a temperatura ambiente ($T \approx 20\text{-}25^\circ\text{C}$) durante un período de al menos 1h para facilitar la dispersión de los asfaltenos. Posteriormente, se añaden 4-12 g de KMnO_4 lentamente a la mezcla de reacción agitando la mezcla con una barra magnética a 500 rpm, y se deja reaccionar durante 3-24 h. A continuación, el balón de reacción se enfría a 4°C y se añaden 800-1000 mL peróxido de Hidrógeno al 0.5% v/v para de detener la reacción. Las fracciones sólida y líquida se separan a través de una membrana de filtración de nylon de 0.22 micras. La partículas de la fracción sólida se lavan con 900 mL HCl 0.5 N y luego con agua desionizada hasta alcanzar un pH de al menos 6-7, para finalmente ser secadas en una estufa al vacío a 80°C por 12-18 h. Los óxidos de asfaltenos de la fracción líquida son posteriormente recuperados (Ver **Figura 1A**).

Ejemplo 2. Caracterización de Óxidos de Asfaltenos (OA)

Los productos de oxidación de asfaltenos obtenidos por diferentes metodologías de oxidación se caracterizan por FTIR en un equipo FTIR (Bruker), obteniendo bandas características alrededor de 3300 cm^{-1} correspondientes a enlaces -OH y en 1700 cm^{-1} para grupos C=O. Se detectan también vibraciones de estiramiento de enlaces dobles de carbono C=O y C=C alrededor de 1600 cm^{-1} , correspondiente a modos de estiramiento de anillos aromáticos, lo cual indica la existencia de estructuras de hidrocarburos poliaromáticos característicos de los asfaltenos (Ver **Figura 2a**). Además, se caracterizaron por espectroscopía Raman, mostrando las bandas característica (Banda D) a 1347 cm^{-1} , relacionada con la presencia de defectos de orbitales sp^3 de grupos funcionales en la red de carbonos, y la banda cristalina (Banda G) a 1585 cm^{-1} , correspondientes con los planos de vibración de los Carbonos- sp^2 (Ver **Figura 2b**). Por otro lado, se llevó a cabo la caracterización por análisis elemental CHONS, determinando el contenido de átomos de carbono y heteroátomos, mostrando que el contenido de oxígeno en los óxidos de asfaltenos fue significativamente más alto que el de precursor de coque de petróleo (Ver **Tabla 1a**). Además, se evaluó la disminución del contenido de asfalteno por efecto de la oxidación de asfaltenos mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES). Los óxidos de asfalteno obtenidos por ambos métodos tienen removieron permitieron la

- 5 remoción de vanadio, hierro y níquel en comparación con el asfalteno de partida (Ver **Tabla 2**).

Ejemplo 3. Oxidación de Asfaltenos o coque de petróleo usando H_2O_2

En una reacción típica se toma 1-2 gramo de asfaltenos o coque de petróleo de
 10 tamaño menor a 100 micras y añade a un balón de vidrio conteniendo una solución
 de 50-100 mL de H_2O_2 al 15-30% (v/v). A continuación, la mezcla de reacción se
 somete a ultrasonido utilizando un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 kHz) a
 temperatura ambiente ($T \approx 25^\circ C$) durante un período de 0.5-1h para facilitar su
 dispersión. Posteriormente, se calienta el balón conteniendo una dispersión de
 15 asfaltenos o coque en H_2O_2 en temperaturas en rangos de 60-110 $^\circ C$ bajo agitación
 constante (rango 400-800 rpm) durante tiempos de 2-48 h, dependiendo de los
 productos de oxidación que se quieran obtener. A continuación, el balón de reacción
 se enfría a $4^\circ C$ e inmediatamente las fracciones sólida y líquida se separan a través
 de una membrana de filtración de nitrocelulosa de 0.22 micras. La partículas de la
 20 fracción sólida se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar un pH de al menos
 6-7 y luego se secaron en una estufa al vacío a 80 $^\circ C$ por 12-18 h. Los óxidos de
 coque de la fracción líquida son posteriormente recuperados (Ver **Figura 1B**).

Ejemplo 4. Caracterización de Óxidos de Coque (OC)

25 Los productos de oxidación de coque obtenidos por diferentes metodologías de
 oxidación se caracterizan por FTIR en un equipo FTIR (Bruker), obteniendo bandas
 características alrededor de 3300 cm^{-1} correspondientes a enlaces -OH y en 1700 cm^{-1}
 para grupos C=O. Se detectan también vibraciones de estiramiento de enlaces
 dobles de carbono C=O y C=C alrededor de 1600 cm^{-1} , correspondiente a modos
 30 de estiramiento de anillos aromáticos, lo cual indica la existencia de estructuras de
 hidrocarburos poliaromáticos característicos de los asfáltenos (Ver **Figura 3a**).
 Además, se caracterizaron por espectroscopía Raman, mostrando las bandas
 característica (Banda D) a 1360 cm^{-1} , relacionada con la presencia de defectos de
 orbitales sp^3 de grupos funcionales en la red de carbonos, y la banda cristalina
 35 (Banda G) a 1595 cm^{-1} , correspondientes con los planos de vibración de los
 Carbonos- sp^2 (Ver **Figura 3b**). Por otro lado, se llevó a cabo la caracterización por
 análisis elemental CHONS, determinando el contenido de átomos de carbono y
 heteroátomos, mostrando que el contenido de oxígeno en los óxidos de asfaltenos
 fue significativamente más alto que el de precursor de asfaltenos (Ver **Tabla 1b**).

40

Ejemplo 5. Separación y purificación de óxidos de asfaltenos de fase líquida

Los óxidos de asfaltenos producidos por reacciones de oxidación pueden ser
 recuperados por medio de técnicas de separación por tamaño molecular. En un

5 proceso típico, 400-500 mL de una suspensión líquida conteniendo óxidos de
asfaltenos obtenidos por oxidación con KMnO_4 o H_2O_2 , se ajusta a pH 6-7, se filtra
a vacío en membranas de nylon 0.22 micras y el filtrado se concentra en un
rotaevaporador hasta 100-150 mL. Esta suspensión concentrada se dispone en una
bolsa de diálisis de corte de tamaño de molecular de 250-500 Da, y se dializan en
10 agua desionizada durante 24-48 h para remover sales y moléculas de bajo peso
molecular. Después las muestras líquidas dializadas se retiran de las bolsas de
diálisis y se secan a vacío por liofilización en condiciones de vacío (<1 mBar),
temperatura de 30-40°C y recuperadas como un sólido deshidratado.

15 **Ejemplo 6. Separación y purificación de óxidos de coque de fase líquida.**

Los óxidos de coque producidos por reacciones de oxidación pueden ser
recuperados por medio de técnicas de separación por polaridad y diferencias de
densidad de los óxidos de coque. En un proceso típico de recuperación, 100 mL de
una suspensión líquida conteniendo de óxidos de coque se concentran por
20 precipitan con diferentes solventes miscibles con agua (ej. etanol, acetona, *t*-
butanol) añadiendo el solvente orgánico en relación 4:1 (volumen solvente/volumen
de suspensión) a 4-25°C, y luego de 8-24 h se recupera el sólido precipitado por
centrifugación a un mínimo de 5000 g por 15 min a 4-8 °C. El sólido se lava 3X con
etanol y posteriormente se re-disuelve en agua desionizada, para a continuación ser
25 secadas a vacío por liofilización en una liofilizado en condiciones de vacío (<1 mBar)
y temperatura de 30-40°C y recuperadas como un sólido deshidratado

5 **REFERENCIAS**

- Ahn, S., Shin, S., Im, S.I. et al. (2016) Solvent recovery in solvent deasphalting process for economical vacuum residue upgrading. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 33(1), 265-270.
- Alhreez, M. and Wen, D. (2019) Molecular structure characterization of asphaltene in the presence of inhibitors with nanoemulsions. *RSC Advances*, 9, 19560-19570.
- API Report, Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization, December 2007.
- Birghila, J.S., Popovici, I.C. and Dumitru, A. (2011) Study on physical-chemical properties of petroleum cokes, *Romanian Journal of Physics*, 56, 976-982.
- Brisebois, P.P. and Siaj, M. (2020) Harveting graphene oxide – years 1859-2019; a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry – C*, 8, 1517-1547.
- Brodie, B.C. (1859) XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society - London*, 149, 249-259.
- Cheng, L.F., Xie, Y., Gonzales, R.A. et al. (2011) Synthesis of graphene paper from pyrolyzed asphalt, *Carbon*, 49, 2852–2861.
- Choi, S., Byun, D. H., Lee, K., Kim, J. D. and Nho, N. S. (2016) Asphaltene precipitation with partially oxidized asphaltene from water/heavy crude oil emulsion. *Journal Petroleum Science and Engineering*, 146, 21-29.
- Choi, S., Choi, S. Q., Kim, J. D. and Nho, N. S. (2017) Partially oxidized asphaltene as a bitumen viscosity reducer. *Energy Fuels* 31, 9240-9246.
- Dreyer, D.R., Todd, A.D. and Bielawski, C.W. (2014) Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 43, 5288-5301.
- Eigler, S., Dotzer, C., Hof, F., Bauer, W. and Hirsch, A. (2013) Sulfur Species in Graphene Oxide. *Chemistry - A European Journal*, 19, 9490-9496.
- Eigler, S. and Dimiev, A.M. (2017) Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, First Edition, John Wiley and Sons, 2017.
- Ellis, P.J. and Paul, C.A. (2000) Tutorial: Petroleum coke calcining and uses of calcined petroleum coke. Presented at the March 5-9, 2000, *AIChE 2000 Spring National Meeting*, Atlanta, GA.
- Esmaeili, A. and Entezari, M. H. (2014) Facile and last synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Sciece*, 2014, 432, 19-25.
- Furimsky E. (1998) Gasification of oil sand coke: review. *Fuel Processing Technology*, 56(3), 263-290.

- 5 Gao, W. (2015) Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications, Springer Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015.
- Gray, M. (2003) Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and
10 Coking Behavior. *Energy Fuels*, 17(6), 1566-1569.
- Gazulla, M.F., Rodrigo, M., Orduña, M. and Ventura, M.J. (2016) Determination of organic oxygen in petroleum cokes and coals. *Microchemical Journal*, 126, 538-544.
- 15 Groenzin, H. and Mullins, O.C. (2000) Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy Fuels*, 14(2), 677-684.
- Hofmann, V.L. and König, E. (1937) Untersuchungen über Graphitoxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 31, 311-336.
- 20 Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339.
- Gray, M.R. (1994) Heavy oil and residue properties and composition. In Upgrading Petroleum Residue and Heavy Oils. New York: Marcel Dekker Inc., pp. 1–40.
- 25 Iraj, S. and Ayatollahi, S. (2019) Experimental investigation on asphaltene biodegradability using microorganism: cell surface properties' approach. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(2), 1413-1422.
- 30 Jung, H. and Bielawski, C. (2019) Asphaltene oxide promotes a broad range of synthetic transformations. *Communications Chemistry*, 2, 113.
- Le Borgne, S., and Quintero, E. (2003) Biotechnological processes for the refining of petroleum. *Fuel Processing Technology*, 81, 155-169.
- 35 Li, J.Z., Wang, X.Y., Wang, B., Zhao, J.T. and Fang, Y.T. (2018) Investigation on the fates of vanadium and nickel during co-gasification of petroleum coke with biomass. *Bioresource Technology*;257, 47-53.
- 40 Lv, J.- H., Wei, X.-Y., Zhang, Y.-Y. and Zong, Z.-M. (2018) Mild oxidation of Yanshan petroleum coke with sodium hypochlorite. *Fuel*, 226, 658-664.
- Manasrah, A.D., Nassar, N.N. and Ortega, L.C. (2018) Conversion of petroleum coke into valuable products using oxy-cracking technique. *Fuel*, 215, 865-878.
- 45 Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemayehu, L.B., Lu, W. and Tour, J.M. et al. (2010) Improved Synthesis of graphene Oxide. *ACS Nano*, 4, 4806-4814.
- 50 Masson, J.F., Collins, P. and Polomark, G. (2005) Steric Hardening and the Ordering of Asphaltenes in Bitumen. *Energy Fuels*, 19(1), 120-122.
- Mullins, O. C. et al. (eds.) (2007) *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*,
55 Springer, New York, US.
- Oliveira, J.S.S., Picoloto, R.S., Bizzi, C.A., Mello, P.A., Barin, J.S., Flores, E.M.M. (2015) Microwave assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. *Talanta*,
60 144, 1052-1058.

- 5 Onder, H. and E.A. Bagdoyan. 1993. Everything You Wanted to Know About Petroleum Coke, A Handbook. Allis Mineral Systems, Kennedy Van Saun. 131 pp
- Peng, L., Xu, Z., Liu, Z., Wei, Y., Sun, H., Li, Z., Zhao, X. and Gao, C. (2015) An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature Communications*, 6, 5716-5725.
- 10 Posudievsky, O.Y., Khazieieva, O.A., Cherepanov, V.V., Koshechko, V.O. and Pokhodenko, V.D. (2013) High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation mechanochemically delaminated graphite, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 2046-2054.
- 15 Poh, H.L., Sanek, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z. and Pumera, M. (2012) Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, 4, 3515-3522.
- 20 Pourfakhari, E., Badraghi, J., Mamashli, F. et al. (2018) Biodegradation of asphaltene and petroleum compounds by a highly potent *Daedaleopsis sp.* *Journal of Basic Microbiology*, 58(7), 609-622.
- 25 Ramirez-Corredores, M.M., and Borole, A.P. (2006) Conventional refining processes. In Biocatalysis in Oil Refining. Advisory editors (B. Delmon and J. T. Yates), Series Editor (G. Centi). Vol 164. New York: Elsevier, pp. 9–64.
- 30 Russo, C., Ciajolo, A., Stanzione, F., Tregrossi, A., Oilano, M.M., Carpentieri, A., Apicella, B. (2019) Investigation on chemical and structural properties of coal- and petroleum-derived pitches and implications on physico-chemical properties (solubility, softening and coking). *Fuel*, 245, 478-487.
- 35 Sahu, R., Song, B.J., Im, J.S., Jeon, Y.-P., and Lee, C.W. (2015) A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 12-24.
- 40 Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, Z., Qin, C., Li, C. and Ye, M. (2009) Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets, *Chemistry of Materials*, 21, 3514-3520.
- 45 Shin, S., Lee, J.M., Hwang, J.W. et al. (2014) Physical and rheological properties of deasphalted oil produced from solvent deasphalting. *Chemical Engineering Journal*, 257, 242-247.
- Schuler, B., Meyer, G., Pena, D., Mullins, O. C. and Gross, L. (2015) Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 9870-9876.
- 50 Speight, J.G. (2002) Handbook of Petroleum Product Analysis, first ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2002.
- 55 Speight, J.G. (2013) Refining heavy oil and extra-heavy oil. In Heavy and Extra-Heavy Oil Upgrading Technologies. New York: Elsevier, pp. 1–14.
- 60 Sreeprasada, T.S., Guptaa, S.S., Maliyekkal, S.M. and Pradeepa, T. (2013) Immobilized graphene-based composite from asphalt: Facile synthesis and application in water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 246-247, 213-220.

- 5 Staudenmaier, L. (1898) Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31, 1481-1487.
- Strausz, O.P., Mojelsky, T.W. and Lown, E.M. (1992) The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. *Fuel*, 71 (12), 1355-1363.
- 10 Su, C.-Y., Xu, Y., Zhang, W., Zhao, J., Tang, X., Tsai, C.-H. and Li, L.-J. (2009) Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. *Chemistry of Materials*, 21, 5674-5680.
- 15 Sun, Y.-D., Wang, X., Wei, Ch. And Zhao, X.-N. (2019) Research for structure and composition of coke on spent commercial residue hydrotreating catalysts along HDM bed. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 47(2), 167-173.
- 20 Tian, Y., Li, G.-Y., Zhang, H., Wang, J.-P., Ding, Z.-Z., Guo, R., Cheng, H., Liang, Y.-H. (2020) Molecular basis for coke strength: Stacking-fault structure of wrinkled carbon layers, *Carbon*, 162, 56-65.
- Wang, X., Tang, H., Huang, S. and Zhu, L. (2014) Fast and facile microwave-assisted synthesis of graphene oxide nanosheets. *RSC Advances*, 4, 60102-60105.
- 25 Wojtoniszak, M. and Mijowska, E. (2012) Controlled oxidation of graphite to graphene oxide with novel oxidants in a bulk scale. *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 1248-1255.
- 30 Xu, Ch., Ning, G., Zhu, X. et al. (2013) Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers. *Carbon*, 62, 213-221.
- Yu, C., Wang, C.-F. and Chen, S. (2016) Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation, *Scientific Reports*, 6, 17071.
- 35 Zhang, Y.M., Yao, M.Q., Gao, S.Q., Sun, G.G. and Xu, G.W. (2015) Reactivity and kinetics for steam gasification of petroleum coke blended with black liquor in a micro fluidized bed. *Applied Energy*, 160, 820-828.
- 40 Zhao, J., Liu, L. and Li, F. (2014) Graphene Oxide: Physics and Applications, Heidelberg New York Dordrecht London, 2014.
- Zubot, W., MacKinnon, M.D., Chelme-Ayala, P., Smith, D.W. and El-Din, M.G. (2012) Petroleum coke adsorption as a water management option for oil sands process-affected water. *Science and Total Environment*, 427, 364-372..
- 45 Zuliani, J.E., Miyata, T., Mizoguchi, T., Feng, J., Kirk, D.W. and Jia, C.Q. (2016) Characterization of vanadium in oil sands fluid petroleum coke using electron microscopy. *Fuel*, 178, 124-128.
- 50