



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
División de Estudios de Posgrado e Investigación

HIDROPROCESAMIENTO DE CRUDOS EXTRAPESADOS UTILIZANDO NANOCATALIZADORES DE Ni-Fe-Mo

TESIS

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:
Ing. Felipe Rodríguez Gómez
G01070733

Director tesis:
Dr. José Aarón Melo Banda

Codirector de tesis:
Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Cd. Madero, Tamaulipas.

Diciembre 2017

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tams., a 11 de Diciembre de 2017

OFICIO No.: U1.399/17

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. FELIPE RODRIGUEZ GOMEZ
No. DE CONTROL G01070733
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"HIDROPROCESAMIENTO DE CRUDOS EXTRAPESADOS UTILIZANDO NANOCATALIZADORES DE Ni-Fe-Mo "

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO:	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
VOCAL:	DR.	JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL
SUPLENTE:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTORA DE TESIS :	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

A T E N T A M E N T E

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
Minuta

AIRT 'N'GR 'm'ca*



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx

www.itcm.edu.mx



Contenido

	Página
Resumen.....	vi
Abstract.....	vii
Introducción.....	1
Planteamiento del Problema.....	2
Justificación.....	3
Hipótesis.....	4
Objetivos de la Investigación.....	5
1. Marco Teórico.....	6
1.1 Petróleo.....	6
1.2 Hidrotratamiento.....	14
1.3 Nanopartículas.....	17
1.4 Tensoactivos.....	21
1.5 Microemulsiones.....	24
1.6 Síntesis de Nanopartículas por Microemulsión.....	29
2. Antecedentes.....	31
3. Metodología Experimental.....	33
3.1 Síntesis de catalizadores.....	34
3.1.1 Reactivos.....	34
3.1.2 Procedimiento de Síntesis de Catalizadores.....	35
3.2 Caracterización de catalizadores trimetálicos.....	39
3.2.1 Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	40
3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM).....	41
3.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	42
3.3 Reacción Catalítica.....	43
3.4. Caracterización del Producto de Reacción.....	46
3.4.1 Viscosidad.....	46
3.4.2 Gravedad API.....	48

3.4.3	Análisis SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos	49
3.4.4	Destilación Simulada (SIM DIS).....	53
4.	Resultados y Discusión.....	54
4.1.	Síntesis de Catalizadores	54
4.2.	Caracterización de Catalizadores	56
4.2.1	Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	56
4.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido.....	60
4.2.3	Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	64
4.3	Hidrotratamiento de Crudo.....	65
4.4	Caracterización del Crudo	67
4.4.1	Viscosidad de Crudo Hidrotratado	67
4.4.2	Gravedad API de Crudo Hidrotratado	69
4.4.3	Análisis SARA de Crudo Hidrotratado	70
4.4.1	Destilación Simulada (SIM DIS).....	73
5.	Conclusiones.....	80
	Bibliografía	81
	Anexo	87

Índice de tablas y figuras

Tablas

No. Tabla	Descripción	Página
1.1.....	Intervalo de composición del petróleo crudo a nivel mundial	11
1.2.....	Composición generalizada de diferentes tipos de cargas	11
1.3.....	Clasificación del petróleo de acuerdo con su densidad API	12
1.4.....	Condiciones de reacción típicas en el hidrotratamiento catalítico	17
3.1.....	Nanocatalizadores trimetálicos para síntesis	33
3.2.....	Reactivos para sintetizar nanocatalizadores	33
3.3.....	Características de reactivos seleccionados	36
3.4.....	Microemulsiones posibles	39

3.5.....	Cantidades de cada material para la formación de soluciones acuosas utilizadas en las microemulsiones.....	40
3.6.....	Cantidades de NaBH ₄ para la formación de soluciones acuosas reductoras	41
3.7.....	Técnicas de caracterización aplicadas a los nanocatalizadores.....	42
3.8.....	Características de diseño del reactor	46
3.9.....	Masa de metales en catalizador dosificado y su concentración con respecto a muestra de crudo.....	47
3.10.....	Técnicas de caracterización de muestras de crudo reaccionado y sin reaccionar.....	49
4.1.....	Análisis por EDS de catalizadores sintetizados	63
4.2.....	Valores de presión alcanzada durante hidrotratamiento.....	64
4.3.....	Características de crudo aguacate.....	65
4.4.....	Viscosidad del crudo hidrotratado para cada catalizador evaluado	66
4.5.....	Densidad API del crudo hidrotratado para cada catalizador evaluado	69
4.6.....	Porcentaje de asfaltenos en el crudo hidrotratado para cada catalizador evaluado	70
4.7.....	Reducción de asfaltenos alcanzada en cada hidrotratamiento.....	71
4.8.....	Porcentaje masa de material destilado a diferentes temperaturas	73
4.9.....	Porcentaje masa de los cortes de destilado para crudos hidrotratados	75
4.10.....	Conversión de residuo alcanzada en cada hidrotratamiento.....	76

Figuras

No. Figura	Descripción	Página
1.1	Típica producción natural de crudos livianos y pesados y la demanda de productos	13
1.2.....	Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos	13
1.3.....	Modelo Yen-Mullins para la estructura de asfaltenos.....	14
1.4.....	Estructuras tipos “isla” y “archipiélago” de asfaltenos	15
1.5.....	Reacciones típicas en el proceso de hidrotratamiento catalítico	16

1.6.....	Fórmula estructural de algunos tensoactivos o surfactantes	23
1.7.....	Partículas de la fase dispersa en microemulsión	25
1.8.....	Diagrama de fases de un sistema pseudoternario	27
1.9.....	Síntesis de nanopartículas por microemulsión	30
3.1.....	Metodología experimental seguida en el proyecto.....	42
3.2.....	Equipo de Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	44
3.3.....	Microscopio electrónico JEOL JSM-7600F	44
3.4.....	Reactor batch marca Parr para altas temperatura y presión	48
3.5.....	Viscosímetro Rotacional EVO de Fungilab	50
3.6.....	Picnómetro.....	51
3.7.....	Componentes de un petróleo crudo	52
3.8.....	Fraccionamiento del petróleo crudo por la solubilidad de sus constituyentes	53
3.9.....	Equipo Soxhlet para lavado de asfaltenos en crudo	55
3.10.....	Sistema de destilación de solvente de asfaltenos	55
4.1.....	Catalizador 1 (NiFeMo1:1:1)	56
4.2.....	Catalizador 2 (NiFeMo0.5:1:1)	56
4.3.....	Catalizador 3 (NiFeMo1:0.5:1)	57
4.4.....	Catalizador 4 (NiFeMo1:1:0.5)	57
4.5.....	Catalizador 5 (NiFeMo2:1:1)	57
4.6.....	Catalizador 6 (NiFeMo1:2:1)	58
4.7.....	Catalizador 7 (NiFeMo1:1:2)	58
4.8.....	Medición de DLS para catalizador NiFeMo1:1:1	59
4.9.....	Medición de DLS para catalizador NiFeMo0.5:1:1	59
4.10.....	Medición de DLS para catalizador NiFeMo1:0.5:1	60
4.11.....	Medición de DLS para catalizador NiFeMo1:1:0.5	60
4.12.....	Medición de DLS para catalizador NiFeMo2:1:1	61
4.13.....	Medición de DLS para catalizador NiFeMo1:2:1	61
4.14.....	Medición de DLS para catalizador NiFeMo1:1:2	62
4.15.....	Micrografía de catalizador NiFeMo 1:1:1	63
4.16.....	Micrografía de catalizador NiFeMo 0.5:1:1	64

4.17.....	Micrografía de catalizador NiFeMo 1:0.5:1	65
4.18.....	Micrografía de catalizador NiFeMo 1:1:0.5	67
4.19.....	Micrografía de catalizador NiFeMo 2:1:1	68
4.20.....	Micrografía de catalizador NiFeMo 1:2:1	68
4.21.....	Micrografía de catalizador NiFeMo 1:1:2.....	68
4.22.....	Espectros generados por EDS para catalizadores sintetizados.....	70
4.23.....	Crudo con condiciones físicas mejoradas	71
4.24.....	Gráfica de valores de presión alcanzada durante hidrotratamiento.....	72
4.25.....	Gráfica de valores de viscosidad de crudo hidrotratado.....	72
4.26.....	Gráfica de valores de densidad API de crudo hidrotratado.....	72
4.27.....	Gráfica de porcentaje de asfaltenos de crudo hidrotratado	73
4.28.....	Reducción de asfaltenos alcanzada en cada hidrotratamiento.....	73
4.29.....	Asfaltenos extraídos de crudo hidrotratado.....	74
4.30.....	Destilación simulada de crudo hidrotratado	74
4.31.....	Corte de nafta para crudos hidrotratados.....	75
4.32.....	Corte de destilados medios para crudos hidrotratados	75
4.33.....	Corte de pesados para crudos hidrotratados	76
4.34.....	Corte de residuo para crudos hidrotratados.....	77
4.35.....	Conversión de residuo alcanzada en cada hidrotratamiento.....	78

Resumen

Actualmente, el crudo pesado es considerado una fuente de energía muy importante debido a sus enormes reservas en el planeta. El hidrotratamiento de crudos pesados usando catalizadores dispersos hace posible la conversión de este petróleo en productos más ligeros. El efecto de nanopartículas metálicas ternarias de Ni-Fe-Mo en el hidrotratamiento de crudo pesado fue estudiado. Las partículas trimetálicas fueron preparadas mediante microemulsiones de agua en aceite utilizando agua/AOT/metanol/disulfuro de carbono. Las nanopartículas formadas en las microemulsiones fueron caracterizadas mediante Dispersión Dinámica de Luz (DLS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS). Los catalizadores fueron sometidos a pruebas en reacción de hidrocraqueo de crudo pesado en un reactor batch, con un amplio rango de composiciones y cargas de catalizador. Los cambios en las características físicas del crudo procesado fueron evaluados. La viscosidad, la densidad API y el porcentaje de asfaltenos tanto del crudo original como del crudo hidrotratado fueron calculados. Además, fue realizada la destilación simulada a los crudos. En base a los resultados de los análisis, se identificó la composición del catalizador que favorece las mejoras de las características físicas y químicas del crudo. El catalizador con mayor proporción de molibdeno generó mejoras satisfactorias en el crudo, a pesar de no cumplir con el tamaño de partícula previsto.

Abstract

Nowadays, heavy oil is considered as a very important energy source due to its huge reserves worldwide. The hydrotreatment of heavy oils using dispersed catalysts makes possible the conversion of this petroleum to lighter products. The effect of Ni-Fe-Mo ternary metallic nanoparticles in the hydrocracking of heavy oil was studied. Trimetallic particles were prepared by water in oil microemulsions of water/AOT/methanol/carbon disulfide. Nanoparticles formed in the microemulsions were characterized by Dynamic Light Scattering (DLS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). The catalysts were tested in hydrocracking reaction of heavy oil in a batch reactor within a wide range of catalyst composition and loading. The changes in the physical characteristics of the processed oil were evaluated. Viscosity, API density, and fractions of asphaltenes of crude oil and hydrotreated crude samples were calculated. Also, the simulated distillation of oil samples was studied. Because of these analysis, the catalyst with more proportion of molybdenum was identified as the best for the improvement of physical and chemical characteristics of crude. Nevertheless, the goal of the size of catalytic particles was not reached.

Introducción

Durante décadas el petróleo ha sido la principal fuente de abastecimiento energético en el planeta y se han experimentado avances tecnológicos para su procesado. El petróleo se ha convertido en la principal fuente de ingresos para muchos gobiernos. La proporción de los diferentes hidrocarburos que integran el petróleo varía en cada yacimiento, de lo que resulta la existencia de petróleo crudo que va desde un líquido negro, opaco y grueso, tan pesado como el agua y que contiene muy poco de los hidrocarburos que se utilizan como gasolina, hasta aquél que puede contener 40% o más de esos componentes de la gasolina, de color claro y transparente y con tres cuartos del peso del agua. [1]

El petróleo crudo pesado es difícil de explotar, pero su volumen es tan significativo que ese sólo hecho justifica el interés en él. Debido a su ubicación geográfica y el tamaño de sus reservas, la recuperación del crudo pesado constituye un gran reto económico y energético. La explotación del crudo pesado ayudará a anular el declive de la producción mundial de crudo convencional. Este desarrollo a gran escala requiere enfrentar fuertes retos técnicos.

Como resultado de su composición y propiedades, el crudo pesado no es apropiado para su transporte por tubería o como alimentación para refinerías convencionales. El crudo pesado debe ser mejorado para incrementar su valor, incrementando la densidad API (American Petroleum Institute), disminuyendo la viscosidad y reduciendo la cantidad de componentes pesados. El objetivo de mejorar el crudo pesado es permitir su flujo en tuberías sin agregar solventes, y procesarlo para generar un crudo de mayor valor que cumpla los requerimientos específicos de alimentación a refinerías. [2]

El presente trabajo muestra la preparación de nanocatalizadores líquidos con metales de transición, aplicados en el proceso de hidroprocesamiento de crudo con la finalidad de mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado extraído de pozos del campo Aguacate, logrando reducir la viscosidad e incrementar la densidad en grados API del crudo recuperado.

El uso de nanopartículas trimetálicas en el hidroprocesamiento del crudo no convencional pretende beneficiar en un futuro el incremento de los niveles de producción de petróleo en México y la eficiencia en los procesos de extracción y transformación aplicados en el país.

Planteamiento del Problema

Actualmente para satisfacer la gran demanda de combustibles y productos derivados del petróleo, es necesario diseñar estrategias que permitan mantener los índices de productividad en pozos petroleros, reducir los altos precios y encontrar métodos de bajo costo, fácil manejo y no contaminantes para la explotación de petróleo en yacimientos de crudo no convencional, como lo son el petróleo extrapesado, pesado y el contenido en arenas y rocas. Los petróleos pesados y viscosos presentan desafíos en el análisis de fluidos y obstáculos para su recuperación, que deben ser superados con nueva tecnología y con modificaciones de los métodos desarrollados para los petróleos convencionales. [11]

El presente proyecto se basa en mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo extraído de pozos del campo Aguacate, logrando reducir la viscosidad e incrementar la densidad en grados API del crudo mediante el uso de nanocatalizadores trimetálicos en hidroprocesamiento.

Justificación

Debido a la gran demanda y los altos precios del petróleo, a la declinación progresiva de la producción de los yacimientos de petróleo convencionales y a los volúmenes de crudos pesados y extrapesados sin recuperar, la atención de la industria mundial se está desplazando hacia la explotación de reservas no convencionales. Por lo tanto, el presente proyecto se basa en la síntesis de catalizadores líquidos con contenido de nanopartículas trimetálicas y su aplicación en el proceso de hidrotreatmento con el fin de reducir la viscosidad y aumentar la densidad en grados API. Con lo anterior, se pretende contribuir en el incremento de los niveles de producción petrolífera del país, en el abastecimiento de la demanda de crudo y en la eficientización de los procesos de transformación del mismo, haciendo frente la dificultad que actualmente existe en la explotación del petróleo no convencional.

Hipótesis

1. La aplicación del método de microemulsión permitirá sintetizar nanocatalizadores trimetálicos de Ni-Fe-Mo.
2. La variación de la relación molar entre precursores, en valores de 0.5 mol o 1 mol, permitirá la determinación de la composición del nanocatalizador trimetálico que genere la actividad catalítica óptima para el mejoramiento de las características del crudo pesado.

Objetivos de la Investigación

Objetivo General

Mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo extraído de pozos del campo Aguacate, mediante hidroprocesamiento y empleando nanocatalizadores trimetálicos de Ni-Fe-Mo

Objetivos Específicos

1. Sintetizar mediante el método de microemulsión inversa nanopartículas de Níquel-Hierro-Molibdeno con siete diferentes relaciones molares de cada elemento
2. Caracterizar los nanocatalizadores trimetálicos empleando las técnicas de Dispersión Dinámica de Luz (DLS), Microscopía Electrónica de Barrido de Transmisión (STEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)
3. Aplicar el proceso de hidrotratamiento, sin catalizador, en el crudo extraído de pozos del campo Aguacate
4. Aplicar el proceso de hidrotratamiento en el crudo, con nanocatalizadores trimetálicos
5. Incrementar la densidad del aceite en grados API aplicando el hidrotratamiento
6. Reducir la viscosidad en el aceite con respecto al material de partida
7. Caracterizar físicamente tanto el crudo de partida como el crudo hidrotratado, determinando densidad API y viscosidad
8. Caracterizar químicamente tanto el crudo de partida como el crudo hidrotratado, aplicando las técnicas de Destilación Simulada (SimDis) y Saturados-Aromáticos-Resinas y Asfaltenos (SARA)

1. Marco Teórico

1.1 Petróleo

El crudo de petróleo es una sustancia basada en una mezcla compleja de hidrocarburos, e incluye impurezas como agua, sales y sedimentos. La palabra “crudo” se refiere al petróleo en su forma natural, no refinado, tal como se extrae de un yacimiento. Los hidrocarburos están compuestos por átomos de carbono e hidrógeno en diferente relación, y contienen elementos como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados (principalmente hierro, níquel, y vanadio) en su estructura molecular. [1]

Durante décadas el petróleo ha sido la principal fuente de abastecimiento energético y se han experimentado avances tecnológicos para su procesado; es la principal fuente de ingresos para muchos gobiernos. El consumo de petróleo a nivel mundial se incrementó de 63.12 millones de barriles por día (MMBPD) en 1980 a 92.7 MMBPD en 2015, representando un incremento del 46.9%. [12]

El petróleo crudo es convertido en una gran cantidad de productos, por ejemplo:

- Gas licuado de petróleo (GLP)
- Gasolina
- Combustible pesado
- Queroseno (para iluminación y calefacción)
- Combustible diesel
- Materias primas de petroquímicos
- Aceites lubricantes y ceras
- Gasóleo de calefacción
- Aceite combustible (para generación de energía eléctrica, combustible marino, calefacción industrial y urbana)
- Asfalto (para pavimentación) [13]

En el futuro grandes cantidades de productos derivados del petróleo seguirán siendo requeridos para las necesidades de transporte y movilidad de bienes y personal en toda la superficie del planeta. Estos volúmenes seguirán incrementándose año con año.

La proporción de los diferentes hidrocarburos que integran el petróleo varía en cada yacimiento, de lo que resulta la existencia de petróleo crudo que va desde un líquido negro, opaco y grueso tan pesado como el agua y que contiene muy poco de los hidrocarburos que se utilizan como gasolina, hasta aquél que puede contener 40% o más de esos componentes de la gasolina, de color claro y transparente y con tres cuartos del peso del agua.

Existen varias rutas a tomar para obtener los recursos necesarios para satisfacer la demanda de petróleo crudo: descubrir nuevos yacimientos petrolíferos, mejorar la recuperación de volúmenes de crudo en yacimientos profundos, así como explotar los crudos no convencionales. Estos últimos son crudos de alta densidad y viscosidad que son más costosos y difíciles de extraer, pero que representan grandes volúmenes. [2]

El petróleo crudo pesado es difícil de explotar, pero su volumen es tan significativo que ese sólo hecho justifica el interés en él. Debido a su ubicación geográfica y el tamaño de sus reservas, la recuperación del crudo pesado constituye un gran reto económico y energético. La explotación del crudo pesado ayudará a anular el declive de la producción mundial de crudo convencional. Este desarrollo a gran escala requiere enfrentar fuertes retos técnicos.

Como resultado de su composición y propiedades, el crudo pesado no es apropiado para su transporte por tubería o como alimentación para refinerías convencionales. El crudo pesado debe ser mejorado para incrementar su valor, incrementando la densidad API, disminuyendo la viscosidad y reduciendo la cantidad de componentes pesados. El objetivo mínimo de mejorar crudos pesados es permitir su flujo en tuberías sin agregar solventes, y siendo el máximo objetivo el de procesar el crudo pesado original para generar un crudo sustituto de mayor valor que cumpla los requerimientos específicos de alimentación a refinerías.

Los diferentes crudos se caracterizan por la presencia de asfaltenos (compuestos complejos de alto peso molecular y alto contenido de aromáticos), de metales y de heteroátomos, como azufre, nitrógeno y oxígeno. La fabricación de aditivos y el diseño de procedimientos que permitan el manejo del crudo pesado consideran la modificación de sus propiedades de la siguiente manera:

- Aumento de la densidad API
- Disminución de la viscosidad
- Aumento de la facilidad de fluidez
- Incremento del rendimiento a fracciones ligeras
- Reducción de la concentración de asfaltenos

Con el mejoramiento de estas características, además de facilitar la extracción, será posible un transporte continuo que asegure un volumen mayor y estable de producción para las etapas de procesamiento siguientes.

Actualmente existen técnicas de recuperación que no son satisfactorias debido al impacto ambiental negativo producido, a la baja proporción de crudo recuperado en relación a los aditivos utilizados, o inclusive a los altos costos de estos últimos.

Una opción de solución a esta problemática es el hidrotratamiento del crudo pesado para reducir la concentración de fracciones pesadas. La reducción de fracciones pesadas del crudo conlleva a la generación de moléculas de hidrocarburo más simples y livianas que provocan los cambios deseados en la densidad y viscosidad.

La formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias, depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

Las exploraciones petroleras se iniciaron hace más de cien años (en 1859, Edwin Drake encontró petróleo en Pennsylvania, a una profundidad de sólo 69 pies). Las perforaciones se efectuaban cerca de filtraciones de petróleo, las cuales indicaban que el petróleo se encontraba bajo la superficie. Actualmente, se utilizan técnicas complejas, como mediciones sísmicas e imágenes de satélite; potentes computadoras asisten a los geólogos para interpretar sus descubrimientos. Pero, finalmente, sólo la perforación puede determinar si existe o no petróleo bajo la superficie.

Se ha encontrado petróleo en todos los continentes excepto en la Antártida.

En su estado natural se le atribuye un valor mineral, siendo susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo. Se requieren cuatro condiciones básicas para que éste se acumule:

- Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.
- La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.

- El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.
- Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

Las teorías originales, en las que se atribuyó al petróleo un origen inorgánico (Berthelott y Mendelejev) han quedado descartadas.

Uno de los supuestos más aceptados acerca del origen del petróleo lo constituye la Teoría de Engler (1911), la cual declara tres etapas. En la primera etapa, depósitos de organismos de origen vegetal y animal se acumulan en el fondo de mares internos (lagunas marinas); las bacterias actúan, descomponiendo los constituyentes carbohidratos en gases y materias solubles en agua, y de esta manera son desalojados del depósito; permanecen los constituyentes de tipo ceras, grasas y otras materias estables, solubles en aceite.

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

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

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y que determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos.

Además, hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos (ver Tabla 1.1 y Tabla 1.2).

Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión (un ejemplo son los asfaltenos).[14]

Tabla 1.1 Intervalo de composición del petróleo crudo a nivel mundial [15]

Composición	Intervalo de concentración, % peso
Carbón	83.0-87.0
Hidrógeno	10.0-14.0
Nitrógeno	0.1-2.0
Oxígeno	0.05-1.5
Azufre	0.04-6.0
Metales (Ni + V)	< 1000 ppm
Asfaltenos	0.1 – 12
Residuo de carbón	0.2 – 10

Tabla 1.2 Composición generalizada de diferentes tipos de cargas [15]

	Intervalo de composición, % peso			Residuos de carbón, % peso
	Asfaltenos	Resinas	Aceites	
Crudo ligero	<0.1-12	3-22	67-97	0.2-10.0
Crudo pesado	11-45	14-39	24-64	10.0-22.0
Residuo del petróleo	11-29	29-39	?-49	18.0-32.0

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API, que es un parámetro internacional que diferencia las calidades del crudo. Esta clasificación es presentada en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Clasificación del petróleo de acuerdo con su densidad API [14]

<i>Aceite crudo</i>	<i>Densidad</i> (g/cm ³)	<i>Densidad</i> (°API)
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 °API y 0.8% de azufre en peso.
- Istmo: Ligero con densidad de 33.6 °API y 1.3% de azufre en peso.
- Maya: Pesado con densidad de 22 °API y 3.3% de azufre en peso. [14]

La gravedad API, o grados API, de sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad que, en comparación con el agua a temperaturas iguales, precisa cuán pesado o liviano es el petróleo. Índices superiores a 10 implican que son más livianos que el agua y, por lo tanto, flotarían en ésta. La gravedad API se usa también para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo. Si una fracción de este aceite flota en otra, denota que es más liviana, y por lo tanto su grado API es mayor. Matemáticamente la gravedad API carece de unidades. Sin embargo, siempre al número se le aplica la denominación grados API. La gravedad API se mide con un instrumento denominado hidrómetro.

La fórmula inferida y usada para determinar esta propiedad es la siguiente:

$$\text{Gravedad API} = (141.5/GE \text{ a } 60 \text{ } ^\circ F) - 131.5 \text{ [15]} \quad \text{ec. 1.1}$$

Los tipos de petróleo se caracterizan por:

- Presencia de asfaltenos, que son moléculas complejas altamente aromáticas que forman compuestos de alto peso molecular
- La presencia de metales (estructuras orgánicas en forma de parafinas) como vanadio y níquel
- La cantidad de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno [1]

La Figura 1.1 muestra la calidad de un típico crudo liviano y un típico crudo pesado, en función de su producción natural de gases livianos, componentes de la gasolina y destilados (principalmente combustible pesado y diesel), y aceites pesados. La Figura 1.1 también muestra el perfil promedio de demanda de estas categorías de productos en los países desarrollados. [13]

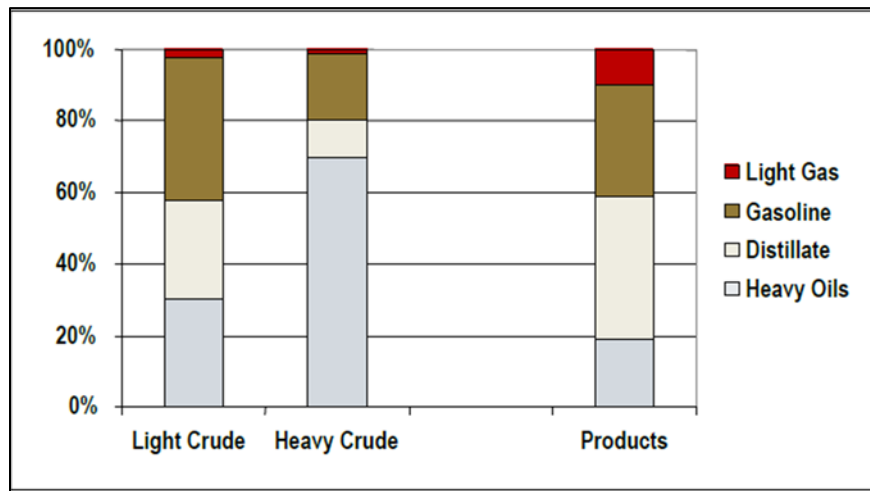


Figura 1.1 Típica producción natural de crudos livianos y pesados y demanda de productos[13]

Una comparación de las viscosidades y gravedad API entre los diferentes crudos se indica en la Figura 1.2, en donde se observa que los crudos pesados contienen una viscosidad entre 100 a 10000 cP y gravedad API < 20. [15]

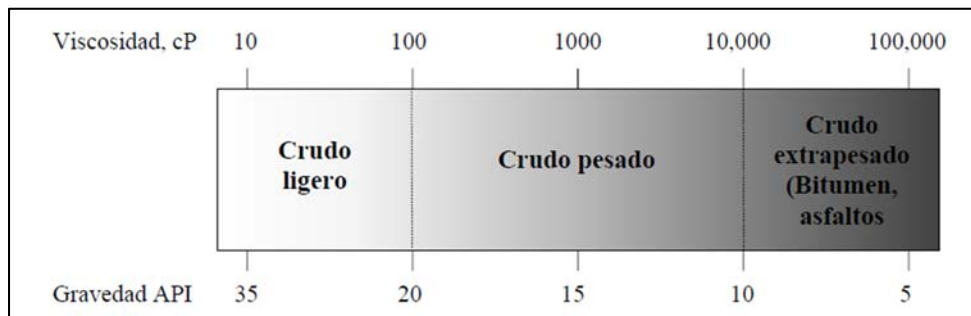


Figura 1.2 Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos [15]

Asfaltenos

Los asfaltenos son componentes primarios de los aceites crudos y consisten en moléculas de anillos poliaromáticos condensados y un porcentaje de heteroátomos, precursores de coque. El color negro del petróleo crudo se relaciona con la presencia de asfaltenos. [1]

Han sido sujeto de amplios estudios para conocer su estructura química. El modelo Yen-Mullins muestra las estructuras moleculares y coloidales dominantes para asfaltenos en solventes de laboratorio y en petróleo crudo. El peso molecular promedio de asfalteno es de 750 g/mol (Da), con un rango entre 500 y 1000 Da. La estructura molecular de “isla” es la dominante, con un sistema de anillos aromáticos por molécula. En suficiente concentración, las moléculas de asfaltenos forman nanoagregados con pequeños números de agregación (<10) y con una pila desordenada de aromáticos. A concentraciones mayores, los nanoagregados forman clusters, también con pequeños números de agregación (<10). La Figura 1.3 muestra estas características básicas del modelo. [16]

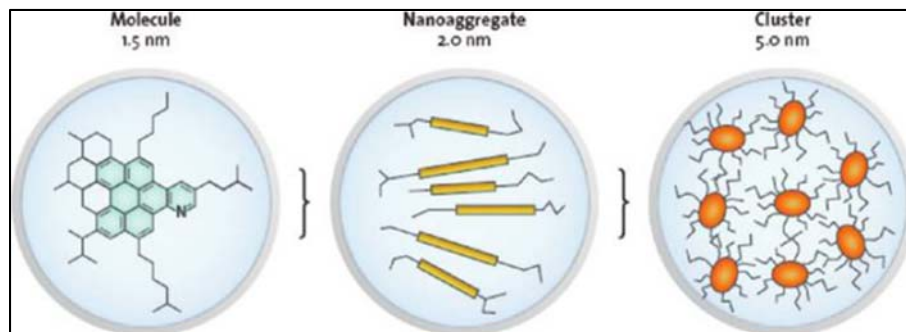


Figura 1.3 Modelo Yen-Mullins para la estructura de asfaltenos [16]

Los asfaltenos son químicamente polidispersos y propensos a la agregación.

La arquitectura de “isla” se conforma por sólo un HAP (hidrocarburo aromático policíclico) de siete anillos. Sólo una fracción de moléculas de asfaltenos pueden tener dos HAP en una molécula sencilla. Cuanto más grandes son los pesos moleculares de asfaltenos, existen más HAP por molécula de asfalteno, y a esto se le llama el modelo de “archipiélago”. La estructura molecular de isla es la predominante en los asfaltenos.

Los compuestos del modelo de archipiélago que tienen dos HAP conectados por un puente de alcano son más inestables a la fragmentación, mientras que las arquitecturas moleculares de isla con alcanos pendiendo de un HAP sencillo son mucho más resistentes a la fragmentación (ver Figura 1.4).

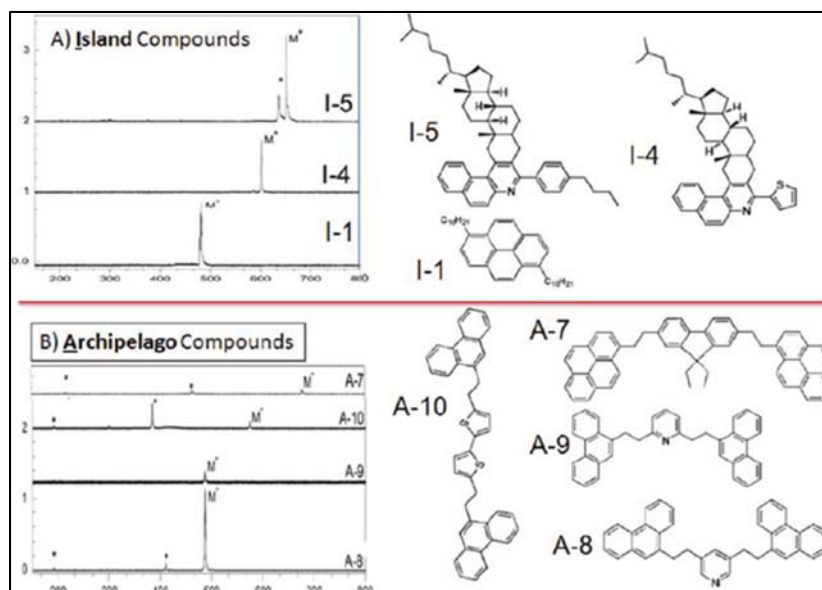


Figura 1.4 Estructuras tipos “isla” y “archipiélago” de asfaltenos [16]

Los procesos térmicos de laboratorio dan origen a las olefinas y a los asfaltenos tipo archipiélago; estos compuestos inestables son escasos en el petróleo crudo y en los asfaltenos encontrados en él. [16]

Los asfaltenos contenidos en los aceites pesados son la principal causa de la desactivación de los catalizadores durante hidrotratamiento, ya que estas moléculas complejas se precipitan sobre la superficie del catalizador, bloqueando la boca del poro y causando un envenenamiento rápido. Las técnicas más usadas para la caracterización de asfaltenos son Rayos X, IR, RMN. [1]

1.2 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es actualmente, uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros. [15]

El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados.

En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos.

El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido. [1]

La figura 1.5 muestra las principales reacciones que se llevan al cabo en el proceso de hidrotratamiento, las cuales son:

- Hidrodesulfuración (HDS), que consiste en eliminar átomos de azufre
- Hidrodesnitrógenación (HDN), que remueve los átomos de nitrógeno
- Hidrodesmetalización (HDM), que remueve todos los metales presentes en las cargas, tales como níquel y vanadio
- Hidrodesaromatización (HDA), que consiste en la hidrogenación de los compuestos aromáticos
- Hidrodesoxigenación (HDO), que disminuye los compuestos oxigenados [15]

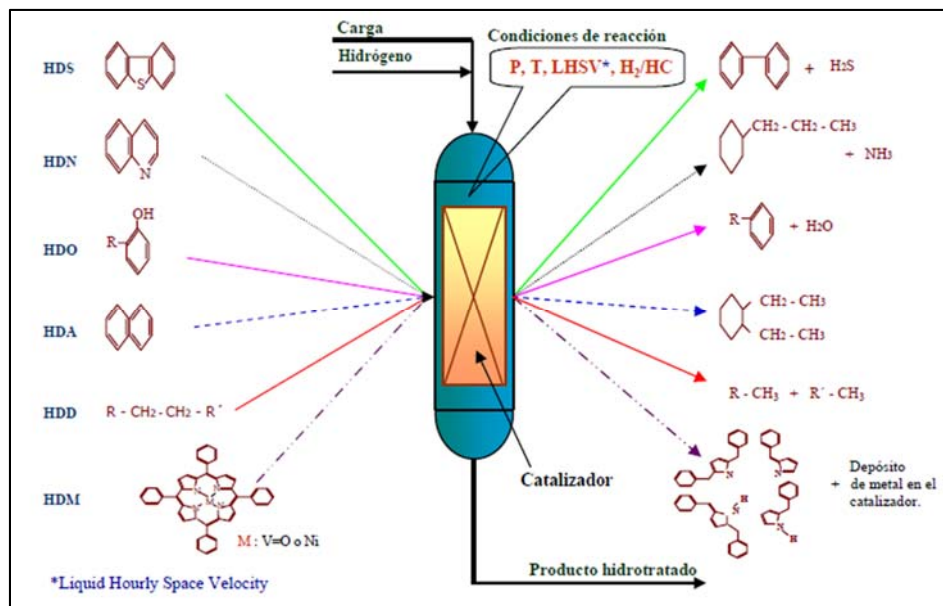


Figura 1.5 Reacciones típicas en el proceso de hidrotratamiento catalítico [15]

Estas reacciones son efectuadas a altas presiones de hidrógeno (150-2250 psi), a altas temperaturas (320-440°C) y sobre un catalizador, para remover las impurezas. [1] En general las variables de proceso en la reacción de HDT son la temperatura, presión, presión parcial de H₂, relación gas/crudo y velocidad espacial del líquido por hora (LHSV), tal como es mostrado en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Condiciones de reacción típicas en el hidrot ratamiento catalítico [15]

Condiciones de operación	Nafta primaria	Destilados intermedios *	Residuos
Presión, kg/cm ²	28 – 35	54 - 70	55 – 190
Temperatura, °C	280 – 320	340 – 380	380 – 425
LHSV, h ⁻¹	6 – 10	1.5 – 305	0.2 – 1.0
Relación H ₂ /HC, ft ³ /bbl	300 – 600	1800 – 2000	2000 – 10000
Vida del catalizador, años	10	6 – 10	½ - 1

* Turbosina, Querosina, Gasóleo ligero primario.

Las regulaciones ambientales relacionadas a la emisión de contaminantes (azufre y nitrógeno) de los combustibles, han llevado a la necesidad de desarrollar catalizadores que puedan llevar al cabo un buen hidrot ratamiento, por ejemplo, NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃. [1]

Los catalizadores más utilizados son los sistemas basados en metales de transición, pero obteniéndose reducciones significativas en el tamaño de partícula, en particular para los disulfuros de molibdeno, lo que aumenta la reactividad y estabilidad frente a los agentes desactivantes. Se han realizado importantes estudios con la utilización de catalizadores basados en hierro y otros metales donde se han encontrado resultados similares a los reportados con molibdeno.

Catalizadores para Hidrot ratamiento

Durante los estudios de hidrot ratamiento para mejorar la calidad de los aceites pesados, la meta principal ha sido transformar este crudo a un aceite más ligero. La idea principal para desarrollar un apropiado sistema catalítico depende del tamaño de la partícula, de poro, y su distribución, en orden de lograr una mejor remoción de heteroátomos. Los catalizadores de hidrot ratamiento usados para aceites pesados son diferentes a aquéllos que se usan para tratar fracciones ligeras debido a la complejidad de las reacciones.

Los catalizadores de hidrotratamiento pueden definirse como una mezcla de metales de transición dispersa a través de la superficie de un soporte. Tienen como finalidad la eliminación de heteroátomos de una manera más eficiente y con un consumo menor de energía.

El catalizador ideal para el mejoramiento de aceites pesados y de residuos debe ser capaz de satisfacer cierto tipo de funciones:

- Debe de promover la hidrogenación
- Debe de promover la desintegración de moléculas grandes, para dar lugar a la aparición de compuestos de bajo peso molecular
- Debe promover la desulfurización, la desnitrógenación y la desoxigenación, para reducir la cantidad de heteroátomos en los productos finales
- Debe resistir a los venenos de los residuos, cuando se opera bajo condiciones severas de presión y de temperatura

Estos metales son normalmente molibdeno más níquel o cobalto. Así, los catalizadores se componen principalmente de un soporte y un sistema activo que a su vez está constituido por el promotor y la sustancia catalítica. [1]

1.3 Nanopartículas

Una nanopartícula (nanopolvo, nanoracimo, o nanocrystal) tiene por lo menos una dimensión menor que 100 nm y sus propiedades tanto físicas como químicas son diferentes a las que presenta el material en la escala de los centímetros. Actualmente las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en los campos biomédicos, ópticos, y electrónicos. [17] Las partículas están calificadas por su diámetro.

Las nanopartículas pueden exhibir propiedades de tamaño que puedan diferir significativamente con aquellas observadas en partículas finas o materiales amontonados. Aunque el tamaño de la mayor parte de las moléculas entra en los lineamientos ya mencionados, las moléculas individualmente no se les considera nanopartículas.

Los nanoracimos (termino usual en ingles nanoclusters) tienen al menos una dimensión de entre 1 y 10 nanómetros y una distribución estrecha. Los nanopolvos son aglomerados de partículas ultrafinas, nanopartículas o nanoclusters. Los cristales con medidas nanométricas, se les llama nanocristales. [18]

Es deseable procesar un material en tal forma que sea físicamente uniforme con respecto a la distribución de sus componentes, y que su porosidad junto con la distribución del tamaño de partículas, maximicen la densidad verde. El contenido de un ensamble de partículas fuertemente dispersadas interactuando y en suspensión requiere control total sobre fuerzas entre partículas. Las nanopartículas monodispersas y coloides proveen este potencial. [19]

Los polvos monodispersados de sílice, por ejemplo, pueden estabilizarse suficientemente para asegurar un alto nivel de orden en el cristal coloide que resulta de la agregación. El grado de orden es limitado por el tiempo y espacio permitido.

Las propiedades interesantes y a veces inesperadas de las nanopartículas están en función del área de superficie del material, el cual domina las contribuciones hechas por los pequeños gruesos del material. Las nanopartículas poseen frecuentemente propiedades ópticas inesperadas en tanto sean suficientemente pequeñas para confinar sus electrones y producir efectos cuánticos.

Las suspensiones de nanopartículas son posibles puesto que la interacción de la superficie de la partícula con el solvente es suficientemente fuerte para superar las diferencias de densidad, lo cual de otra manera resultaría en un material hundiéndose o flotando en un líquido.

Las nanopartículas otorgan propiedades adicionales a varios productos del día a día. Por ejemplo, la presencia de las nanopartículas del dióxido de titanio imparte lo que se conoce como el efecto de autolimpieza, y el tamaño siendo de un nano-rango, mantiene a las partículas sin ser observadas. Se ha encontrado que las partículas del óxido de zinc tienen propiedades para bloquear los rayos ultravioleta, a diferencia de su sustituto a granel. Esta es una de las razones por las cual se suele usar en la preparación de protectores solares, y es completamente fotoestable.

Cuando se incorporan nanopartículas de arcilla en matrices de polímeros, se refuerza el material, produciendo plásticos más fuertes, verificables por una temperatura de transición vítrea más alta y otros exámenes de propiedades mecánicas. Estas nanopartículas son duras, e imparten sus propiedades al polímero. Las nanopartículas se han aunado a fibras textiles para crear ropa inteligente y funcional.

Existen partículas metálicas, dieléctricas y semiconductoras, así como estructuras híbridas (nanopartículas core-shell). [17]

Nanopartículas con una mitad hidrofílica y la otra mitad homofóbica se les nombra partículas Janus y son particularmente efectivas para estabilizar emulsiones. Pueden acomodarse por sí solas en interfaces de agua/aceite y actúan como surfactantes sólidos. Igualmente, se han identificado algunos tipos de nanopartículas con propiedades antioxidantes.

Cuatro son las principales clases en las que son clasificados los nanomateriales:

- Materiales de base de carbón: con formas esféricas, elipsoidales o tubulares. Sus propiedades fundamentales son su reducido peso y su mayor dureza, elasticidad y conductividad eléctrica.
- Materiales de base metálica: pueden ser quantum dots (puntos cuánticos o transistores de un solo electrón) o nanopartículas de oro, plata o de metales reactivos como el dióxido de titanio, entre otras.
- Dendrímeros: polímeros nanométricos contruidos a modo de árbol en el que las ramas crecen a partir de otras y así sucesivamente; las terminaciones de cada cadena de ramas pueden diseñarse para ejecutar funciones químicas específicas (una propiedad útil para los procesos catalíticos).
- Compositos: combinan ciertas nanopartículas con otras o con materiales de mayor dimensión; el caso de arcillas nanoestructuradas es un ejemplo de uso extendido.

Existen diferentes tipos de nanopartículas según el carácter organizacional de la materia:

- Semiconductoras. Las partículas semiconductoras se fabrican a partir de la combinación de un precursor metálico con elementos pertenecientes a la familia del oxígeno. En general, como en el caso de los semiconductores comunes, las nanopartículas se forman de la mezcla de los elementos de la tabla periódica del grupo III con el grupo V o de la composición de los grupos IV y VI.

- Metálicas. En el caso de las nanopartículas metálicas su principal característica es que contienen un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño. Esto les da propiedades como la resonancia plasmónica, que es la propiedad de interactuar específicamente con la luz, la cual se puede ver claramente en el caso del oro, donde soluciones de distintos tamaños de nanopartículas presentan colores que van desde el púrpura hasta el marrón. Este cambio de color es resultado de la oscilación colectiva de los electrones al interactuar con la luz. Otro ejemplo es el cobre, un metal blando con una buena maleabilidad; esta propiedad se pierde en las nanopartículas de tamaño menor a 50 nm, las cuales presentan dureza extrema.
- Otras. Existen otros tipos de nanopartículas con diversos usos como las magnéticas (empleadas en el mejoramiento de imágenes en el diagnóstico médico) y las dieléctricas, las cuales han sido propuestas como modelos para su uso en la computación cuántica, porque pueden ser selectivamente excitadas por medio de pulsos ópticos.

La calidad de la superficie de las nanopartículas es un factor muy importante para mantener las propiedades físico-químicas de un material; por ejemplo, las nanopartículas con propiedades fotoluminiscentes están formadas por un núcleo y una capa externa protectora contra posibles reacciones con el medio, evitando así la pérdida de electrones que pueden participar en la fotoluminiscencia. [20]

Los científicos han nombrado sus partículas por formas de la vida real que puedan representar. Nanoesferas, nanoarrecifes, nanocajas. Estas morfologías a veces surgen espontáneamente como un efecto que da direcciones en la síntesis de emulsiones de micelas o poros de alúmina anodizado, o de patrones cristalográficos de crecimiento de los materiales. [21] Algunas de estas morfologías pueden servir a propósitos, como los nanotubos largos de carbono usados para conectar una unión eléctrica.

Las partículas sin forma generalmente adoptan una forma esférica. En el fin del rango de tamaños, las nanopartículas suelen ser llamadas racimos. Esferas, báculos, fibras y tazas son algunas de las formas existentes.

La caracterización de las nanopartículas es necesaria para establecer el entendimiento y control de la síntesis y de sus aplicaciones. La caracterización se lleva al cabo usando diferentes técnicas. Entre las técnicas más comunes están la Microscopía de Electrones (TEM, SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Visible Ultravioleta, Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS), Resonancia Magnética Nuclear (NMR). [22]

1.4 Tensoactivos

El aceite flota en el agua, pero se sumerge en el alcohol. Parecería lógico entonces preparar una solución de agua y alcohol, en la que el aceite ni se hunda ni flote. La fuerza de flotación contrarresta la acción de la gravedad, y entonces el aceite ya no adquiere la forma del recipiente que lo contiene, sino que se forma una esfera.

La esfera es la figura geométrica con mayor número de simetrías. El aceite del experimento tiende a disminuir el área de su superficie exterior, por ello adopta la forma de una esfera; llega a la configuración de mínima energía.

Las moléculas de un líquido, que se ubican en la superficie de contacto con otro medio, poseen una energía mayor que sus similares situadas dentro del volumen del propio líquido. Así, el exceso total de energía es proporcional al número de moléculas superficiales, y esto, a su vez, al área de la interfase (S). Por lo tanto:

$$E = \Gamma S \quad \text{ec. 1.2}$$

El coeficiente de proporcionalidad γ se conoce como tensión interfacial y depende de las características de los medios en contacto.

La tensión interfacial entre el agua y el jabón, es menor que la suma de las tensiones interfaciales agua-aire y jabón-agua. Entonces, la segregación del jabón por toda la superficie produce una disminución de la energía. Las moléculas de jabón están compuestas de una parte escasamente soluble en agua (porción alifática) y de un grupo polar excesivamente soluble en ella. La existencia de estas dos fracciones es la que produce la solubilidad de los jabones tanto en el agua como en el aceite, y en ella se fundamentan los procesos de lavado.

Las moléculas con una porción alifática (hidrófoba) y un grupo polar (hidrófilo) se conocen como anfífilos. También se les da el nombre de tensoactivos, pues en una solución acuosa estas moléculas muestran una fuerte tendencia a segregarse hacia la superficie del líquido, con las porciones alifáticas dirigidas hacia afuera del agua, y bajo estas circunstancias abaten notablemente la tensión superficial. La Figura 1.6 muestra las estructuras de algunos tensoactivos.

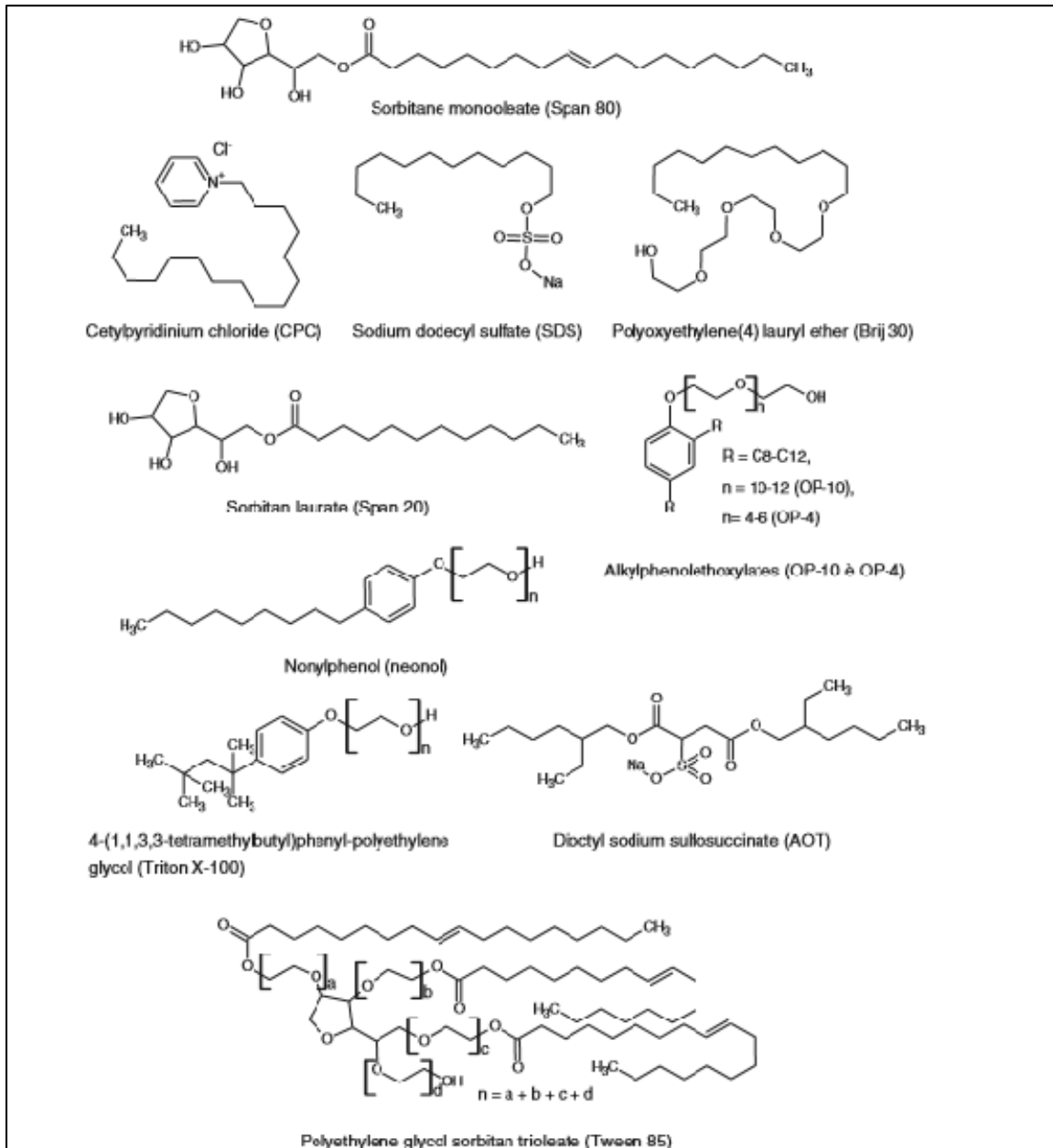


Figura 1.6 Fórmula estructural de algunos tensoactivos o surfactantes [34]

Cuando se disuelve una pequeña cantidad de anfifilo en agua, éste se deposita en la superficie, formando una capa que se interpone entre el aire y el líquido. La adición de nuevas porciones de anfifilo da lugar a un incremento en su concentración superficial, hasta llegar a un valor límite, cuando ya no es posible ubicar más moléculas de anfifilo en la superficie.

A partir de ese momento no se modifican las propiedades interfaciales y dentro del volumen del agua surgen nuevas estructuras: las moléculas de anfifilo que ya no caben en la capa superficial forman grupos de alrededor de un centenar de ellas, con dimensiones típicas de 100 o 200 angstroms. Estos agregados moleculares se denominan micelas y en ellas las cabezas polares hidrófilas separan el agua de las porciones alifáticas hidrófobas.

Los agregados micelares también pueden formarse en solventes no acuosos, por ejemplo, en un hidrocarburo fluido. En estos casos las micelas que se forman son invertidas, en el sentido de que la cabeza polar del anfifilo se coloca en la región interna, protegida del solvente hidrofóbico por la porción alifática que se dispone hacia el exterior.[23]

El tipo de micelas depende del anfifilo, o de las interacciones anfifilo-anfifilo y anfifilo-solvente. Si la cabeza polar del anfifilo es menos voluminosa que la porción hidrofóbica, la película se curvará hacia el aceite, formando una micela invertida; en caso contrario lo hará hacia el agua y se formará una micela normal. La inversión de las estructuras (de micelas normales a invertidas y viceversa), puede obtenerse con la variación de la temperatura en sistemas con tensoactivos no iónicos.

Para sistemas con tensoactivos iónicos, se puede lograr el mismo efecto añadiendo sal a la mezcla, pues ésta reduce las repulsiones entre las cabezas polares de los anfifilos y, por lo tanto, su tamaño efectivo.

Una propiedad interesante de ambos tipos de micelas, es su habilidad para solubilizar especies químicas, las que son de por sí insolubles en el solvente puro. De esta manera es posible solubilizar aceites y grasas en solventes acuosos, alojando estos materiales en el interior de las micelas. De igual forma, puede hacerse soluble el aceite empleando micelas invertidas. Cuando la cantidad de material solubilizado es grande se pueden formar micelas hinchadas, de varios centenares a un millar de angstroms. [23]

1.5 Microemulsiones

El aceite y el agua no se mezclan; es más, cuando se depositan en un mismo recipiente, el primero se dispone por encima del agua. Sin embargo, si se agrega un poco de jabón u otro tensoactivo, una pequeña parte del aceite quedará atrapada en las micelas, luego de una agitación intensa. Se ha formado una emulsión turbia, consistente en pequeñas gotitas de aceite separadas del agua por el tensoactivo. Con el paso del tiempo las gotitas chocan entre sí y forman gotitas más grandes, con lo cual la emulsión se debilita y finalmente se precipita.

La existencia efímera de la emulsión se debe a que la formación de gotitas produce un incremento en la superficie del tensoactivo, y con ello, la energía del sistema aumenta. Cuando se agrega un tensoactivo a una solución acuosa, éste forma una capa superficial, lo que da lugar a una disminución de la energía interfacial. Cuando se agrega más tensoactivo y se forman las micelas, surge una nueva contribución a la energía, la de la interfase entre las micelas y el líquido circundante.

Nuevamente la energía del sistema aumenta y e irá aumentando mientras más gotitas haya. La emulsión tenderá a disminuir su energía, pero eso sólo es posible a costa de la desaparición de las gotitas en suspensión.

Un sistema termodinámico tratará de llegar, simultáneamente, a un estado de mínima energía y a un estado de máxima entropía. Sin embargo, para una suspensión (agua en aceite o aceite en agua), ambas características se excluyen mutuamente.

La mínima energía corresponde a la precipitación de la emulsión, mientras que la entropía crece con la fragmentación del aceite y la correspondiente disminución de las dimensiones de las gotitas. Evidentemente no se pueden cumplir simultáneamente las condiciones sobre energía y entropía, pero después de todo, el sistema evolucionará hacia un estado, dependiendo de cuál de los factores domina. Una primera conclusión que puede extraerse de esto, es que deben tenerse gotitas, de radios inferiores a 1 micrómetro, para tener suspensiones estables.

Las emulsiones comunes contienen precisamente gotitas cuyas dimensiones características son del orden de 1 micrómetro. Si las dimensiones de las gotitas en suspensión son de centenares de angstroms, entonces el aumento de la entropía compensará el efecto del incremento de la energía y la solución será estable; es decir, tendrá un tiempo de vida largo. A estos sistemas se les da el nombre de microemulsiones. [23]

Una microemulsión es una mezcla líquida clara, termodinámicamente estable e isotrópica, consistente de aceite, agua y surfactante (tensoactivo), frecuentemente en combinación con un cosurfactante. A diferencia de una emulsión ordinaria formada bajo cizallamiento, una microemulsión es un estado de energía mínimo. No requiere una entrada de energía hacia el sistema para formarse; en cambio, se forma espontáneamente. [24] La fase acuosa puede contener sales y otros ingredientes, y la fase aceitosa puede ser una mezcla compleja de diferentes hidrocarburos y olefinas.

Las moléculas de surfactante pueden formar una monocapa en la interfase entre el aceite y el agua, con el extremo hidrofóbico de las moléculas de surfactante disuelto en la fase aceitosa y los grupos con cabeza hidrofílica en la fase acuosa (ver Figura 1.7). [25]

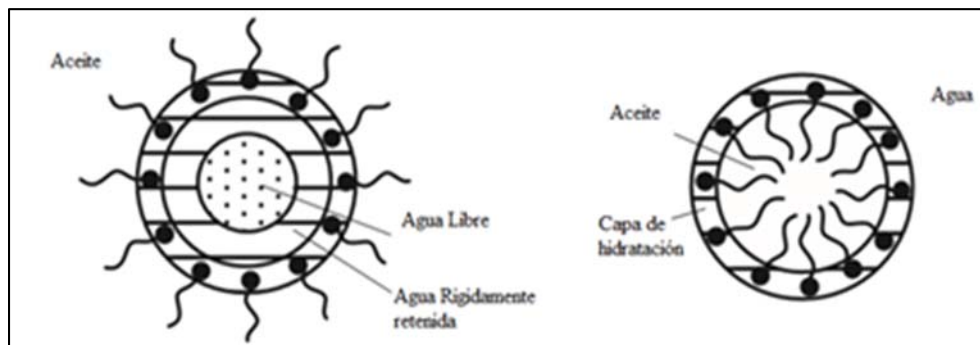


Figura 1.7 Partículas de la fase dispersa en microemulsión [35]

La producción de una microemulsión, requiere grandes cantidades de tensoactivo, ya que con la fragmentación de la sustancia que se va a disolver aumenta el área interfacial.

Para producir una microemulsión, se necesita una cantidad de tensoactivo 100 veces mayor que para producir una emulsión (el peso del tensoactivo en la microemulsión es aproximadamente del 10%). Desafortunadamente éste es uno de los principales problemas que impiden una más amplia utilización de las microemulsiones.

El papel del tensoactivo es formar una barrera entre las sustancias no miscibles y también el de disminuir la energía interfacial. La última característica es favorable a la formación de microemulsiones, pero se deben tener tensoactivos con un coeficiente extremadamente pequeño para que se formen gotitas de dimensiones de centenares de angstroms. Desafortunadamente, la mayoría de los tensoactivos reducen la energía interfacial sólo en un orden de magnitud.

La manera de resolver este problema es agregar una sustancia más (el cotensoactivo), cuya función será disminuir aún más la energía de superficie. Los cotensoactivos utilizados comúnmente son los alcoholes de cadena de mediana longitud. El cotensoactivo tiende a homogeneizar las propiedades de las sustancias no miscibles, de manera que se atenúen las diferencias entre una y otra.

Las características de las microemulsiones dependen de la cantidad relativa de los solventes. Supóngase que se divide el volumen de la microemulsión en cubos pequeños, y que en cada uno de ellos se puede poner, indistintamente, alguna de las dos sustancias. Se considerará una solución de agua en aceite, aunque también será válido para soluciones de aceite en agua. Al principio, la cantidad de agua es pequeña y, por lo tanto, sólo una fracción reducida de los cubos está ocupada por este líquido. La fase acuosa se presenta como discontinua. Con el aumento de la concentración, la cantidad de cubos con agua aumenta y eventualmente llegará el caso de que se forme una fase continua, aunque también habrá partes aisladas de agua. En ese instante, ambas fases son continuas. Para producir estas estructuras, la película de tensoactivo debe variar su curvatura espontánea.

Una forma de detectar la formación de una estructura bicontinua, es midiendo la conductividad eléctrica. Cuando la fase acuosa se vuelve continua, se produce una variación en la conductividad, ya que, a partir de ese momento, las corrientes eléctricas pueden pasar simultáneamente por el aceite y el agua.

Las estructuras que forman los anfífilos en las soluciones micelares y en las microemulsiones, son sólo transitorias, aunque sus vidas medias sean relativamente grandes.

La imagen que se obtiene de estos sistemas es una donde se manifiesta siempre una película de tensoactivo (formada quizá por una infinidad de porciones), que se renueva constantemente, por medio del intercambio constante de moléculas de anfífilo. Los intercambios individuales son rápidos, sobre todo aquellos que corresponden a moléculas pequeñas de cotensoactivos de cadena hidrofóbica corta. Como una evidencia de los anterior, se ha observado que la viscosidad en las microemulsiones siempre es pequeña, varios órdenes de magnitud menor que aquélla que se obtendría en fases que muestran una estructura permanente. Los intercambios moleculares rápidos son la razón de fondo de la similitud en el valor de los coeficientes de transporte entre las microemulsiones y las mezclas fluidas convencionales. [23]

Según la estructura del tensoactivo y la presencia o ausencia de un cotensoactivo, existen tres tipos básicos de microemulsiones que pueden formarse:

- Winsor tipo I: un sistema de aceite disperso en agua, o/w (directa)
- Winsor tipo II: un sistema de agua dispersa en aceite, w/o(inversa)
- Winsor tipo III: un sistema bicontinuo (la zona de la fase dispersa puede ser globular o interconectada)

La Figura 1.8 presenta un diagrama de fases pseudoternario de agua-aceite-tensoactivo, donde se observa los diferentes sistemas de Winsor.

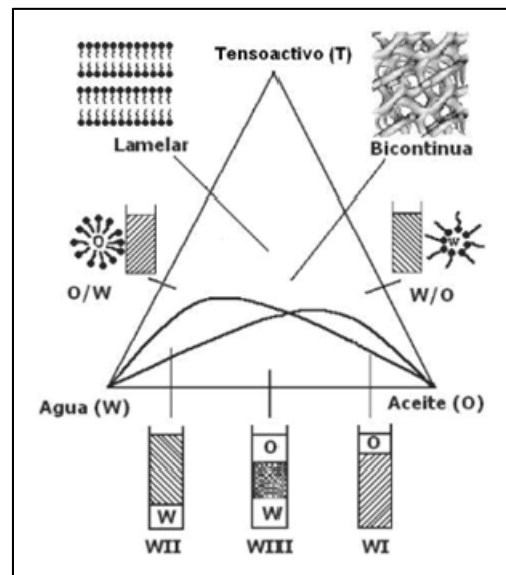


Figura 1.8 Diagrama de fases de un sistema pseudoternario [36]

Son posibles varias estructuras de micelas y de micelas inversas, que van desde esféricas hasta cilíndricas o laminares. Una microemulsión típica tendrá micelas de diámetros en el rango de 3 a 50 nm. [24]

Una explicación para la estabilidad termodinámica de una microemulsión es que la dispersión aceite/agua está estabilizada por la presencia de surfactante y su formación implica las propiedades elásticas de la película surfactante en la interfase aceite/agua, la cual incluye como parámetros la curvatura y la rigidez de la película.

Estos parámetros pueden tener una dependencia medida o asumida de la temperatura y/o de la presión (y/o la salinidad de la fase acuosa), la cual puede ser usada para inferir la región de estabilidad de la microemulsión, o delinear la región donde las tres fases coexisten. El cálculo de la tensión interfacial de la microemulsión con una fase aceitosa o acuosa existente es de gran relevancia.

Las cantidades relativas de los tres componentes (aceite, agua, surfactante) pueden ser representadas en una Diagrama de Fase de Gibbs ternario. Los diagramas de fase pueden mostrar la influencia de los cambios en las fracciones volumétricas de las diferentes fases en el comportamiento de fase del sistema. [26]

Aplicaciones

Las microemulsiones tienen muchos usos comerciales importantes:

- Microemulsiones agua en aceite para procesos de limpieza en seco
- Pulidores y limpiadores de pisos
- Productos de cuidado personal
- Formulaciones de pesticida
- Aceites de corte
- Proceso de creación de nanopartículas.

Las microemulsiones han encontrado aplicación también en la extracción de petróleo. Las reservas petrolíferas están contenidas en una roca porosa (las dimensiones de los poros son de 0.1 a 100 micrómetros) lo que dificulta su extracción total. La recuperación primaria consiste en la perforación de un pozo y su inmediata extracción por medio de la presión que ejercen los gases naturales sobre el petróleo, que lo obligan a salir. Después de haber agotado este procedimiento, la extracción prosigue por medio de inyección de agua destinada a desplazar al petróleo.

A pesar de todo, en el yacimiento puede quedar atrapado hasta el 70% de crudo. Recientemente han adquirido importancia los métodos para recuperar el remanente de petróleo (extracción terciaria), como, por ejemplo, la inyección de bióxido de carbono y el uso de microemulsiones.

Cuando se agrega un tensoactivo, se abaten las fuerzas capilares que atrapan el aceite en los poros más pequeños de la roca.

Una fase de la microemulsión tiene una tensión interfacial ultrabaja con una fase aceitosa o acuosa separada, la cual puede liberarlas o movilizarlas de fases sólidas incluso en condiciones de flujo lento o bajos gradientes de presión.

Por las propiedades muy peculiares que los anfifilos imprimen a las soluciones micelares y las microemulsiones, éstas tienen otras aplicaciones importantes. Debido a que el área interfacial microscópica que forma la estructura interna de las microemulsiones es tan amplia, y a que constantemente se efectúan intercambios moleculares a través de ella, estos sistemas son agentes catalizadores importantes.

Todo ello ha hecho posible la realización de nuevas reacciones químicas, como la polimerización iónica en solventes orgánicos no polares. Puesto que las microemulsiones son soluciones transparentes, actualmente se investiga su potencialidad en la conversión fotoquímica de la energía solar. Debido a su estabilidad termodinámica también se les investiga como sustitutos de la sangre. [23]

1.6 Síntesis de Nanopartículas por Microemulsión

La síntesis de nanopartículas puede lograrse por el confinamiento de la reacción en un espacio restringido. Este método es ejemplificado por la síntesis de nanopartículas dentro de micelas o en microemulsión. En la síntesis en micelas, las reacciones proceden entre los reactivos que están disponibles solamente dentro de la micela y la partícula detiene su crecimiento cuando los reactivos son consumidos.

Cuando surfactantes (consistentes en una parte hidrofílica y otra hidrofóbica) son disueltos en un solvente, se autoensamblan preferencialmente en interfaces de solución aire/agua o de hidrocarburo/agua. La parte hidrofílica se orienta hacia la solución acuosa. Cuando la concentración de los surfactantes excede un nivel crítico, éstos se autoensamblan de tal forma que forman micelas. Los surfactantes se ubicarán en la interfase, separando las soluciones aceitosa y acuosa.

Una microemulsión es una dispersión de finas gotitas de una solución orgánica en una solución acuosa. Este sistema puede ser usado para la síntesis de nanopartículas, como es mostrado en la Figura 1.9. Las reacciones químicas pueden efectuarse tanto en las interfaces entre las gotitas orgánicas y la solución acuosa, cuando los reactivos son introducidos por separado en dos soluciones no miscibles; o dentro de las gotitas orgánicas cuando todos los reactivos son disueltos en las gotitas orgánicas. [27]

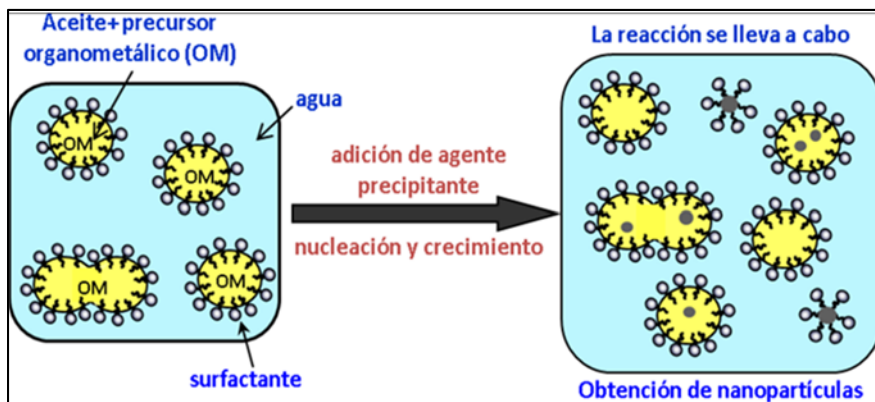


Figura 1.9 Síntesis de nanopartículas por microemulsión

2. Antecedentes

N. Panariti y col., presentaron los resultados de un estudio enfocado en la identificación de aspectos químicos relevantes presentes en el mejoramiento de corrientes pesadas en presencia de catalizadores dispersos. Concluyeron que los mejores desempeños son obtenidos por molibdenita microcristalina generada en sitio por precursores solubles en aceite; que los precursores bimetalicos muestran un efecto sinérgico en la reacción de hidrodesulfuración; que los precursores catalíticos pulverizados tienen mucha menor actividad catalítica que los solubles en aceite. [3]

Young Gul Hur y col., describieron el hidrocrackeo de residuo de vacío en aceites líquidos más ligeros usando catalizadores coloidales dispersos compuestos de materiales a base de nanoláminas de WS_2 . Estos catalizadores fueron evaluados, y sus actividades, comparadas con aquéllas de catalizadores de WS_2 y MoS_2 a granel. Identificaron que el WS_2 de capa sencilla, que tiene la mayor superficie específica debido a su menor tamaño de partícula, posee el mejor desempeño en cuanto a rendimiento de fracciones de combustible, conversión de asfaltenos, mejoramiento de gravedad API y remoción de metales. [4]

Koh Peck Tian y col., realizaron la hidrogenación de aceite residual en presencia de catalizador de Ni-Mo disperso soluble en agua y de catalizador de Co-Mo soportado en alúmina con el propósito de comparar sus actividades. Los resultados revelaron que el catalizador de Ni-Mo disperso en agua es favorable para la desnitrógenación y que a mayores tiempos de reacción su desempeño en hidrogenación es mayor. [5]

Xin Zhang y col., prepararon nanopartículas ternarias de platino, rutenio y cobalto por proceso de microemulsión. La composición de estas nanopartículas puede ser controlada ajustando la solución inicial de sal metálica y las condiciones de preparación. Concluyeron que las nanopartículas metálicas ternarias de Pt-Ru-Co pueden mejorar la actividad catalítica hacia la oxidación de metanol en comparación con nanopartículas bimetalicas de Pt-Ru. [6]

Xin Zhang y col., describieron la preparación de nanopartículas ternarias de platino, rutenio y níquel por microemulsión inversa de agua en aceite. Identificaron que estas nanopartículas ternarias poseen actividad catalítica mejorada hacia la oxidación de metanol en comparación con partículas bimetalicas de platino y rutenio. La composición y tamaño de partícula ternaria pueden ser controlados ajustando la solución inicial de sal metálica y las condiciones de preparación. [7]

M.J. Ángeles y col., recopilaron conocimientos técnicos que intentan servir de guía para el desarrollo de investigación experimental en el área de hidrocraqueo de aceite pesado utilizando catalizadores dispersados. [8]

Elienaí Gaxiola Mejía, mediante el método de descomposición de la tiosal impregnada, realizó la síntesis y caracterización de catalizadores trimetálicos de la forma Mo-W-X con diferentes relaciones atómicas de X, donde X = Fe, Co, Ni, Cu, a partir de la descomposición de precursores trimetálicos. La incorporación de un tercer metal influyó en la formación de fases independientes formadas con azufre y el tercer metal o con el tercer metal y MoS₂. [9]

Kanda Wongwailikhit y Saranporn Horwongsakul sintetizaron nanopartículas de Fe₂O₃, con estructura hexagonal de hematita, dentro de los núcleos de agua de un sistema de microemulsión agua en aceite. La microemulsión W/O se formó usando n-heptano como fase aceitosa, agua y dioctil sulfosuccinato de sodio (conocido como AOT) como surfactante. Un alto grado de monodispersión y tamaño pequeño fue obtenido utilizando un pequeño contenido de agua; al incrementar la fracción de agua en la microemulsión, se obtuvo un incremento del tamaño de partícula. [10]

3. Metodología Experimental

La metodología seguida para la realización del trabajo experimental del presente proyecto es descrita de manera general en el diagrama de la Figura 3.1. La primera etapa consistió en sintetizar los nanocatalizadores trimetálicos de níquel, hierro y molibdeno, para posteriormente determinar sus propiedades mediante técnicas de caracterización. Después, los catalizadores fueron sometidos a prueba en reacciones de hidrotratamiento de crudo extrapesado. El material líquido recuperado, correspondiente al crudo hidrotratado, fue analizado para determinar sus propiedades físicas y químicas. Con esta información y en base a los objetivos planteados en el proyecto, se evaluó el desempeño de los catalizadores, identificando a los que favorecieron en mayor grado el cumplimiento de dichos objetivos.

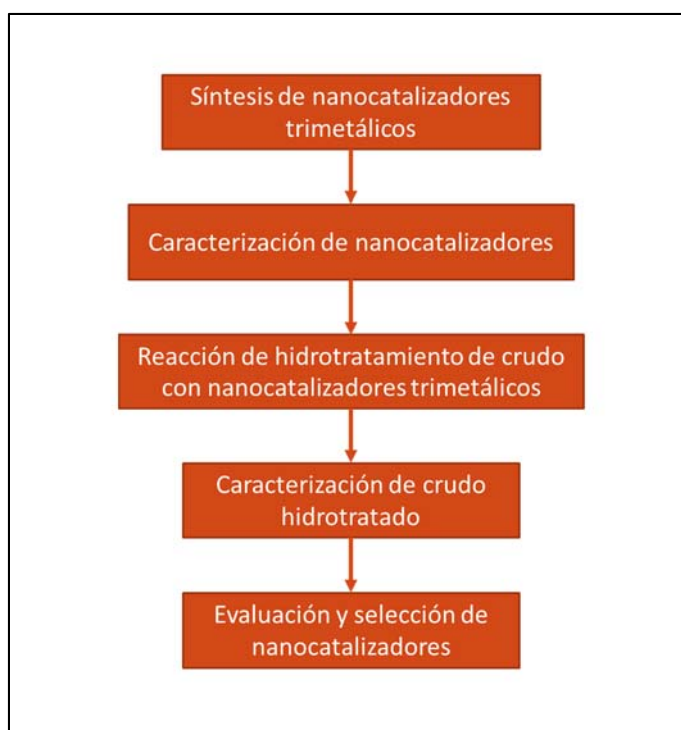


Figura 3.1 Metodología experimental seguida en el proyecto

3.1 Síntesis de catalizadores

La síntesis de siete nanocatalizadores trimetálicos se efectuó mediante la reducción de sales metálicas en un sistema de microemulsión inversa (W/O), en equilibrio con agua, y empleando surfactante, cosurfactante, hidrocarburo y sales inorgánicas.

En la Tabla 3.1 es presentado el listado de nanocatalizadores preparados con las respectivas relaciones molares consideradas.

Tabla 3.1 Nanocatalizadores trimetálicos para síntesis

No.	Nomenclatura	Moles de Ni	Moles de Fe	Moles de Mo
1	NiFeMo 1:1:1	1	1	1
2	NiFeMo 0.5:1:1	0.5	1	1
3	NiFeMo 1:0.5:1	1	0.5	1
4	NiFeMo 1:1:0.5	1	1	0.5
5	NiFeMo 2:1:1	2	1	1
6	NiFeMo 1:2:1	1	2	1
7	NiFeMo 1:1:2	1	1	2

3.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis de los nanocatalizadores son listados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Reactivos para sintetizar nanocatalizadores

Tipo de Componente	Reactivo Elegido
Fase continua (hidrocarburo)	Disulfuro de carbono (CS ₂)
Fase dispersa	Agua desionizada
Surfactante aniónico	Diocil sulfosuccinato de sodio (AOT)
Sal metálica	Nitrato de níquel hexahidratado
Sal metálica	Nitrato de hierro nonahidratado
Sal metálica	Molibdato de amonio tetrahidratado

Agente dispersante	Ácido cítrico
Agente reductor	Borohidruro de Sodio (NaBH ₄)
Cosurfactante	Metanol

En la Tabla 3.3 se especifica información de interés sobre la presentación comercial de los reactivos seleccionados. La descripción general de los reactivos y la conveniencia de su selección puede ser consultada en el Anexo.

Tabla 3.3 Características de reactivos seleccionados

Reactivo	Fórmula	Peso Mol.	Pureza	Marca
Disulfuro de carbono	CS ₂	76.13	99.9%	Fermont
Dioctil sulfosuccinato de sodio	C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S	444.56	98%	Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	290.79	98.5%	Sigma-Aldrich
Nitrato de hierro nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	404.00	>98%	Sigma-Aldrich
Molibdato de amonio tetrahidratado	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	1235.86	83%	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192.14	>99%	Fermont
Borohidruro de sodio	NaBH ₄	37.83	>98%	Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	32.04	99.9%	Fermont

3.1.2 Procedimiento de Síntesis de Catalizadores

Para la síntesis de un catalizador trimetálico con los metales de transición níquel, hierro y molibdeno (Ni-Fe-Mo), se prepararon por separado una microemulsión y una solución acuosa. La microemulsión fue generada a partir de una solución acuosa conteniendo las sales de níquel, hierro y molibdeno, así como ácido cítrico como agente dispersante; además del resto de los componentes de la microemulsión, que son disulfuro de carbono, AOT y metanol. La solución acuosa adicional fue con borohidruro de sodio. Esta solución acuosa de borohidruro de sodio se adicionó a la microemulsión para promover la reducción de las partículas metálicas y obtener el catalizador disperso.

Fue indispensable definir la proporción adecuada de cada componente de la microemulsión para los propósitos de esta síntesis. De manera inicial, por variación de las proporciones, se plantearon una serie de combinaciones de componentes que dieron lugar a diecisiete posibles microemulsiones. Estas microemulsiones se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Microemulsiones posibles

Microemulsión	Agua (%peso)	CS₂ (%peso)	AOT (%peso)
1	5	70	25
2	5	75	20
3	5	80	15
4	5	85	10
5	10	65	25
6	10	70	20
7	10	75	15
8	10	80	10
9	15	60	25
10	15	65	20
11	15	70	15
12	15	75	10
13	20	60	20
14	20	65	15
15	20	70	10
16	25	60	15
17	25	65	10

El rango de porcentaje o proporción utilizado de cada componente corresponden al recomendado por la literatura para los sistemas agua/aceite/surfactante.

Se realizaron experimentos para generar, observar y evaluar cada posible microemulsión. Se debió considerar algo importante en la síntesis.

A diferencia de otros trabajos, no era posible calentar los sistemas de estos tres componentes para lograr la estabilización y como consecuencia, conseguir una emulsión homogénea y translúcida.

Esto era así debido al relativamente bajo punto de ebullición del disulfuro de carbono. Por lo tanto, se adicionó metanol como agente cosurfactante, para lograr el mismo propósito.

Se definió que la microemulsión denominada como 9 en un inicio, 15% en peso de agua, 60% en peso de disulfuro de carbono, 25% en peso de AOT, era la apropiada.

Bajo repetibilidad de condiciones, siempre se generó un sistema de una sola fase con el mayor grado de transparencia, inclusive con diferentes concentraciones de sales de la solución componente.

A partir de esta etapa, todos los experimentos destinados a sintetizar catalizadores vía microemulsión, se realizaron utilizando la composición de la microemulsión no. 9.

En base a las proporciones ya mencionadas y para fines prácticos, la composición de las unidades de preparación de microemulsiones con las que se trabajó en laboratorio fueron: 3 ml de solución acuosa de sales metálicas, 9.5 ml de disulfuro de carbono, 5 gramos de AOT y 5 ml de metanol.

Para sintetizar cada uno de los catalizadores, primeramente, se mezcló 9.5 ml de CS₂ con 5 g de AOT y se agitó magnéticamente durante 30 min; se agregó 3 ml de la solución acuosa con la concentración de sales correspondiente al catalizador que se deseaba sintetizar, manteniendo agitación por otros 30 min; después, se adicionó lentamente y por goteo 5 ml de metanol hasta lograr la transparencia de la emulsión. Logrado esto, se agregó la solución acuosa reductora recién generada con la concentración de NaBH₄ específica al catalizador que se deseaba sintetizar, y se sometió a agitación ultrasónica durante 60 min, para efectuar la reducción química final de las partículas metálicas y obtener el catalizador disperso.

En la Tabla 3.5 se indica la cantidad requerida de cada sal de níquel, hierro y molibdeno, así como de ácido cítrico para la formación de las soluciones utilizadas en las microemulsiones que dieron origen a cada uno de los siete catalizadores.

Tabla 3.5 Cantidades de cada material para la formación de soluciones acuosas utilizadas en las microemulsiones

No.	Microemulsión	Solución acuosa con partículas metálicas				
		Agua (ml)	Ácido cítrico (g)	Heptamolibdato de amonio (g)	Nitrato de níquel (g)	Nitrato de hierro (g)
1	NiFeMo1:1:1	3	0.0064	0.00098	0.0016	0.0022
2	NiFeMo0.5:1:1	3	0.0053	0.00098	0.0008	0.0022
3	NiFeMo1:0.5:1	3	0.0053	0.00098	0.0016	0.0011
4	NiFeMo1:1:0.5	3	0.0053	0.00049	0.0016	0.0022
5	NiFeMo2:1:1	3	0.0085	0.00098	0.0032	0.0022
6	NiFeMo1:2:1	3	0.0085	0.00098	0.0016	0.0044
7	NiFeMo1:1:2	3	0.0085	0.00196	0.0016	0.0022

Las soluciones mencionadas en la Tabla 3.5 se formaron de la siguiente manera: se agregó el ácido cítrico a los 3 ml de agua desionizada y se agitó por ultrasonido durante 30 min; después se adicionó el heptamolibdato de amonio, agitando otros 30 min; se agregó el nitrato de níquel, agitando 15 min; para finalizar se adicionó el nitrato de hierro, manteniendo agitación por 15 minutos más. El orden de adición se definió en base a la solubilidad de los materiales en agua.

La cantidad de ácido cítrico utilizado equivale al doble de los moles totales de níquel, hierro y molibdeno. A través de experimentación, se observó visualmente que la utilización de esa proporción de ácido cítrico originaba una solución con mayor dispersión de partículas sólidas; mayor que la relación uno a uno o que la relación tres a uno.

En la Tabla 3.6 se indica la cantidad requerida de borohidruro de sodio para la formación de las soluciones acuosas reductoras que se adicionaron a las microemulsiones para sintetizar cada uno de los siete catalizadores.

Tabla 3.6 Cantidades de NaBH₄ para la formación de soluciones acuosas reductoras

No.	Microemulsión	Solución acuosa reductora	
		Agua (ml)	Borohidruro de sodio (g)
1	NiFeMo1:1:1	0.5	0.0066
2	NiFeMo0.5:1:1	0.5	0.0055
3	NiFeMo1:0.5:1	0.5	0.0055
4	NiFeMo1:1:0.5	0.5	0.0055
5	NiFeMo2:1:1	0.5	0.0088
6	NiFeMo1:2:1	0.5	0.0088
7	NiFeMo1:1:2	0.5	0.0088

Las soluciones acuosas reductoras utilizadas se formaron de la siguiente manera: se adicionó el NaBH₄ a 0.5 ml de agua desionizada y se sometió a agitación ultrasónica por 20 min.

3.2 Caracterización de catalizadores trimetálicos

Las técnicas de caracterización permiten determinar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores, así como su comportamiento en un proceso catalítico. El principal propósito de la caracterización es obtener bases científicas para establecer correlaciones entre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de un material. En la Tabla 3.7 son mostradas las técnicas de caracterización y el objetivo de cada una en el análisis de los nanocatalizadores sintetizados.

Tabla 3.7 Técnicas de caracterización aplicadas a los nanocatalizadores

<i>Técnica de Caracterización</i>	<i>Objetivo de la Técnica</i>
Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	Distribución de tamaño de las nanopartículas
Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM)	Morfología de las nanopartículas
Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	Elementos químicos constituyentes

3.2.1 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La difusión de partículas es comúnmente medida con una técnica no invasiva llamada Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Analiza en solución la distribución de tamaño y potencial Z de partículas y/o moléculas. El tamaño de las partículas debe presentarse entre un rango de 0.3 nm a 10.0 micrones (diámetro) y alta concentración de 0.1 ppm a 40%. La cantidad de muestra analizada es aproximadamente de 1.5 ml.

Para realizar la técnica DLS se dispuso del equipo Zetasizer Nano ZS, marca Malvern (Ver Figura 3.2).



Figura 3.2 Equipo de Dispersión Dinámica de Luz

La preparación de la muestra se realizó de la siguiente manera: con una pipeta de transferencia se tomó catalizador líquido y se dosificó una gota en un vial para ser diluida en 20 ml de metanol; esta emulsión se agitó con ultrasonido durante 20 min; finalmente, se tomó el volumen necesario para colocarse en la celda de análisis del equipo.

Dentro de los parámetros solicitados por el equipo, se definió al metanol como solvente y el índice de refracción de la aleación Ni-Fe-Mo como 3.0656. Este índice se calculó a partir de los índices de refracción individuales de cada uno de los metales de transición y considerando la fracción peso de cada metal en la aleación.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM)

Esta técnica proporciona información sobre la morfología de los materiales; su principio se basa en utilizar electrones para formar imágenes de objetos diminutos. Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce también por lentes que forman una imagen sobre una placa sensible al impacto de los electrones, y que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador. Los microscopios electrónicos sólo se pueden ver en blanco y negro ya que no utilizan la luz. [15]

La técnica que se aplica en la microscopía electrónica de barrido consiste en un barrido de la superficie de la muestra con electrones primarios de baja intensidad (entre 200 eV a 30 KeV), los cuales no penetran profundamente al sólido de estudio, obteniendo como resultado electrones secundarios, electrones dispersados y rayos X.

Los electrones secundarios vienen de la interacción con capas cercanas a la superficie con menor energía, y los electrones retrodispersados vienen de la interacción con capas más profundas del material, con una energía superior.

La cantidad de electrones secundarios o retrodispersados, se miden en función de la posición del haz de los electrones primarios. El contraste de la señal se utiliza para establecer la morfología de la superficie y producir micrografías.



Figura 3.3 Microscopio electrónico JEOL JSM-7600F

La intensidad de la señal de electrones retrodispersados para una energía dada del haz, depende del número atómico de los átomos en el material. Así, a mayor número atómico (átomos más pesados) mayor intensidad y las zonas donde ellos se encuentren se verán más brillantes que las zonas con átomos de menor número atómico. Este hecho permite distinguir fases en un material con diferente composición química. [28]

Las muestras de catalizadores fueron analizadas en un microscopio electrónico JSM-7600F, marca JEOL (ver Figura 3.3).

La preparación de la muestra se realizó de la siguiente manera: 25 ml de catalizador líquido fueron sometidos a agitación ultrasónica por 5 min; después, el material fue centrifugado por media hora a 5000 rev/min; el sobrenadante resultante se separó y al precipitado recuperado se le adicionó 5 ml de metanol; se agitó manualmente y nuevamente se centrifugó por media hora a 5000 rev/min; al precipitado recuperado se le adicionó 2 ml de cloroformo para posteriormente agitar con ultrasonido durante 5 min. Con una pipeta se adicionó una gota de la solución final a la cinta carbón adherida a un portamuestra.

3.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica de EDS hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida sobre la que ha incidido un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos, desde el número atómico 4 (Be) hasta el 92 (U) pueden ser detectados teóricamente. El análisis cualitativo involucra la identificación de las líneas en el espectro. El análisis cuantitativo o la determinación de concentraciones de los elementos presentes, implica la medición de la intensidad de la línea para cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en los estándares de calibración de composición conocida.

La emisión de rayos X es un fenómeno producido por la excitación de las capas internas de los átomos con electrones incidentes. Debido a que los rayos X característicos tienen energía específica correspondiente a cada elemento, el elemento puede ser identificado por la energía del pico; el contenido del elemento en el material puede analizarse por la intensidad integrada de éste. En general, la probabilidad de emisión de rayos X se incrementa con el aumento del número atómico. El análisis de EDS es más útil para elementos pesados especialmente cuando el contenido del elemento es pequeño.

El equipo utilizado fue un detector EDS modelo X-MAX marca Oxford Instruments que opera a 20 keV. La muestra de catalizador preparada para el análisis con EDS fue la misma que la utilizada en la microscopía electrónica.

3.3 Reacción Catalítica

La reacción catalítica se efectuó en un reactor tipo batch para alta presión y alta temperatura, fabricado en inconel. La marca del reactor es Parr, modelo 4577. Las características del reactor son mostradas en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Características de diseño del reactor

Temperatura máxima	500°C
Presión Máxima	5000 psi
Capacidad Máxima	1 litro

El reactor actualmente cuenta con una toma con válvula que se utilizó tanto para la inyección de hidrógeno como para desfogar, así como una toma manométrica; posee un termopar para medir la temperatura en el interior del recipiente; tiene una chaqueta de calentamiento desmontable en base a resistencias eléctricas; en el fondo del recipiente existe una purga con válvula; y también tiene agitador. Además, cuenta con un controlador de temperatura y de velocidad de agitación. El reactor se cierra mediante un sistema con birlos.

Las condiciones para cada reacción efectuada fueron:

- 200 g de muestra de crudo
- 15 ml de catalizador trimetálico (4.5-8.5 ppm de metales/crudo)
- Atmósfera de hidrógeno
- 350°C de temperatura
- 1000 psi (aprox. 68 kg/cm²) de presión manométrica inicial
- Sin agitación
- 4 h de tiempo de reacción

En la Tabla 3.9 es indicada la masa de partículas metálicas de níquel, hierro y molibdeno presentes en el volumen de cada catalizador que se dosificó a la muestra de crudo para efectuar la reacción. En la misma Tabla 3.9 es especificada la concentración de partículas metálicas con respecto a la masa de muestra de crudo, para cada caso.

Tabla 3.9 Masa de metales en catalizador dosificado y su concentración con respecto a muestra de crudo

No.	Catalizador	Metales Ni, Fe, Mo (g)	Concentración metales en crudo (ppm)
1	NiFeMo1:1:1	0.0012	6
2	NiFeMo0.5:1:1	0.0010	5
3	NiFeMo1:0.5:1	0.0010	5
4	NiFeMo1:1:0.5	0.0009	4.5
5	NiFeMo2:1:1	0.0015	7.5
6	NiFeMo1:2:1	0.0015	7.5
7	NiFeMo1:1:2	0.0017	8.5

Primeramente, se verificó que el recipiente del reactor estuviera vacío y limpio de residuos. Se colocaron 200 g de muestra de crudo del campo Aguacate y 15 ml del catalizador trimetálico a evaluar. Habiendo colocado previamente el empaque en la cara de la brida del reactor, se procedió a cerrarlo con el apriete de los birlos con un torque mínimo de 65 lb pie. Se inyectó hidrógeno hasta una presión de 500 psi (lb/pulg²) aprox. indicada en el manómetro, para posteriormente depresionar lenta y totalmente, para a modo de barrido, favorecer la salida del aire del interior del recipiente. Se volvió a inyectar hidrógeno, ahora hasta 1000 psi y se verificó ausencia de fugas, confirmando que la presión se mantuviera estable por un tiempo pertinente. Se retiró la conexión al tanque de hidrógeno, dejando aislado el reactor, pero presionado. Se montó la chaqueta de calentamiento y se encendió el controlador de temperatura. Se programó el setpoint en 350°C y se inició el calentamiento con una velocidad promedio de 100°C por hora. No se utilizó agitación. Conforme aumentó la temperatura se observó el incremento de la presión. Después de 4 h, se suspendió el calentamiento, apagando el controlador.

El sistema fue sometido a enfriamiento hasta temperatura ambiente de manera natural. La presión máxima alcanzada (y al final del tiempo de reacción) dependió del catalizador utilizado, sin embargo, este valor fue cercano a las 2,500 psi.

Una vez frío el reactor, se procedió a depresionarlo a través de la línea que en un inicio sirvió para inyección de hidrógeno. Finalmente, se abrió el reactor, retirando los birlos y desmontando el recipiente para recuperar la fracción líquida del crudo hidrotratado.

En la Figura 3.4 se observa el reactor utilizado.



Figura 3.4 Reactor batch marca Parr para altas temperatura y presión

Además de las siete reacciones de hidrotratamiento utilizando cada uno de los catalizadores trimetálicos sintetizados, se realizaron dos reacciones con blancos. El Blanco 1 constó de la reacción con crudo e hidrógeno solamente, sin catalizador líquido (sin solvente ni partículas metálicas). En Blanco 2 sí se adicionaron los componentes del catalizador líquido (con solvente), pero sin las partículas metálicas de níquel, hierro y molibdeno. Lo anterior con el fin de evaluar el efecto de los solventes que constituyen a los catalizadores sintetizados.

3.4. Caracterización del Producto de Reacción

Las técnicas de caracterización aplicadas en las muestras de crudo permitieron conocer las propiedades físicas y químicas antes y después de reacción. El principal propósito de la caracterización fue obtener información cuantitativa para establecer si existe una mejora en el crudo reaccionado en sus propiedades con respecto al material de partida. En la Tabla 3.10 son mostradas las técnicas de caracterización utilizadas y el objetivo de cada una.

Tabla 3.10 Técnicas de caracterización de muestras de crudo reaccionado y sin reaccionar

<i>Técnica de Caracterización</i>	<i>Objetivo de la Técnica</i>
Viscosidad	Determina el grado de fluidez del petróleo
Gravedad API	Determina la densidad del petróleo
SARA	Determina la composición en peso de fracciones componentes del crudo (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos)
SIM DIS	Determina el porcentaje de recuperación de gasolina, destilados intermedios, gasóleo pesado y residuos

Estas técnicas fueron aplicadas a la fracción líquida resultante de la reacción de hidrotratamiento del crudo, para cada uno de los catalizadores sintetizados.

3.4.1 Viscosidad

Es muy importante la viscosidad de los crudos, en el yacimiento o en la superficie, especialmente para crudos pesados y extrapesados. Cuando disminuye la viscosidad del crudo (por efecto de la temperatura, por ejemplo), disminuye tanto la fuerza de cohesión como la resistencia molecular al desplazamiento. La disminución de la viscosidad facilita el transporte del crudo.

La viscosidad se obtiene por varios métodos y se le designa por varios valores de medición. Para conocer el valor de la viscosidad cinemática de fluidos a diferentes temperaturas, existe el viscosímetro Saybolt. Los segundos Saybolt Universal (SSU) y los Segundos Saybolt Furol son medidas de la viscosidad cinemática. Para medir la viscosidad dinámica se suele usar el centipoise (cP). El centipoise es muy usado debido a que al agua tiene una viscosidad de 1.0020 cP a 20°C.

Algunas técnicas básicas para determinar la viscosidad de un fluido con viscosímetros son:

- Midiendo el flujo del líquido a través de tubos capilares (viscosímetros capilares)
- Viscosímetros Electromagnéticos (EMV)
- Viscosímetros Rotacionales.
- Viscosímetros de caída de cuerpo sólido (pistón, balón) [33]



Figura 3.5 Viscosímetro Rotacional EVO de Fungilab

Se utilizó un viscosímetro rotacional EVO Expert, marca Fungilab (ver Figura 3.5).

La muestra de crudo hidrotratado para análisis se colocó en un vaso de precipitados de 600 ml. En base a tablas,[37] se seleccionó una broca para montar en el viscosímetro y ser introducida en la muestra, a una velocidad de rotación específica. Después de 5 rotaciones y si el torque estaba entre 50% y 95%, se registró la viscosidad indicada en el panel del aparato. La viscosidad de cada muestra se midió en dos ocasiones para confirmar valores.

3.4.2 Gravedad API

La gravedad API (American Petroleum Institute) es la más usada en la industria del petróleo y es una escala arbitraria que expresa la gravedad específica de un producto del petróleo líquido. Se determina con la siguiente fórmula (método ASTM D287):

$$\text{Gravedad API} = \frac{141.5}{\text{sg}_{60^{\circ}\text{F}}} - 131.5$$

ec. 3.1

Donde $\text{sg}_{60/60^{\circ}\text{F}}$ es la gravedad específica a 60°F (o 15°C). La gravedad específica resulta de la conversión de la densidad determinada mediante los métodos ASTM D70 para las muestras pesadas y ASTM D1298 para los productos ligeros. [15]

El picnómetro es un instrumento de medición cuyo volumen es conocido y permite conocer la densidad o gravedad específica de cualquier fluido mediante gravimetría a una determinada temperatura.

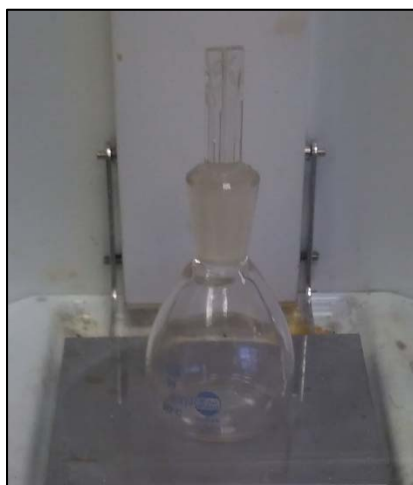


Figura 3.6 Picnómetro

Se utilizó un picnómetro de 25 ml calibrado con agua a 20°C (Ver Figura 3.6). Primeramente, se determinó en una balanza la masa del picnómetro vacío y limpio; después, el picnómetro fue llenado con la muestra de crudo hidrotratado, perfectamente y asegurándose de que no quedaran burbujas de aire en el interior; se registró la masa del picnómetro lleno.

Se calculó la diferencia de las masas y el valor resultante fue dividido entre 25 ml para determinar la densidad específica del crudo. En base a tablas,[38] se determinó la densidad a 15°C que correspondía a la densidad observada en un crudo a 20°C. Esta densidad corregida se usó para calcular la gravedad API mediante la ecuación 3.1.

3.4.3 Análisis SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

Una manera de conocer el cambio químico de los compuestos durante el hidrotratamiento es a través del análisis SARA. El crudo es fraccionado en agregados químicos (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) en base a su solubilidad y polaridad. La Figura 3.7 muestra los componentes del petróleo crudo en los que se fundamenta el análisis SARA: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

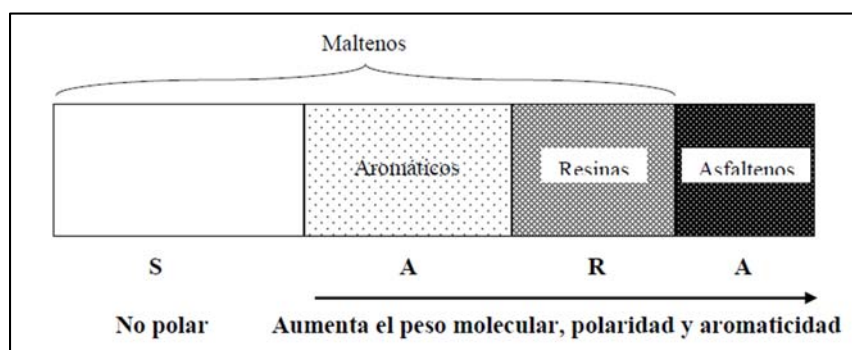


Figura 3.7 Componentes de un petróleo crudo [15]

Para realizar el análisis SARA se aplicó el procedimiento descrito en el método ASTM D2007-03. La prueba consiste en pesar una cantidad específica de masa de crudo y diluirla con alguno de los solventes n-pentano, n-heptano o tolueno, agitándose durante varias horas. La mezcla se filtra, recuperándose el solvente y los maltenos. Los sólidos separados constituyen los asfaltenos.

Básicamente, en dos columnas de vidrio conectadas en serie, la columna superior se empaqueta con arcilla y la columna inferior con alúmina. Se le adiciona 25 ml de n-heptano. La mezcla (solvente + maltenos) se hace pasar en las columnas empacadas. El empaque se lava con n-pentano hasta recuperar 280 ± 10 ml. Después del lavado las columnas se desconectan.

La columna con la arcilla se lava con tolueno-acetona (50/50% vol) y el producto de la filtración se colecta en un recipiente, posteriormente se vaporiza y el residuo recuperado constituye los compuestos polares (resinas). La columna con la alúmina, se eluye con n-pentano y se recupera el producto de la filtración, al cual se le agrega la solución de lavado (280 ± 10 ml), se vaporiza y el residuo recuperado constituye los saturados. La columna se eluye con tolueno, se recupera el producto de la filtración y el solvente se vaporiza, el residuo recuperado constituye los aromáticos. [15]

La Figura 3.8 muestra la solubilidad de los constituyentes del petróleo crudo, en la que se basa el fraccionamiento del mismo en el análisis SARA.

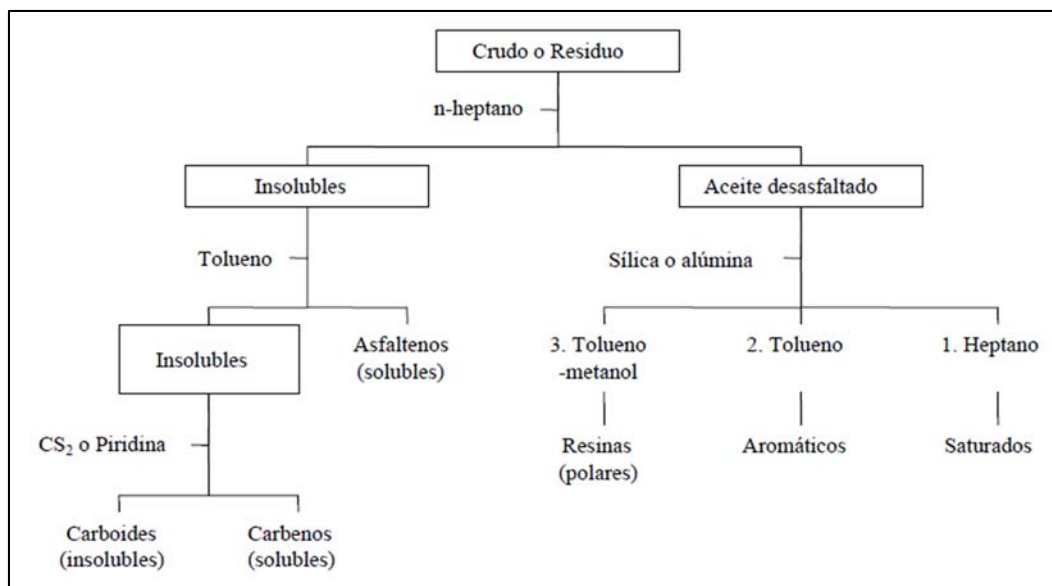


Figura 3.8 Fraccionamiento del petróleo crudo por la solubilidad de sus constituyentes [15]

Los análisis SARA en laboratorio fueron enfocados a la etapa de determinación de la fracción de asfaltenos como porcentaje masa, tomando como base el método ASTM D3279. Se utilizó equipo Soxhlet y el procedimiento seguido es mostrado a continuación.[39]

1. Se adicionó 300 ml de n-heptano a 10 g de crudo seleccionado, en un matraz balón (500 ml). Se registró la masa exacta de crudo.
2. Se colocó el matraz balón dentro de un recipiente con aceite mineral.
3. Se calentó el aceite mineral a 112°C.

4. Una vez terminado un periodo de lavado de dos horas (tiempo contado a partir del primer reflujo), se dejó enfriar el contenido del matraz balón por media hora aproximadamente antes de retirarlo del equipo soxhlet.
5. Se registró la masa inicial de un cartucho de filtrado limpio.
6. Se realizó un primer filtrado.
7. Se realizó el segundo lavado con n-heptano también a 112°C (ahora con el cartucho dentro del equipo soxhlet) por una hora, a partir del primer reflujo.
8. Concluido el segundo lavado, se dejó enfriar por media hora aproximadamente antes de retirar el cartucho y el matraz balón del equipo soxhlet.
9. Se realizaron dos filtrados consecutivos con el mismo cartucho. El primer filtrado se depositó en el matraz balón para proceder al segundo filtrado.
10. El líquido filtrado final quedó almacenado en un matraz Erlenmeyer. Este material representa la fracción SAR.
11. A los residuos sólidos (asfaltenos) en el matraz balón, se les adicionó 130 ml de tolueno.
12. Con el mismo cartucho en el equipo soxhlet, se realizó el lavado con tolueno, calentando el aceite mineral a 130°C.
13. Una vez terminado un periodo de lavado de 1 hora a partir del primer reflujo, se dejó enfriar el contenido del matraz balón por media hora aproximadamente.
14. Se depositó el cartucho escurrido en un vaso de precipitados para su secado ambiental y su posterior pesaje. En el cartucho debieron quedar partículas de asfaltenos atrapadas.
15. Se vació el contenido del matraz balón en un matraz Erlenmeyer de 250 ml (previamente el matraz fue pesado vacío).
16. Se utilizó un sistema de destilación de tolueno calentando el matraz Erlenmeyer de 250 ml a 250°C indicados en el display de la parrilla (el tolueno ebulle a 111°C) y con presión de nitrógeno. El nitrógeno se inyectó al matraz cerrado, direccionando los vapores de tolueno a través de un condensador con agua, para caer el tolueno líquido en un matraz balón finalmente.
17. Una vez retirado todo el tolueno del matraz, se dejó enfriar lo suficiente para desmontar el matraz del sistema de destilación. Los sólidos remanentes en el fondo del matraz son asfaltenos.

18. Se dejó el matraz con asfaltenos remanentes en estufa a 120°C para su secado por 72 h aproximadamente.
19. Al término del secado, se pesó nuevamente el matraz con asfaltenos.
20. Se sumó la diferencia de peso del matraz con la diferencia de peso del cartucho, para obtener la masa total de asfaltenos. Este valor fue dividido entre la masa total de la muestra de crudo; el resultado fue la fracción de asfaltenos en el crudo hidrotratado analizado.

En las Figuras 3.9 y 3.10 se muestra el armado de equipos que fue realizado en laboratorio para la extracción de asfaltenos de acuerdo con el procedimiento mencionado.

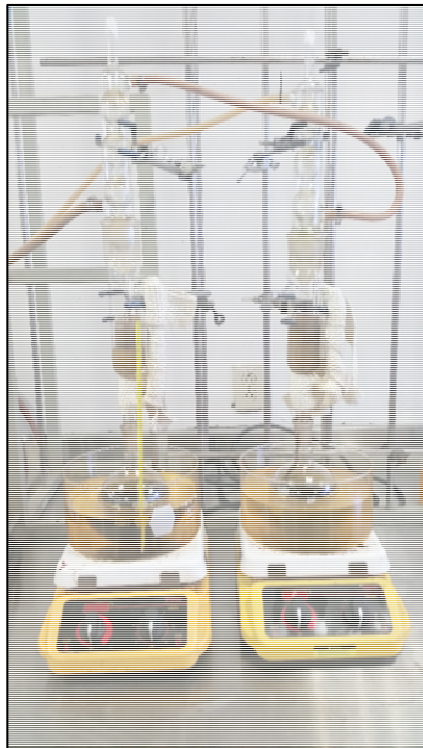


Figura 3.9 Equipo Soxhlet para lavado de asfaltenos en crudo



Figura 3.10 Sistema de destilación de solvente de asfaltenos

3.4.4. Destilación Simulada (SIM DIS)

La destilación es el proceso de separación más usado en la industria del petróleo. La destilación simulada por cromatografía de gases es una técnica en la cual se simula una destilación, designando como equivalentes los resultados obtenidos por cromatografía de gases y los calculados por las curvas TBP (punto de ebullición real) de la destilación física (ASTM D86).

La destilación simulada a las muestras de crudo hidrotratado se efectuó en base al método ASTM D7169[40] en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo en la Ciudad de México.

4. Resultados y Discusión

4.1. Síntesis de Catalizadores

Se obtuvieron los siete catalizadores en microemulsión de acuerdo con las composiciones planteadas inicialmente. Las microemulsiones se observaron en una sola fase homogénea y también fueron claras y translúcidas en diferentes grados. En las Figuras 4.1 a 4.7 se muestran los catalizadores sintetizados.

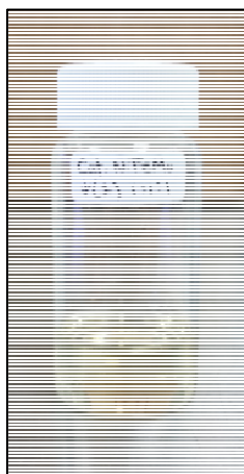


Figura 4.1 Catalizador 1 (NiFeMo1:1:1)

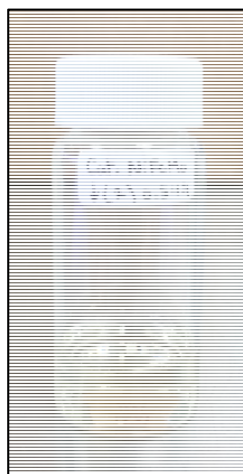


Figura 4.2 Catalizador 2 (NiFeMo0.5:1:1)

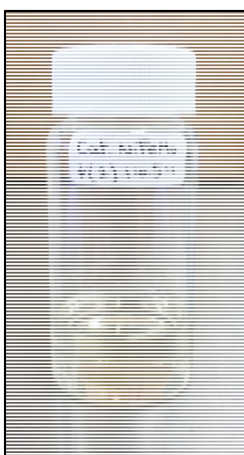


Figura 4.3 Catalizador 3 (NiFeMo1:0.5:1)

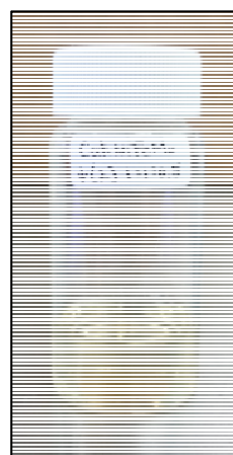


Figura 4.4 Catalizador 4 (NiFeMo1:1:0.5)

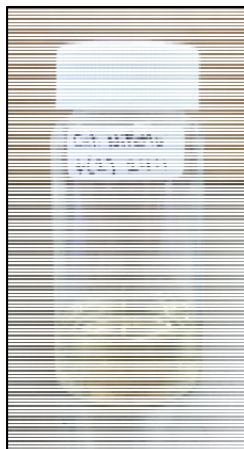


Figura 4.5 Catalizador 5 (NiFeMo2:1:1)

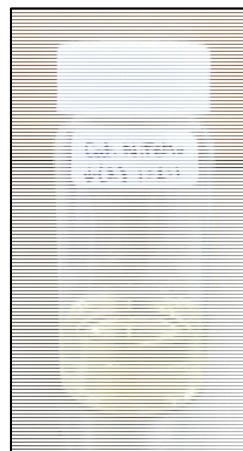


Figura 4.6 Catalizador 6 (NiFeMo1:2:1)

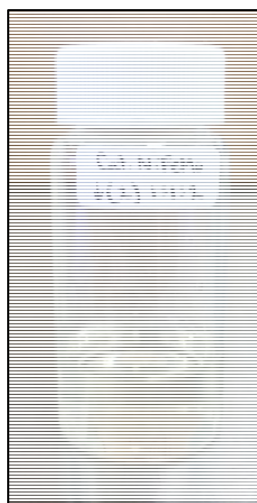


Figura 4.7 Catalizador 7 (NiFeMo1:1:2)

4.2. Caracterización de Catalizadores

4.2.1 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Las gráficas de distribución de tamaño de partícula para cada uno de los catalizadores, obtenidas a través de Dispersión Dinámica de Luz (DLS), son mostradas a continuación (ver figuras 4.8 a 4.14).

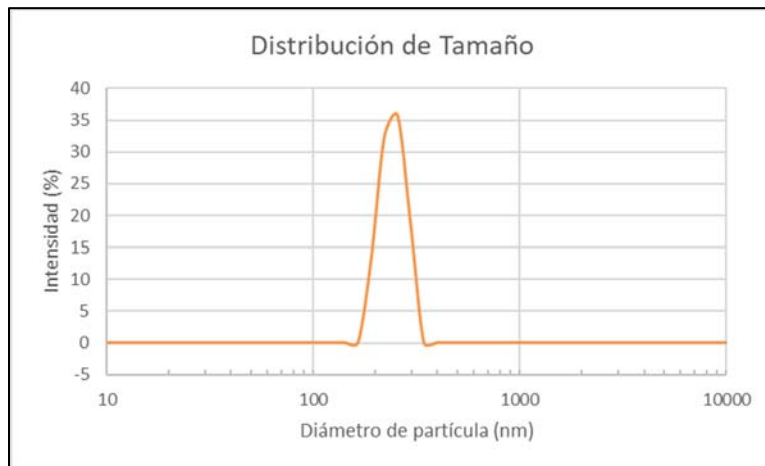


Figura 4.8 Medición de DLS para catalizador NiFeMo 1:1:1

Los tamaños de partícula del catalizador NiFeMo 1:1:1 están en el rango de 190 a 310 nm. La curva presenta el pico en 250 nm con una intensidad de 35%.

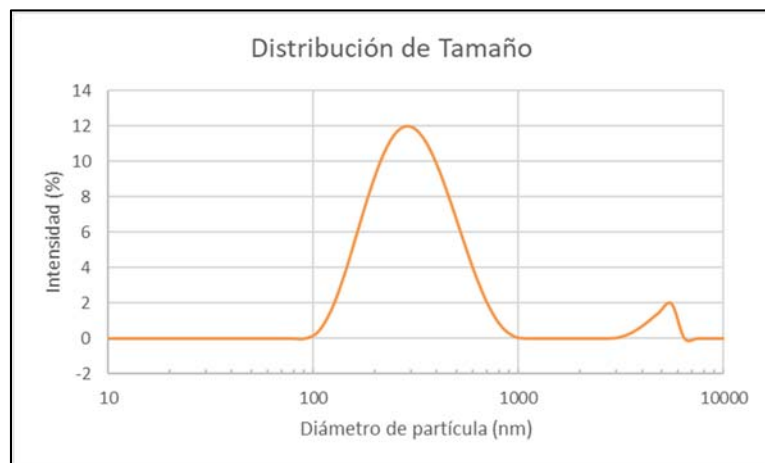


Figura 4.9 Medición de DLS para catalizador NiFeMo 0.5:1:1

La mayoría de los tamaños de partícula del catalizador NiFeMo 0.5:1:1 están en el rango de 100 a 1000 nm. La curva presenta el pico en 300 nm con una intensidad de 12%.

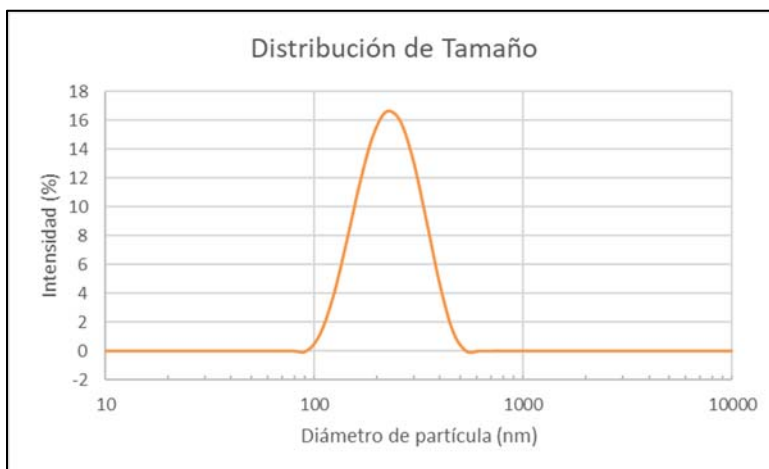


Figura 4.10 Medición de DLS para catalizador NiFeMo 1:0.5:1

Los tamaños de partícula del catalizador NiFeMo 1:0.5:1 están en el rango de 100 a 500 nm. La curva presenta el pico en 220 nm con una intensidad de 17%.

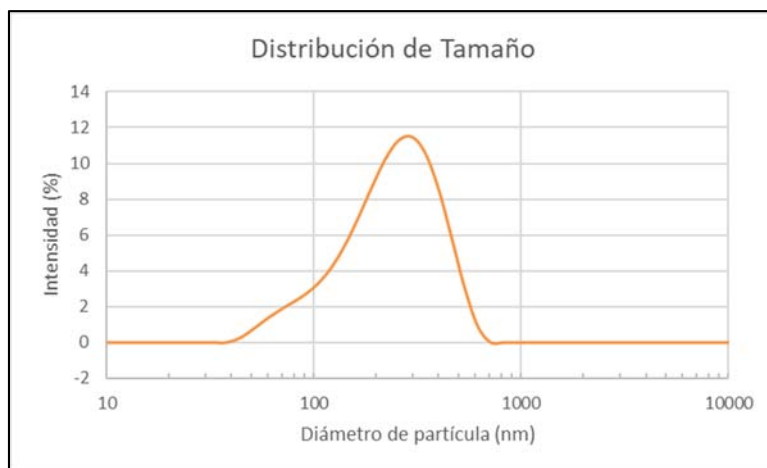


Figura 4.11 Medición de DLS para catalizador NiFeMo 1:1:0.5

Los tamaños de partícula del catalizador NiFeMo 1:1:0.5 están en el rango de 40 a 700 nm. La curva presenta el pico en 300 nm con una intensidad de 11.5%.

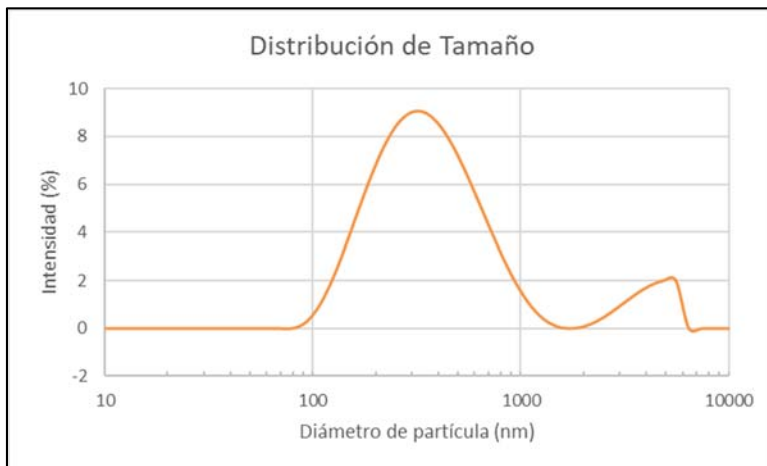


Figura 4.12 Medición de DLS para catalizador NiFeMo 2:1:1

La mayoría de los tamaños de partícula del catalizador NiFeMo 2:1:1 están en el rango de 80 a 1500 nm. La curva presenta el pico en 350 nm con una intensidad de 9%.

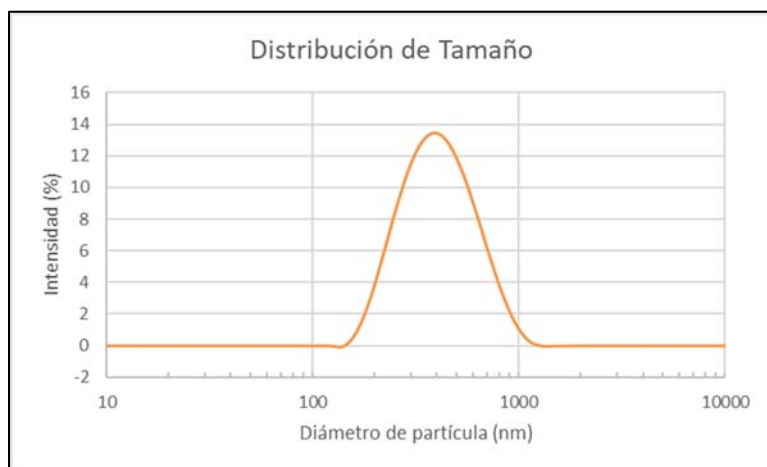


Figura 4.13 Medición de DLS para catalizador NiFeMo 1:2:1

Los tamaños de partícula del catalizador NiFeMo 1:2:1 están en el rango de 150 a 1100 nm. La curva presenta el pico en 400 nm con una intensidad de 13.5%.

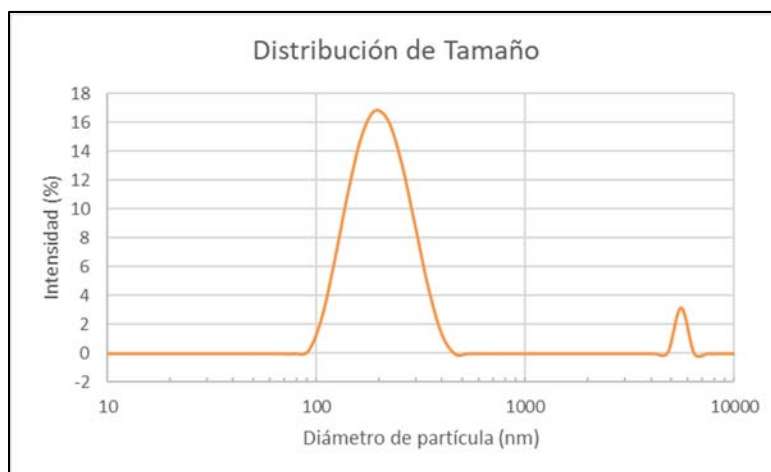


Figura 4.14 Medición de DLS para catalizador NiFeMo 1:1:2

La mayoría de los tamaños de partícula del catalizador NiFeMo 1:1:2 están en el rango de 90 a 450 nm. La curva presenta el pico en 200 nm con una intensidad de 17%.

Para los catalizadores NiFeMo 1:1:1, NiFeMo 1:0.5:1, NiFeMo 1:1:0.5 y NiFeMo 1:2:1, el tamaño de partícula se encuentra en un solo rango de valores.

El catalizador NiFeMo 1:1:1 presenta la distribución de tamaño de partícula más estrecha, seguido por los catalizadores NiFeMo 1:0.5:1 y NiFeMo 1:1:2.

La gráfica de distribución de tamaño de partícula del catalizador NiFeMo 1:1:1 presenta la curva con la mayor intensidad, que es de 35%, seguida por las curvas de los catalizadores NiFeMo 1:0.5:1 y NiFeMo 1:1:2, que están por encima de 15%.

El catalizador NiFeMo 1:1:0.5 es el que presenta dentro del total de sus partículas, aquellas con el menor tamaño (40 nm). Sin embargo, es el catalizador NiFeMo 1:1:1 es el que presenta la mayor proporción de partículas de menor tamaño (entre 190 y 310 nm).

Analizando los resultados obtenidos por DLS, se observó que de manera general el diámetro de las partículas en todos los catalizadores evaluados sobrepasa 100 nm. Esto implica que no se cumplió el objetivo planteado de sintetizar nanocatalizadores, puesto que, atendiendo al sentido estricto del sufijo nano, no se obtuvieron nanopartículas, es decir partículas con tamaño menor a 100 nm.

Es posible que, aunque químicamente pudieron haberse formado partículas de aleación de Ni-Fe-Mo menores a 100 nm, éstas se mantengan unidas físicamente en aglomerados. Y quizá sean estos aglomerados los detectados mediante DLS.

Por sí misma, esta técnica no fue contundente. Complementarla con los resultados de microscopía electrónica sirvió para confirmar o descartar los tamaños de partículas mayores a 100 nm.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico (denominadas micrografías) de las partículas sólidas que constituyen a los catalizadores trimetálicos sintetizados, son presentadas en las figuras 4.15 a 4.21.

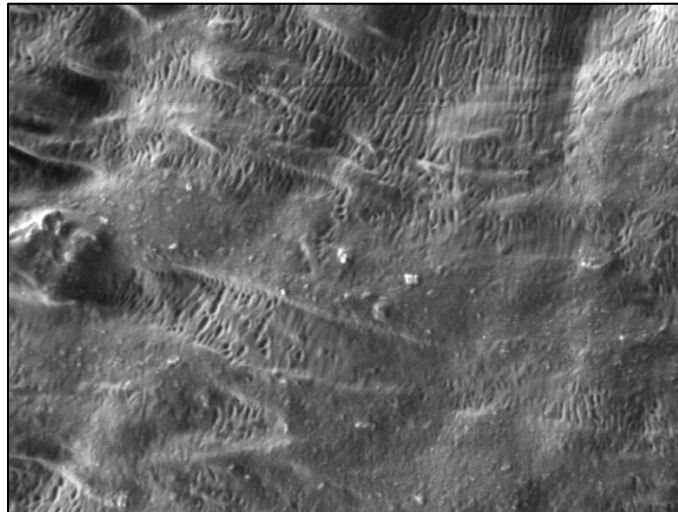


Figura 4.15 Micrografía de catalizador NiFeMo 1:1:1

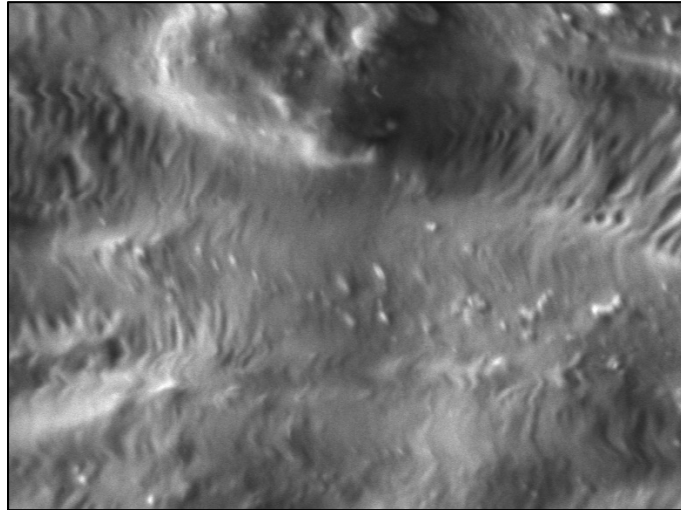


Figura 4.16 Micrografia de catalizador NiFeMo 0.5:1:1

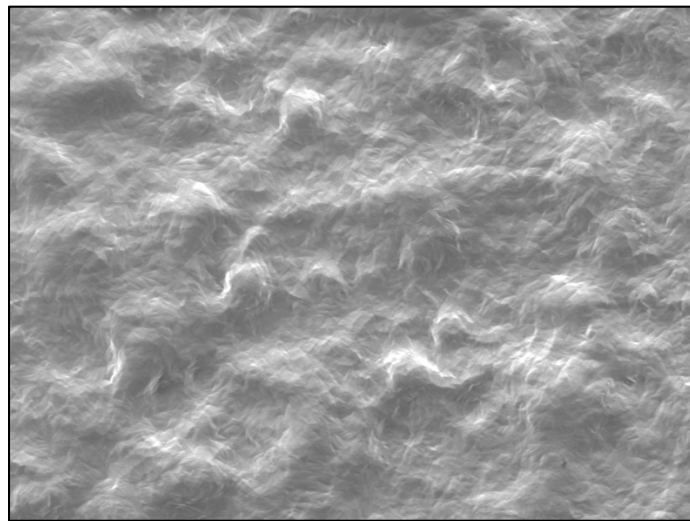


Figura 4.17 Micrografia de catalizador NiFeMo 1:0.5:1

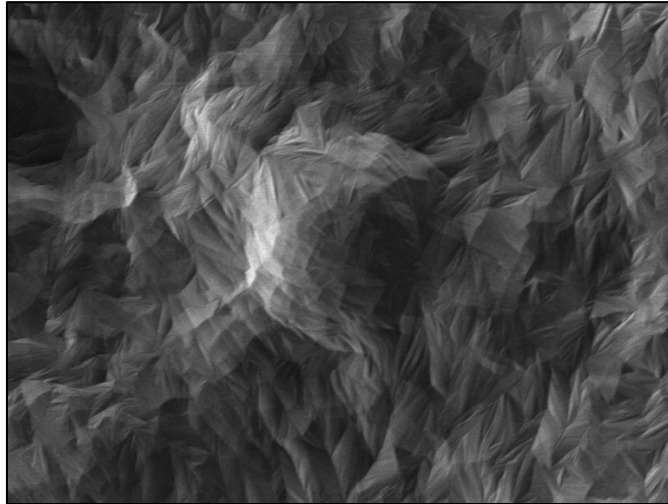


Figura 4.18 Micrografía de catalizador NiFeMo 1:1:0.5

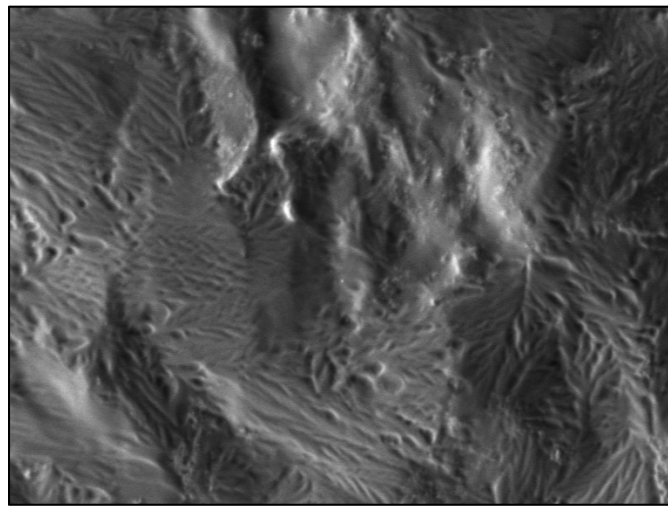


Figura 4.19 Micrografía de catalizador NiFeMo 2:1:1

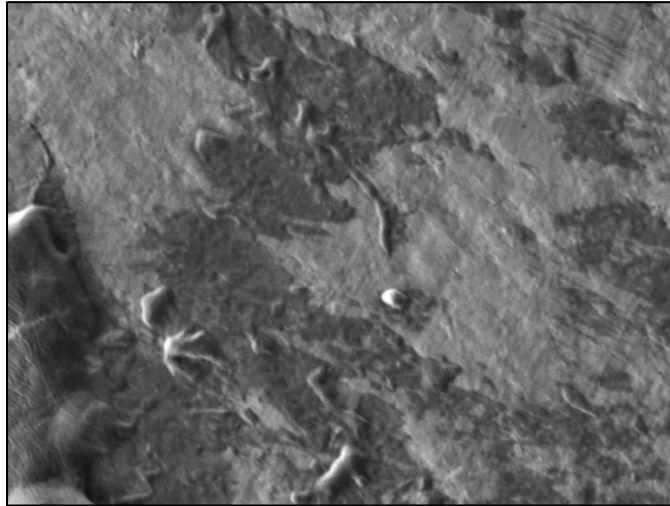


Figura 4.20 Micrografía de catalizador NiFeMo 1:2:1

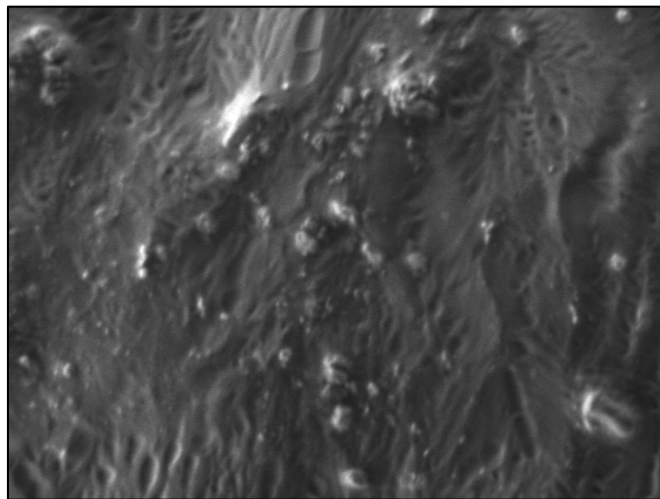


Figura 4.21 Micrografía de catalizador NiFeMo 1:1:2

4.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La composición química de los catalizadores sintetizados y los elementos químicos presentes en las muestras analizadas por EDS se especifica en la Tabla 4.1. La composición se presenta como porcentaje masa y porcentaje atómico. Además, son mostrados los espectros generados con las señales de los elementos identificados (ver Figura 4.22).

Tabla 4.1 Análisis por EDS de catalizadores sintetizados

	1:1:1		0.5:1:1		1:0.5:1		1:1:0.5		2:1:1		1:2:1		1:1:2	
	%w	%ato	%w	%ato	%w	%ato	%w	%ato	%w	%ato	%w	%ato	%w	%ato
O	31.45	68.44	36.74	72.37	61.27	88.12	57.84	87.70	59.95	88.06	48.71	72.68	75.39	86.02
S	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	17.98	13.39	8.03	4.54
Na	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0.55	0.54	8.99	7.14
Ni	18.61	11.03	20.94	11.24	8.32	3.26	4.43	1.83	3.16	1.26	21.64	8.81	3.10	0.97
Fe	9.21	5.74	10.52	5.94	7.68	3.16	5.13	2.23	9.34	3.93	10.34	4.40	3.42	1.12
Mo	40.73	14.78	31.80	10.45	22.72	5.45	32.60	8.24	27.56	6.75	0.78	0.18	1.07	0.22

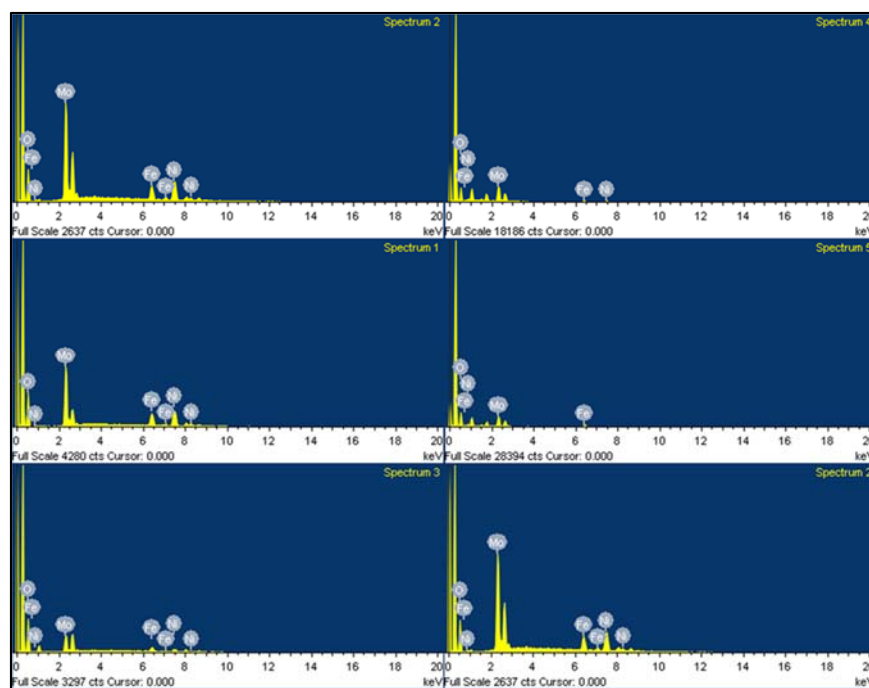


Figura 4.22 Espectros generados por EDS para catalizadores sintetizados

La información obtenida permitió confirmar que los catalizadores sintetizados están constituidos por níquel, hierro y molibdeno. En todas las muestras se identificaron los tres metales de transición. El porcentaje de cada uno de los elementos varía entre las diferentes muestras debido a que los catalizadores fueron sintetizados con diferentes proporciones de Ni, Fe y Mo; también depende del grado de dispersión de las partículas al haber sido depositadas en la superficie del portamuestra.

Es posible que la presencia de oxígeno en las muestras sea debido a la existencia de óxidos metálicos que pudieron haberse formado como productos secundarios. Durante la síntesis de catalizadores no se garantizó una atmósfera inerte. La presencia de elementos como azufre y sodio se relaciona con la formación de sulfuros o presencia de material remanente de los reactivos, ya que el disulfuro de carbono y el surfactante AOT contienen estos elementos.

Es importante mencionar que el análisis por EDS es puntual y los datos mostrados pudieran no ser idénticos a los obtenidos en otros puntos de la muestra.

4.3 Hidrotratamiento de Crudo

En cada una de las reacciones de hidrotratamiento, usando los diferentes catalizadores trimetálicos, se obtuvo un crudo con condiciones físicas mejoradas. Visualmente fueron apreciadas una menor viscosidad y una mayor gravedad API (determinación cualitativa). En la Figura 4.23 se observa un ejemplo de esta mejora de condiciones.



Figura 4.23 Crudo con condiciones físicas mejoradas

En la Tabla 4.2 son mostrados los valores máximos de presión alcanzados durante el hidrotratamiento de las muestras de crudo con diferentes catalizadores, o sin ellos. Estas presiones son una referencia del grado de crackeo del crudo logrado para cada composición de catalizador, o inclusive con la ausencia del mismo. La Figura 4.24 muestra gráficamente este comportamiento.

Tabla 4.2 Valores de presión alcanzada durante hidrotratamiento

No. Reacción	Catalizador	Presión Máxima (psi)
1	Blanco 1	2100
2	Blanco 2	2350
3	NiFeMo 1:1:1	2500
4	NiFeMo 0.5:1:1	2520
5	NiFeMo 1:0.5:1	2350
6	NiFeMo 1:1:0.5	2400
7	NiFeMo 2:1:1	2380
8	NiFeMo 1:2:1	2350
9	NiFeMo 1:1:2	2370

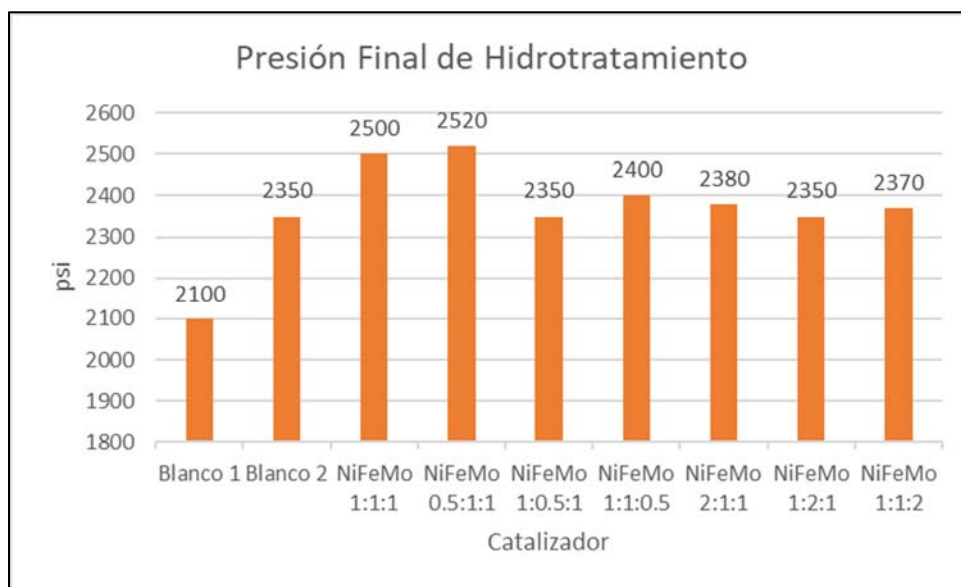


Figura 4.24 Gráfica de valores de presión alcanzada durante hidrotratamiento

Las reacciones de hidrotratamiento de crudo que se efectuaron utilizando los catalizadores NiFeMo 0.5:1:1 y NiFeMo 1:1:1, generaron los mayores valores de presión del sistema de reacción (2500 psi o más). Se deduce que en estos dos casos ocurrió el mayor craqueo de componentes pesados del crudo.

4.4 Caracterización del Crudo

Se determinó que las muestras del lote de crudo aguacate utilizado tienen las características fisicoquímicas mostradas en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3 Características de crudo aguacate

	Densidad	Viscosidad	Asfaltenos
Crudo	12.9 °API	78 300 cP	25.37 %

Tomando como referencia la teoría presentada en capítulos anteriores del presente documento, por la densidad obtenida, la muestra corresponde a un crudo pesado; sin embargo, el valor de viscosidad corresponde a un crudo extrapesado.

Como ya se mencionó previamente en este trabajo, las determinaciones de viscosidad, gravedad API, y porcentaje de asfaltenos se realizaron en la fracción líquida resultante de la reacción de hidrotratamiento del crudo, para cada uno de los catalizadores sintetizados.

4.4.1 Viscosidad de Crudo Hidrotratado

En la Tabla 4.4 son mostrados los valores de viscosidad del crudo hidrotratado para cada uno de los catalizadores evaluados. La Figura 4.25 muestra gráficamente dichos resultados.

Las muestras de crudo hidrotratado con menores valores de viscosidad (por debajo de 2650 cP) fueron aquéllas en las que los catalizadores NiFeMo 1:2:1 y NiFeMo 1:1:2 fueron utilizados en la reacción. Estos valores de viscosidad ya corresponden a un crudo pesado.

Tabla 4.4 Viscosidad del crudo hidrotratado para cada catalizador evaluado

Catalizador	Crudo Hidrotratado
	Viscosidad (cP)
Blanco 1	11200
Blanco 2	3080
NiFeMo 1:1:1	3440
NiFeMo 0.5:1:1	3505
NiFeMo 1:0.5:1	3740
NiFeMo 1:1:0.5	3460
NiFeMo 2:1:1	3680
NiFeMo 1:2:1	2630
NiFeMo 1:1:2	2450

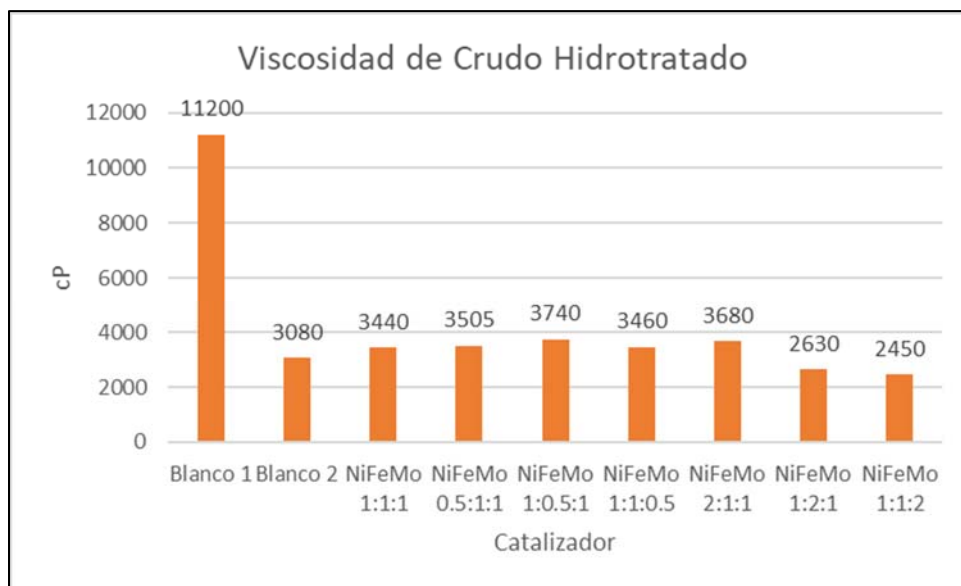


Figura 4.25 Gráfica de valores de viscosidad de crudo hidrotratado

4.4.2 Gravedad API de Crudo Hidrotratado

En la Tabla 4.5 son mostrados los valores de densidad API del crudo hidrotratado para cada uno de los catalizadores evaluados. La Figura 4.26 muestra gráficamente estos resultados.

Tabla 4.5 Densidad API del crudo hidrotratado para cada catalizador evaluado

Catalizador	Crudo Hidrotratado
	Densidad (°API)
Blanco 1	13.5
Blanco 2	14.3
NiFeMo 1:1:1	14.4
NiFeMo 0.5:1:1	14.4
NiFeMo 1:0.5:1	14.2
NiFeMo 1:1:0.5	14.2
NiFeMo 2:1:1	14.1
NiFeMo 1:2:1	15.3
NiFeMo 1:1:2	14.4

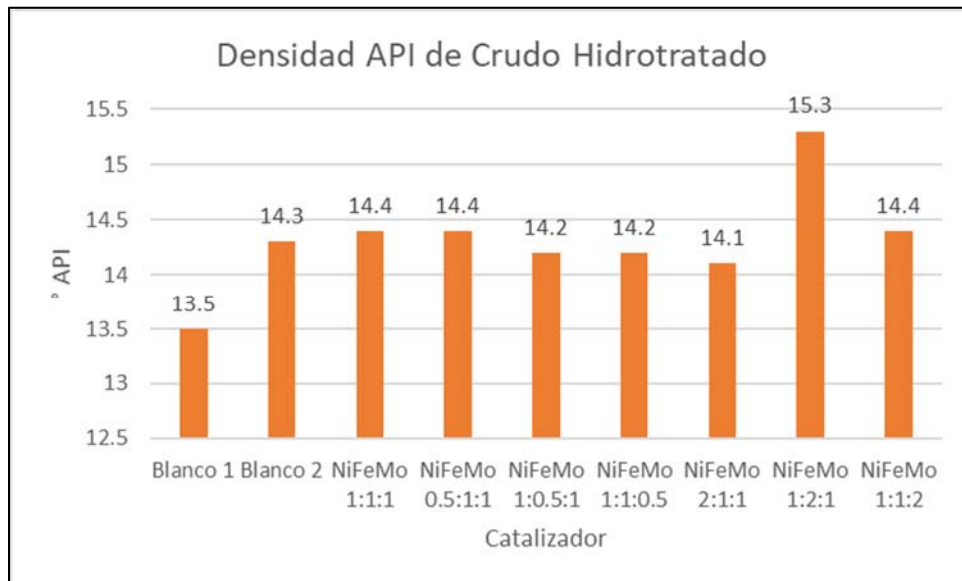


Figura 4.26 Gráfica de valores de densidad API de crudo hidrotratado

La reacción que generó el crudo hidrotratado con el mayor valor de densidad API fue en la que se utilizó el catalizador NiFeMo 1:2:1 (15.3°API). Este valor de densidad sigue correspondiendo al de un crudo pesado.

4.4.3 Análisis SARA de Crudo Hidrotratado

En la Tabla 4.6 son mostrados los porcentajes de asfaltenos en el crudo hidrotratado para cada uno de los catalizadores evaluados. La Figura 4.27 muestra gráficamente tales resultados.

Tabla 4.6 Porcentaje de asfaltenos en el crudo hidrotratado para cada catalizador evaluado

Catalizador	Crudo Hidrotratado
	Asfaltenos (%)
Blanco 1	19.35
Blanco 2	18.50
NiFeMo 1:1:1	18.24
NiFeMo 0.5:1:1	18.05
NiFeMo 1:0.5:1	19.17
NiFeMo 1:1:0.5	18.93
NiFeMo 2:1:1	19.05
NiFeMo 1:2:1	18.80
NiFeMo 1:1:2	18.18

La reacción que generó el crudo hidrotratado con el menor porcentaje de asfaltenos fue en la que se utilizó el catalizador NiFeMo 0.5:1:1 (18.05%), seguida por las de los catalizadores NiFeMo 1:1:2 (18.18%) y NiFeMo 1:1:1 (18.24%).

El alto valor de viscosidad en los crudos pesados es relacionado con un alto porcentaje de asfaltenos en los mismos. Se esperaría que al disminuir la fracción de asfaltenos presentes en una muestra, la viscosidad disminuyera considerablemente.

Para el caso del catalizador NiFeMo 1:1:2, el crudo hidrotratado presentó la viscosidad más baja y el segundo valor más bajo de porcentaje de asfaltenos, confirmándose al menos en este caso esta importante correlación.

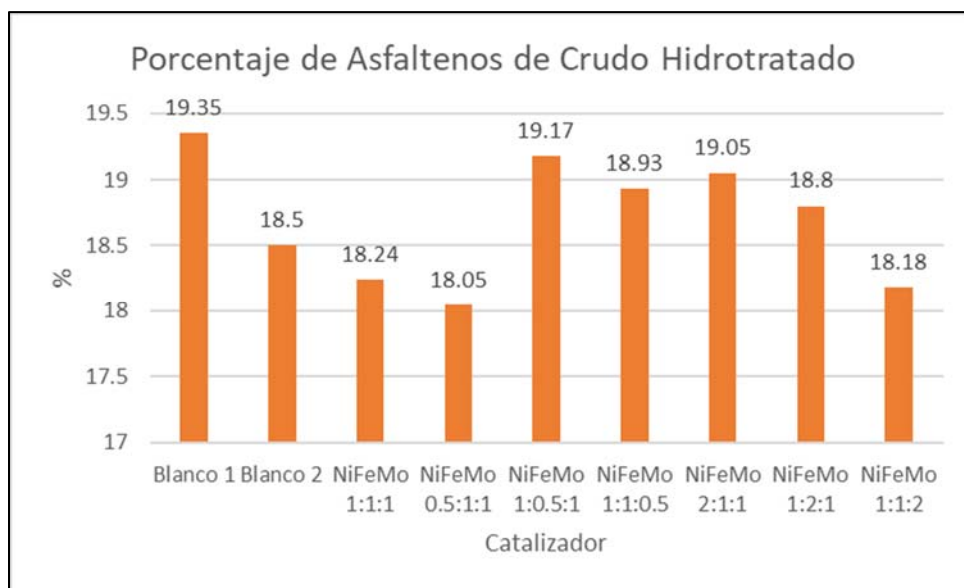


Figura 4.27 Gráfica de porcentajes de asfaltenos de crudo hidrotratado

La Tabla 4.7 y la Figura 4.28 muestran el porcentaje calculado de reducción de asfaltenos para cada crudo hidrotratado, con respecto al crudo original.

Tabla 4.7 Reducción de asfaltenos alcanzada en cada hidrotratamiento

Catalizador en crudo	Reducción Asfaltenos (%)
Blanco 1	23.7
Blanco 2	27.1
NiFeMo 1:1:1	28.1
NiFeMo 0.5:1:1	28.9
NiFeMo 1:0.5:1	24.4
NiFeMo 1:1:0.5	25.4
NiFeMo 2:1:1	24.9
NiFeMo 1:2:1	25.9
NiFeMo 1:1:2	28.3

La simple adición de solventes provoca una mejora en las características físicas del crudo al diluir el material; además, en hidrotratamiento, la adición de solventes promueve mejoras en las características químicas.

En la Tabla 4.7 se observa que el hidrotratamiento utilizando el Blanco 2 constituido solamente por solventes propició una reducción del 27.1% del total de asfaltenos con respecto al crudo base. Sin embargo, con la adición de algunos catalizadores trimetálicos, la reducción del porcentaje de asfaltenos fue aún mayor. Ese fue el caso de los catalizadores NiFeMo 1:1:1, NiFeMo 0.5:1:1 y NiFeMo 1:1:2.

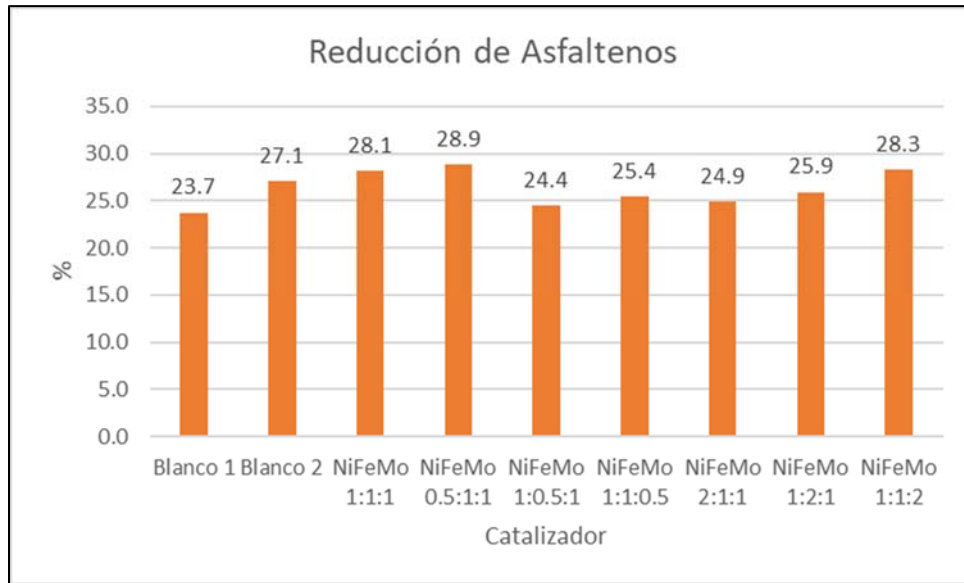


Figura 4.28 Reducción de asfaltenos alcanzada en cada hidrotratamiento

La Figura 4.29 muestra los asfaltenos extraídos de una de las muestras de crudo hidrotratado.



Figura 4.29 Asfaltenos extraídos de crudo hidrotratado

4.4.1 Destilación Simulada (SIM DIS)

Mediante la destilación simulada fue posible realizar una caracterización química del producto líquido recuperado después de la reacción de hidrotratamiento. Se efectuó un análisis tanto cualitativo como cuantitativo de los componentes del material.

La Tabla 4.8 muestra el porcentaje de material destilado a diferentes temperaturas para cada una de las muestras de crudo hidrotratado con catalizadores y con blancos, incluyendo el crudo base.

Tabla 4.8 Porcentaje masa de material destilado a diferentes temperaturas

% masa	Temperatura (°C)									
	<i>Crudo</i>	<i>Blanco</i> <i>1</i>	<i>Blanco</i> <i>2</i>	<i>NiFeMo</i> <i>1:1:1</i>	<i>NiFeMo</i> <i>0.5:1:1</i>	<i>NiFeMo</i> <i>1:0.5:1</i>	<i>NiFeMo</i> <i>1:1:0.5</i>	<i>NiFeMo</i> <i>2:1:1</i>	<i>NiFeMo</i> <i>1:2:1</i>	<i>NiFeMo</i> <i>1:1:2</i>
0.5	202	62	60	52	52	52	52	46	60	59
2	226	106	70	70	70	70	60	63	76	76
4	249	135	111	134	117	109	103	96	115	114
6	269	208	137	219	210	212	173	141	145	136
8	287	232	202	243	236	237	220	212	211	205
10	304	251	229	263	257	258	241	233	230	228
12	321	268	246	280	275	274	258	251	250	247
14	339	282	261	295	291	286	273	267	265	263
16	361	296	274	309	305	298	286	280	279	277
18	377	308	285	322	319	311	298	293	291	290
20	395	320	296	332	332	324	310	305	300	302
22	416	332	306	344	345	336	321	316	316	313
24	433	344	316	357	358	348	332	327	326	324
26	454	356	326	370	371	364	343	338	338	335
28	472	367	336	383	384	376	354	349	349	346
30	490	378	346	395	396	387	365	360	359	357
32	507	389	355	407	408	395	375	370	369	368
34	521	399	365	419	420	405	385	381	380	378
36	533	410	374	431	432	416	395	391	390	388
38	543	420	383	443	444	427	405	401	400	399
40	553	430	392	455	456	438	415	411	410	408
42	562	440	401	468	468	449	425	420	421	418
44	574	451	410	479	479	462	434	430	430	428
46	587	461	419	491	491	473	444	440	440	438
48	599	471	428	503	502	485	454	450	450	448
50	613	481	437	514	512	495	465	460	460	458

% masa	Temperatura (°C)									
	Crudo	Blanco 1	Blanco 2	NiFeMo 1:1:1	NiFeMo 0.5:1:1	NiFeMo 1:0.5:1	NiFeMo 1:1:0.5	NiFeMo 2:1:1	NiFeMo 1:2:1	NiFeMo 1:1:2
52	626	490	446	523	522	505	474	470	471	468
54	641	499	455	533	532	515	484	480	480	478
56	661	508	465	544	541	523	493	489	490	488
58	685	516	474	554	551	531	502	498	500	497
60	714	524	483	564	561	539	511	507	508	506
62	720	531	493	575	571	548	519	515	518	515
64	-----	539	502	587	582	557	527	524	526	523
66	-----	546	511	599	593	565	535	532	533	531
68	-----	554	520	612	605	574	543	540	541	539
70	-----	561	528	625	617	588	551	548	550	548
72	-----	569	536	639	630	598	560	557	558	557
74	-----	577	544	653	644	609	568	566	567	565
76	-----	586	553	669	657	619	577	575	576	574
78	-----	594	561	687	673	630	586	584	586	584
80	-----	603	570	704	688	641	596	594	595	593
82	-----	611	579	715	702	652	606	605	605	603
84	-----	621	589	720	711	666	616	617	616	614
86	-----	630	599	-----	716	679	627	630	626	625
88	-----	640	611	-----	720	697	638	645	637	636
90	-----	650	622	-----	-----	714	649	654	649	647
92	-----	660	635	-----	-----	720	661	665	661	659
94	-----	672	650	-----	-----	-----	674	677	674	672
96	-----	685	666	-----	-----	-----	688	691	685	686
98	-----	701	688	-----	-----	-----	705	706	705	705
98.5	-----	715	712	-----	-----	-----	716	716	716	715

La Figura 4.30 muestra las curvas de destilación obtenidas para cada uno de los crudos hidrotratados con catalizadores y con blancos, incluyendo el crudo base. En la gráfica se observa que las curvas con menor pendiente indican un mayor porcentaje de destilado a menor temperatura, además de alcanzar el 100% de destilación antes de llegar a la temperatura máxima manejada por el equipo de análisis. Las cuatro líneas con mayor pendiente representan claramente a los materiales con mayor cantidad de residuo más pesado. El crudo hidrotratado con el Blanco 2 pudo ser destilado en su totalidad alcanzando la menor temperatura final, en comparación con el resto de las muestras que también fueron destiladas totalmente.

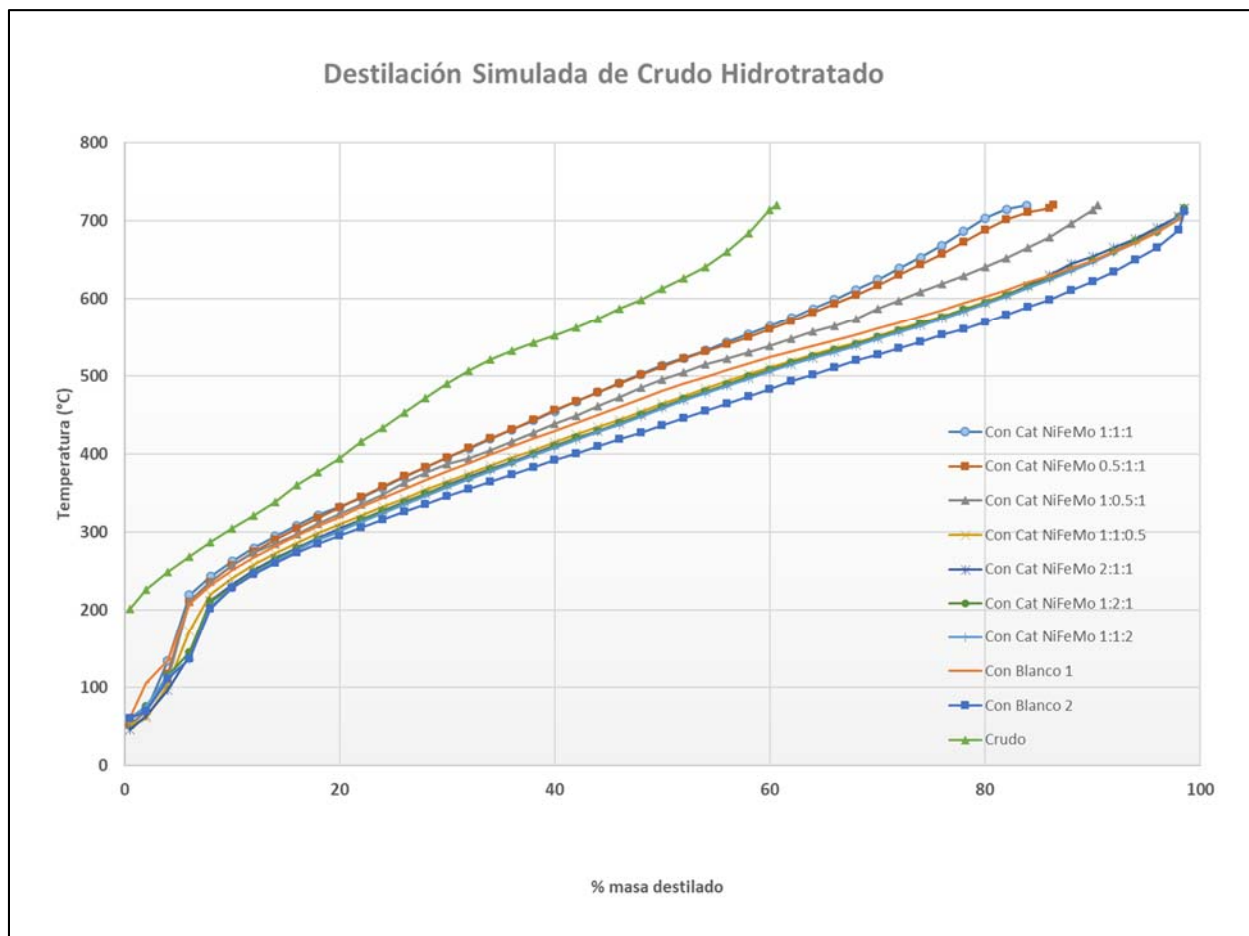


Figura 4.30 Destilación simulada de crudo hidrotratado

Para un mejor análisis de la destilación del crudo hidrotratado, los destilados se clasifican en diferentes cortes de acuerdo con rangos preestablecidos de temperaturas de ebullición. Los cortes son nafta (<220°C), destilados medios (220-380°C), destilados pesados (380-530°C) y residuo (>530°C). La Tabla 4.9 muestra los porcentajes masa de los cortes de destilados para cada crudo hidrotratado con el correspondiente catalizador trimetálico, incluyendo los blancos y el crudo base. Las Figuras 4.31 a 4.34 muestran gráficamente estos resultados.

Tabla 4.9 Porcentaje masa de los cortes de destilado para crudos hidrotratados

Muestras de Crudo con	Porcentaje Masa (%)			
	<i>Nafta</i>	<i>Destilados Medios</i>	<i>Pesados</i>	<i>Residuo</i>
	<220 °C	220-380 °C	380-530 °C	>530 °C
Crudo	2	16	18	64
Blanco 1	6	24	32	38
Blanco 2	10	28	32	30
NiFeMo 1:1:1	6	22	26	46
NiFeMo 0.5:1:1	6	22	26	46
NiFeMo 1:0.5:1	6	24	28	42
NiFeMo 1:1:0.5	8	26	30	36
NiFeMo 2:1:1	8	26	32	34
NiFeMo 1:2:1	8	26	32	34
NiFeMo 1:1:2	10	24	32	34

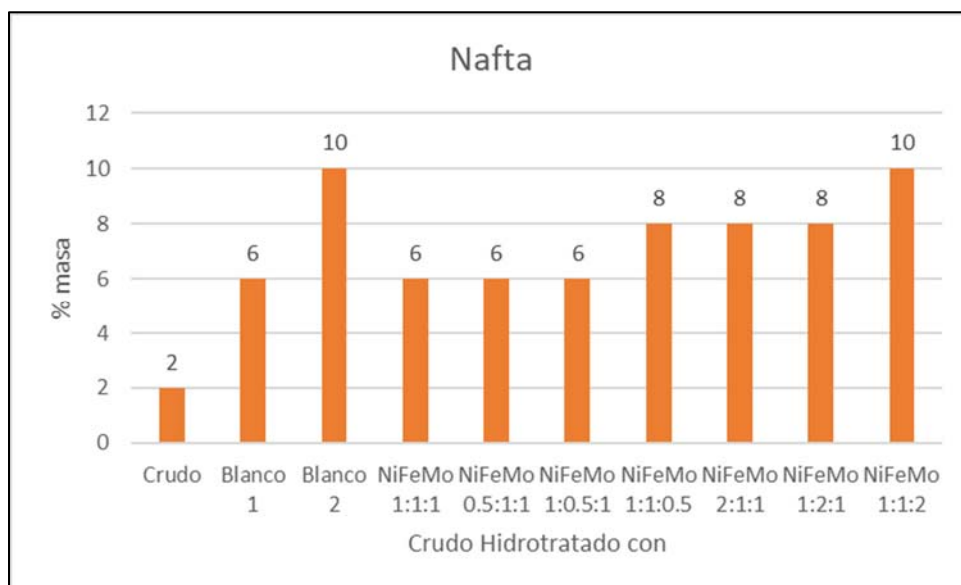


Figura 4.31 Corte de nafta para crudos hidrotratados

El mayor porcentaje de nafta fue de 10% masa para los crudos hidrotratados con el Blanco 2 y con NiFeMo 1:1:2.

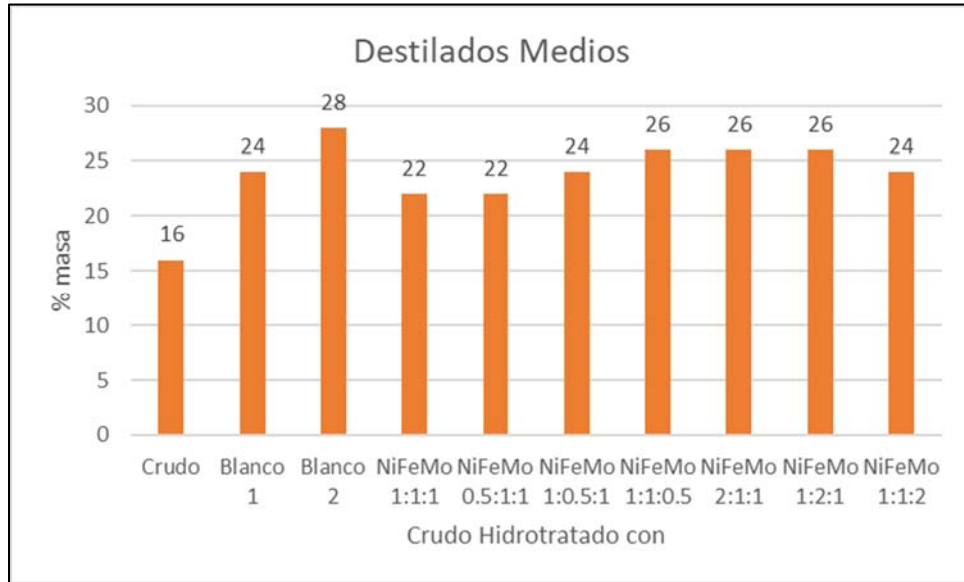


Figura 4.32 Corte de destilados medios para crudos hidrotratados

Para destilados medios todos los crudos hidrotratados presentan porcentajes semejantes (entre 22 y 28%) en su composición. Sólo el crudo hidrotratado con el Blanco 2 sobresale ligeramente con el 28%.

Igualmente, para destilados pesados todos los crudos hidrotratados presentan porcentajes semejantes (entre 26 y 32%) en su composición.

En cuanto a la fracción de residuo, el crudo hidrotratado con Blanco 2 sobresale con un 30% masa de los componentes más pesados, mientras que le siguen en relevancia los crudos tratados con NiFeMo 2:1:1, NiFeMo 1:2:1 y NiFeMo 1:1:2 con 34%.

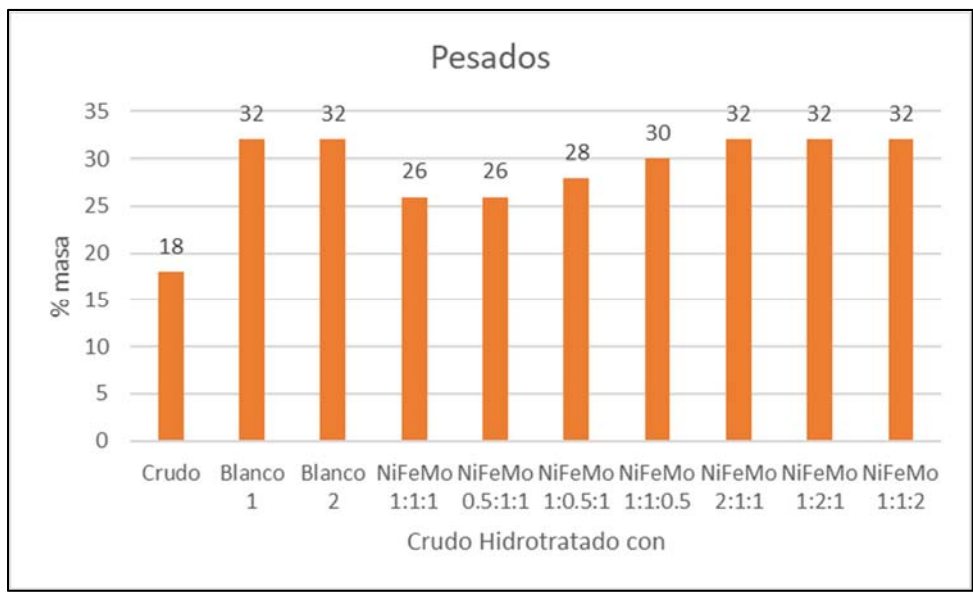


Figura 4.33 Corte de pesados para crudos hidrotratados

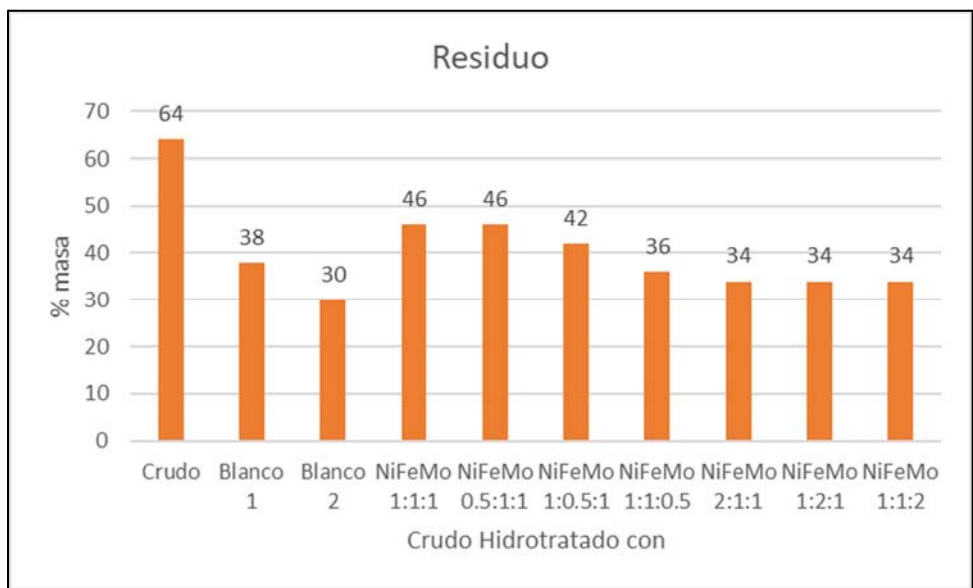


Figura 4.34 Corte de residuo para crudos hidrotratados

La Tabla 4.10 y la Figura 4.35 muestran el porcentaje calculado de conversión de residuo en destilados más ligeros para cada crudo hidrotratado, con respecto al crudo original.

Tabla 4.10 Conversión de residuo alcanzada en cada hidrot ratamiento

Crudo Hidrot ratado	Conversión residuo (%)
Blanco 1	40.6
Blanco 2	53.1
NiFeMo 1:1:1	28.1
NiFeMo 0.5:1:1	28.1
NiFeMo 1:0.5:1	34.4
NiFeMo 1:1:0.5	43.8
NiFeMo 2:1:1	46.9
NiFeMo 1:2:1	46.9
NiFeMo 1:1:2	46.9

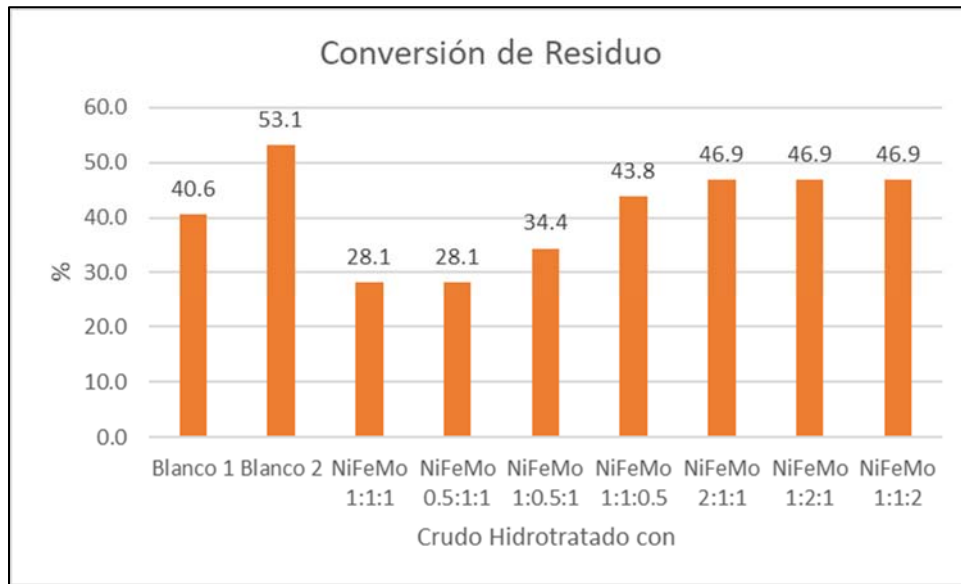


Figura 4.35 Conversión de residuo alcanzada en cada hidrot ratamiento

La mayor conversión de residuo en destilados ligeros ocurrió en el crudo hidrot ratado con el Blanco 2 con un 53.1%, mientras que los crudos con NiFeMo 2:1:1, NiFeMo 1:2:1 y NiFeMo 1:1:2 presentaron 46.9% de conversión de residuo.

5. Conclusiones

El sistema de microemulsión agua/AOT/metanol/disulfuro de carbono puede ser utilizado para la síntesis de partículas a partir de la reducción de precursores metálicos dentro de micela inversa. Sin embargo, debido a las propiedades fisicoquímicas de las sustancias que lo integran, su manejo es complejo. Además, sólo existe una combinación de proporciones de sus componentes que llevan a la estabilización del sistema.

Las partículas de níquel, hierro y molibdeno en aleación brindaron un efecto en favor del hidrotratamiento del crudo en la etapa de reacción, adicional al ya observado por la simple adición de solventes.

El catalizador que presentó mejor desempeño en el hidrotratamiento de crudo fue el NiFeMo 1:1:2, denotando la influencia de la mayor proporción de molibdeno como fase activa. Los valores de viscosidad, densidad API y porcentaje de asfaltenos del crudo tratado con este catalizador, son sobresalientes, aunque no necesariamente los mejores en cada propiedad.

La aplicación del NiFeMo 1:1:2 debe evaluarse económicamente, ya que, en comparación al resto de los catalizadores, es el que presenta la mayor proporción de metales con respecto a la masa de crudo tratado.

Resulta conveniente la experimentación y evaluación, en futuros proyectos, de este mismo sistema de microemulsión y aleaciones, pero incrementando la concentración de metales en la reacción de hidrotratamiento. Para el presente proyecto, sólo se utilizó entre 4.5 y 8.5 ppm de metales.

Bibliografía

1. J.A. Rodríguez Maldonado, *Hidrogenólisis e Hidrotratamiento de Residuos de Vacío de Petróleo Tipo Maya*, Tesis de Licenciatura, Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla, Cholula, Puebla, Julio 2004
2. Alain-Yves Huc, *Heavy Crude Oils, From Geology to Upgrading. An Overview*, Editions Technip, Paris, France, 2011
3. N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero y M. Marchionna, “Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 1. Catalysts activity and selectivity”, *Applied Catalysis A: General*, 204, pp. 203–213, 2000
4. Young Gul Hur, Min-Sung Kim, Dae-Won Lee, Seongmin Kim, Hee-Jun Eoma, Gwangsik Jeong, Myoung-Han No, Nam Sun Nho y Kwan-Young Lee, “Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS₂ catalyst”, *Fuel*, 137, pp. 237–244, 2014
5. Koh Peck Tian, Abdul Rahman Mohamed y Subhash Bhatia, “Catalytic upgrading of petroleum residual oil by hydrotreating catalysts: a comparison between dispersed and supported catalysts”, *Fuel*, Vol. 77, No. 11, pp. 1221-1227, 1998
6. Xin Zhang, Feng Zhang y Kwong-Yu Chan, “Preparation of Pt-Ru-Co trimetallic nanoparticles and their electrocatalytic properties”, *Catalysis Communications*, 5, pp. 749–753, 2004
7. Xin Zhang, Feng Zhang, Ren-Feng Guan y Kwong-Yu Chan, “Preparation of Pt-Ru-Ni ternary nanoparticles by microemulsion and electrocatalytic activity for methanol oxidation”, *Materials Research Bulletin*, 42, pp. 327–333, 2007
8. M.J. Ángeles, C. Leyva, J. Ancheyta y S. Ramírez, “A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst”, *Catalysis Today*, 220–222, pp. 274– 294, 2014
9. Elienaí Gaxiola Mejía, *Síntesis y caracterización del catalizador trimetálico Mo-W-X, con diferentes relaciones atómicas de X, donde X = Fe, Co, Ni, Cu*, Tesis de maestría, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, B.C., 2010
10. Kanda Wongwailikhit y Saranporn Horwongsakul, “The preparation of iron (III) oxide nanoparticles using W/O microemulsion”, *Materials Letters*, 65, pp. 2820–2822, 2011
11. Schlumberger Limited, “La importancia del petróleo pesado”, disponible en línea en https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish06/aut06/heavy_oil.pdf, 2006

12. Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC), *Annual Statistical Bulletin*, 2016
13. Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultrabajo de azufre, The International Council of Clean Transportation, Bethesda, Maryland, octubre 2011
14. Instituto Mexicano del Petróleo, “El Petróleo”, <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>, 2014
15. G.J. Marroquín S., *Formación de Sedimentos Durante el Hidrotratamiento Catalítico de Crudos Pesados*, Tesis de Doctorado, Posgrado en Tecnología Avanzada, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., Nov. 2007
16. Oliver C. Mullins, Hassan Sabbah, Joëlle Eyssautier, Andrew E. Pomerantz, Loïc Barré, A. Ballard Andrews, Yosadara Ruiz-Morales, Farshid Mostowfi, Richard McFarlane, Lamia Goual, Richard Lepkowitz, Thomas Cooper, Jhony Orbulescu, Roger M. Leblanc, John Edwards, y Richard N. Zare, “Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model”, *Energy Fuels*, 26, pp. 3986–4003, 2012
17. Robert Taylor, Sylvain Coulombe, Todd Otanicar, Patrick Phelan, Andrey Gunawan, Wei Lv, Gary Rosengarten, Ravi Prasher, “Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids”, *Journal of Applied Physics*, 113, 2013
18. B.D. Fahlman, *Materials Chemistry*, Springer, 2008
19. A.G. Evans, “Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, 65, p. 497, 1987
20. M. Quintana Ruiz, L. Hirschbein y E. Pérez, “Nanopartículas: principios y aplicaciones”, *Revista Ciencia y Desarrollo*, Vol. 34, No. 221, pp. 62-67, Julio 2008
21. C.J. Murphy, “Materials science. Nanocubes and nanoboxes”, *Science*, 298, pp. 2139-41, 2002
22. Will Anderson, Darby Kozak, Victoria Coleman, Asa Jamting, Matt Trau, “A comparative study of submicron particle sizing platforms: Accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 322-330, United Kingdom, 2013
23. Alberto Robledo y Gerardo Ruiz, “Microemulsiones: estructura y aplicaciones”, *Revista Ciencias*, 20, pp. 18-21, 1990
24. Schlumberger Limited, “Oilfield Glossary”, disponible en línea en <http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/m/microemulsion.aspx>, 2016
25. Prince, Leon M., *Microemulsions in Theory and Practice*, Academic Press, 1977

26. Rosano, Henri L y Clause, Marc, *Microemulsion Systems (Surfactant Science Series)*, Marcel Dekker, Inc., 1987
27. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, USA, 2004
28. J. Goldstein, D. E. Newbury, D.C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L.C. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3a. Edición, Kluwer Academic Publishers, New York, 2003
29. E. Garbowski y H. Praliaud, *Electronic Spectroscopy in Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*, Eds. B. Imelik, J.C. Vedrine, Plenum Press, New York, 1994
30. G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao, "Surface plasmon resonance of sputtered Ag films: substrate and mass thickness dependence", *Applied Physics A*, 80, pp. 1535-1540, 2005
31. J.C. Vedrine, *Photoelectron Spectroscopies XPS and UPS in Catalyst Characterization: Physical Techniques for solid materials*, Eds. B. Imelik, J.C. Vedrine, Plenum Press, New York, 1994
32. La Comunidad Petrolera, "Ingeniería de Petróleo: Viscosidad del Petróleo", ingenieria-de-petroleo.lacomunidadpetrolera.com/2009/01/viscosidad-del-petrleo.html, 2009
33. C.D. Castillo G., *Diseño, validación e implementación de un sistema experimental de alta presión y temperatura para medición de viscosidad de aceites crudos con precisión de referencia*, Tesis de Licenciatura, Ingeniería Petrolera, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 2014
34. Tadros, Tharwat F., *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Weinheim Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005
35. Bukanova, EF., *Colloid Chemistry of Surfactants: Micelle formation in surfactant solutions*, Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, 2006.
36. S.N. Khadzhiev, K. M. Kadiev, G.P. Yampolskaya, M. Kh. Kadieva, "Advances in colloid and interface", *Science*, pp. 132-145,197-198, 2013
37. *Instruction Manual Rotational Viscometer*, Expert Series, Fungilab, S.A.
38. Table 53A, ASTM D1250-80, "Standard Guide for Petroleum Measurement Tables", 2002

39. J.J. Malpica Maldonado, *Determinación de Compuestos Característicos del Petróleo por Medio del Análisis de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) antes y después de la Reacción con Nanopartículas de Metales de Transición*, Tesis de Licenciatura, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Cd. Madero, Tam, 2016
40. ASTM D7169, “Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography”
41. Yong Li, Mei Cai, Jerry Rogers, Yide Xu, Wenjie Shen, “Glycerol-mediated synthesis of Ni and Ni/NiO core-shell nanoparticles”, *Materials Letters*, 60, pp. 750–753, 2006
42. L.A. García-Cerda, K.M. Bernal-Ramos, Sagrario M. Montemayor, M.A. Quevedo-López, R. Betancourt-Galindo and D. Bueno-Báques, “Preparation of hcp and fcc Ni and Ni/NiO nanoparticles using a citric acid assisted Pechini-Type method”, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 162495, 6 pages, 2011
43. Rohallah Hashemi, Nashaat N. Nassar, and Pedro Pereira Almao, “Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: a study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery”, *Energy Fuels*, 27, pp. 2194–2201, 2013
44. M.A. López-Quintela, “Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, pp. 137–144, 2003
45. Maqsood Ahmad Malik, Mohammad Younus Wani, Mohd Ali Hashim, “Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials”, *Arabian Journal of Chemistry*, 5, pp.397–417, 2012
46. Andrés M. Durantini, R. Darío Falcone, Juana J. Silber, and N. Mariano Correa, “More evidence on the control of reverse micelles sizes. Combination of different techniques as a powerful tool to monitor AOT reversed micelles properties”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, pp.3818–3828, 2013
47. Hui Feng, Junli Wang, Weiling Fan, ChiZhang, “Highly uniform matchstick-like Ag₂S–ZnS hetero-nanorods using dodecanethiol as a sulfur source”, *Materials Letters*, 126, pp. 67–70, 2014
48. N.A. Mohd Zabidi, *Synthesis of Nanocatalysts via Reverse Microemulsion Route for Fischer-Tropsch Reactions, Microemulsions. An Introduction to Properties and Applications*, Dr. Reza Najjar (Ed.), Malaysia, 2012
49. L.B. Palhares, C.G. dos Santos, T.N. Hunter, “Study of citric acid dispersant in the settling behavior of slate powder suspensions”, *International Journal of Mineral Processing*, 150, pp. 39–46, 2016

50. Julian Eastoe, Martin J. Hollamby, Laura Hudson, "Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles", *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130, pp. 5–15, 2006
51. I. Capek, "Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsiones", *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, pp. 49–74, 2004
52. A. Yedra, L. Fernández Barquín, J.C. Gómez Sal, Q.A. Pankhurst, "Nanoscale alloys prepared by sodium borohydride reduction of aqueous Fe-Cu and Co-Cu solutions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254–255, pp. 14–16, 2003
53. A. Yedra, L. Fernández Barquín, R. García Calderón, Q.A. Pankhurst, J.C. Gómez Sal, "Survey of conditions to produce metal-boron amorphous and nanocrystalline alloys by chemical reduction", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287, pp. 20–25, 2001
54. Qiang Wei, Yasong Zhou, Chunming Xu, and Yindong Liu, Production and Purification of Ultraclean Transportation Fuels ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 2011
55. Melina Alexandre Machado, Antonio Claudio Herrera Braga, Rogério Custodio, "Theoretical investigation of the reducing capacity of sodium borohydride and sodium acetoxyborohydride derivatives", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 802, pp. 11–16, 2007
56. "Sodium Borohydride NaBH₄", Hydri-fin Products, Finland, 2006
57. Peter Glarborg, Birgitte Halaburt, Paul Marshall, Adrian Guillory, Jürgen Troe, Morten Thellefsen, and Kurt Christensen, "Oxidation of reduced sulfur species: carbon disulfide", *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, pp. 6798–6809, 2014
58. Yizhak Marcus, "The internal pressure and cohesive energy density of two inorganic liquids: bromine and carbon disulfide", *J. Chem. Thermodynamics*, 98, pp. 317–318, 2016
59. Walter E. Fleming, "A nonstratifying carbon disulfide emulsion", *Industrial and Engineering Chemistry*, p. 1087, 1925
60. Neil T. Hunt, Andrew A. Jaye, Stephen R. Meech, "Polarisation-resolved ultrafast Raman responses of carbon disulfide in solution and microemulsion environments", *Chemical Physics Letters*, 371, pp. 304–310, 2003
61. Neil T. Hunt, Andrew A. Jaye, and Stephen R. Meech, "Ultrafast dynamics in microemulsions: optical Kerr Effect study of the dispersed oil phase in a carbon disulfide-dodecyltrimethylammonium bromide-water microemulsion", *J. Phys. Chem. B*, 107, pp. 3405–3418, 2003
62. L. Zulian, B. Ruzicka, G. Ruocco, "About the formation of C₆₀ fine particles with reprecipitation method in ethanol/carbon disulfide mixture", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187, pp. 402–405, 2007

63. Hill, Randal Myron, “Procedimiento para realizar microemulsiones espontáneas”, Dow Corning Corporation, 1997
64. Jean-Louis Salager, Raquel Antón, José Anderez, Jean-Marie Aubry, “Formulación de microemulsiones por el método del HLD”, *Techniques de l'Ingénieur, Vol. Génie des Procédés*, artículo J2, 157, pp. 1-20, 2001
65. Jean Louis Salager y Raquel Anton, “Comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite”, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Venezuela, 1991
66. Lunghao Hua, R. Ceccatoa, R. Rajb, “Ultrahigh figure-of-merit for hydrogen generation from sodium borohydride using ternary metal catalysts”, *Journal of Power Sources*, 196, pp. 69–75, 2011
67. S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, “Unsupported transition metal sulfide catalysts: from fundamentals to industrial application”, *Applied Catalysis A: General*, 322, pp. 58–66, 2007

Anexo

Generalidades de los reactivos utilizados

Disulfuro de Carbono

El disulfuro de carbono es un líquido incoloro de olor dulce característico. Es insoluble en agua, pero miscible en alcohol, cloroformo, éter y otros aceites, e incompatible químicamente con aminas aromáticas. Puede reaccionar por calentamiento intenso. Reacciona con algunos alcoholes, formando productos insolubles conocidos como xantatos. En contacto con superficies calientes y con el aire puede producir gases tóxicos. Es usado en la preparación de fibras de rayón, en la manufactura de tetracloruro de carbono, agentes de flotación y herbicidas, así como solvente de grasas, azufre, caucho, resinas y ceras. El disulfuro de carbono se produce comercialmente mediante la reacción de azufre y carbón o metano; puede obtenerse en pequeñas cantidades del alquitrán de hulla y del petróleo crudo; es producto natural de la biodegradación anaeróbica; puede obtenerse en fuentes geotérmicas y pantanos.

Diocil Sulfosuccinato de Sodio (AOT).

El compuesto anfifílico dioctil sulfosuccinato de sodio, también conocido como Aerosol Orange T (AOT) es un agente activo de superficie versátil (surfactante) ya que tiene muchas aplicaciones en química de superficies. Es un sólido blanco no tóxico. A diferencia de la mayoría de los anfífilos y como muchos fosfolípidos, se trata de un surfactante aniónico de doble cadena, muy conveniente para propósitos de emulsificación. Su fórmula estructural consiste en una cabeza de carácter iónico y dos cadenas hidrocarbonadas. Debido a que no hay un balance hidrofóbico-hidrofílico en la estructura del AOT, su solubilidad en agua es muy pobre, pero es muy soluble en aceite. El surfactante más usado para la formación de microemulsiones inversas es el AOT. La molécula del AOT tiene una estructura de forma de cono invertido y ha probado ser un emulsificante efectivo. La capa de surfactante actúa como un estabilizante estérico para inhibir la agregación de las partículas formadas.

El sistema de microemulsión consiste en un núcleo acuoso rodeado de la cabeza hidrofílica del AOT formando una micela, con las cadenas hidrocarbonadas extendidas dentro de la fase continua o solvente. Las microemulsiones con AOT han sido ampliamente utilizadas para la preparación de nanopartículas metálicas. Las nanopartículas resultantes tienen alta estabilidad, pequeño tamaño y buena dispersión.

Ácido Cítrico.

El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarbóxico, que se utiliza como conservante y antioxidante natural. Tiene apariencia de polvo cristalino blanco. Su acidez es debido a los tres grupos carboxilos que pueden perder un protón en las soluciones; si esto sucede se produce un ion citrato. Los citratos son buenos controlando el pH de soluciones ácidas. Posee la propiedad de quelar metales. Un agente quelante contiene sustituyentes localizados para formar uno o más anillos quelantes por donación de un electrón al ion metálico. Se forma así un compuesto de coordinación donde la molécula está formada por un átomo central, generalmente el ion metálico conocido como aceptor, ligando al agente quelante. El complejo resultante permanece insoluble e inocuo en las condiciones del proceso. Se han preparado catalizadores para hidrotratamiento agregando ácido cítrico para mejorar la dispersión del metal y reducir la interacción metal-soporte. Los resultados de caracterización han mostrado que el ácido cítrico interactúa con la fase activa del catalizador mejorando la dispersión del metal y mostrando un mayor desempeño en hidrotratamiento que los catalizadores no modificados con ácido cítrico. Catalizadores con 5% de ácido cítrico han mostrado las conversiones más altas.

Borohidruro de Sodio.

El borohidruro de sodio es un polvo cristalino blanco. Se descompone en contacto con ácidos, metales y agua, formando hidrógeno. Es un agente reductor fuerte. Es uno de los agentes más usados en la reducción de aldehídos, cetonas, halogenuros, cloruros. Sin embargo, el NaBH_4 no tiene la habilidad por sí mismo de reducir ésteres, ácidos carboxílicos, nitrilos y amidas. Existen diferentes rutas para producir nanopartículas, una de ellas es por medio de la reducción de una sal metálica con un agente reductor, en presencia de un estabilizante.

Cuando se efectúa la reducción, los aniones del borohidruro se adsorben en las nanopartículas del metal y las fuerzas de repulsión de los aniones del NaBH_4 previenen la agregación de partículas. Sin embargo, esta estabilidad puede ser interrumpida por la adición de un electrolito y por ello que es importante un agente estabilizante para prevenir la aglomeración.

Metanol.

Es un líquido incoloro, volátil, inflamable, tóxico y con olor característico a frutas. Es el alcohol más sencillo. Se emplea como anticongelante en vehículos, disolvente industrial de tintes, resinas y adhesivos, y como combustible. Es miscible tanto en agua como en otros solventes orgánicos.