

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“EFECTO DE NANOCATALIZADORES DE NiCoMo EN EL
HIDROPROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

I.Q. Lizeth Karina Hernández Vega

G04070735

Director de Tesis:

Dr. José Aarón Melo Banda

Co-Director de Tesis

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel



Cd. Madero, Tamps; a 16 de Mayo de 2016.

OFICIO No.: U1.192/16
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. LIZETH KARINA HERNÁNDEZ VEGA
NO. DE CONTROL G04070735
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

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

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EFECTO DE NANOCATALIZADORES DE NoCoMo EN EL HIDROPROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO"

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.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC 'RSR' jar



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



ÍNDICE

RESUMEN.....	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUCCIÓN.....	5
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	8
1.1 PETRÓLEO	8
1.1.1 Tipos de petróleo.....	8
1.1.2 Composición del petróleo	10
1.1.3 Métodos de recuperación del petróleo	14
1.1.4 Tecnologías de mejoramiento de crudos pesados	16
1.2 HIDROPROCESAMIENTO	17
1.2.1 Hidroprocesamiento de crudo pesado	18
1.2.2 Catalizadores para hidroprocesamiento	19
1.3 SISTEMAS COLOIDALES	24
1.3.1 Potencial Zeta.....	25
1.3.2 Clasificación de los sistemas coloidales.....	26
1.3.3 Clasificación de Winsor	28
1.4 NANOPARTÍCULAS	29
1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas	30
1.5 ESTADO DEL ARTE	37
CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL	41
2.1 SÍNTESIS DE NANOCATALIZADORES	42
2.1.1 Reactivos	42
2.1.2 Procedimiento de síntesis	45
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	47
2.2.1 Dispersión dinámica de luz (DLS).....	47
2.2.2 Potencial Zeta.....	47
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM)	48
2.2.4 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	49
2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	50

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	51
2.4 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN.....	52
2.4.1 Gravedad API.....	52
2.4.2 Viscosidad	52
2.4.3 Análisis de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA).....	53
2.4.4 Destilación simulada (SIM DIST).....	53
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
3.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES.....	55
3.1.1 Determinación de tamaño de partícula.....	55
3.1.2 Determinación de tamaño y morfología de partícula por medio de microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM)	59
3.1.3 Determinación de composición química de partículas metálicas.....	68
3.1.4 Estructura de los materiales catalíticos mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).	71
3.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS	75
3.2.1 Gravedad API.....	75
3.2.2 Análisis reológico.....	76
3.13 Análisis de gases	79
3.2.4 Análisis químicos	82
3.2.5 Análisis SARA.....	85
3.2.6 Destilación Simulada (SIM DIST).....	88
CONCLUSIONES.....	96
BIBLIOGRAFÍA	97
ANEXOS	102

ÍNDICE DE FIGURAS

No. De Figura	Descripción	Página
1.1	Esquema de la composición del petróleo	10
1.2	Compuestos de nitrógeno	12
1.3	Compuestos de oxígeno	13
1.4	Compuestos de azufre	14
1.5	Estructuras de Winsor	29
1.6	Métodos de obtención de nanopartículas	31
1.7	Diagrama de fases ternario de una microemulsión	34
2.1	Diagrama de flujo de la metodología	41
2.3	Diagrama del sistema de reacción	51
3.1	Mediciones de DLS de microemulsiones NiCoMo 1:1:1	56
3.2	Mediciones de DLS de nanocatalizadores de NiCoMo	57
3.3	Fotomicrografía de NiCoMo 1:1:1	59
3.4	Fotomicrografía de NiCoMo 0.5:1:1	60
3.5	Fotomicrografía de NiCoMo 1:0.5:1	61
3.6	Fotomicrografía de NiCoMo 1:1:0.5	61
3.7	Fotomicrografía de NiCoMo 2:1:1	62
3.8	Fotomicrografía de NiCoMo 1:2:1	63
3.9	Fotomicrografía de NiCoMo 1:1:2	63
3.10	Imagen en campo claro y contraste zeta de NiCoMo 1:1:1	66
3.11	Imagen en campo claro y contraste zeta de NiCoMo 1:1:2	67
3.12	EDS de NiCoMo 1:1:1, NiCoMo 0.5:1:1 y NiCoMo 1:0.5:1	69
3.13	EDS de NiCoMo 1:1:0.5, NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:2:1	70
3.14	EDS de NiCoMo 1:1:2	71
3.15	Fotomicrografías de HRTEM de NiCoMo 1:1:1	72
3.16	Fotomicrografías de HRTEM de NiCoMo 1:1:2	73
3.17	Comparación de reogramas de muestras de reacción a 60°C	76

3.18	Comparación de reogramas de muestras de reacción a 80°C	77
3.19	Comparación de reogramas de muestras de reacción a 100°C	78
3.20	Hydrocarburos C ₁ – C ₅₊ en gases de reacción	81
3.21	Comparación de catalizadores en la generación de H ₂ S en reacción.	81
3.22	Contenido de azufre en productos de reacción	83
3.23	Contenido de nitrógeno en productos de reacción	84
3.24	Fracción de saturados en productos de reacción	85
3.25	Fracción de aromáticos en productos de reacción	86
3.26	Fracción de resinas en productos de reacción	86
3.27	Fracción de asfaltenos en productos de reacción	87
3.28	Conversión de asfaltenos	88
3.29	Fracción de nafta productos de reacción	90
3.30	Fracción de destilados medios en productos de reacción	91
3.31	Fracción de pesados en productos de reacción	92
3.32	Fracción de residuos en productos de reacción	92
3.33	Gráfica de SIM DIST de crudo y productos de reacción	93
3.34	Conversión de residuos de productos de reacción	94

ÍNDICE DE TABLAS

No. de tabla	Descripción	Página
1.1	Tipos de petróleo de acuerdo a su densidad	9
1.2	Variedades de petróleo crudo para exportación	9
1.3	Composición elemental del petróleo	11
1.4	Diferencias entre emulsiones y microemulsiones	28
2.1	Relaciones molares de los nanocatalizadores	42
2.2	Proporciones de microemulsiones iniciales	46

3.1	Valores de potencial Z de catalizadores	58
3.2	Densidad API de petróleo crudo	75
3.3	Viscosidad final en productos de reacción	79
3.4	Análisis de gases de reacción	80
3.5	Análisis químicos de productos de reacción	82
3.6	Destilación simulada de crudo y productos de reacción	89
3.7	Fracciones de crudo y productos de reacción por SIM DIST	90

NOMENCLATURA

AOT Dyocetil sulfosuccinato de sodio

API Instituto Americano del Petróleo

CTAB Bromuro de cetil trimetil amonio

DLS Dispersión de luz dinámica

EDS Espectroscopía de energía dispersiva

HLB Balance hidrofílico-lipofílico

HDM Hidrodesmetalización

HDN Hidrodesnitrogenación

HDS Hidrodesulfuración

HRTEM Microscopía electrónica de barrido transmisión de alta resolución

O/W Microemulsión aceite en agua

SARA Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos

STEM Microscopía electrónica de barrido transmisión

TBP Temperatura de ebullición real

Wo Razón agua/surfactante

W/O Microemulsión de agua en aceite

RESUMEN

La síntesis de nanopartículas trimetálicas de NiCoMo se llevó a cabo para analizar su efecto como catalizadores en la reacción de hidroprocesamiento de crudo pesado. Los nanocatalizadores fueron preparados por el método de microemulsión en micela inversa variando el contenido de cada metal. El sistema elegido para la microemulsión consiste en agua/AOT/tolueno, un agente reductor y un estabilizante.

Los nanocatalizadores sintetizados fueron analizados por dispersión de luz dinámica (DLS), para medir el diámetro de partícula, microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM) para estudiar su morfología, tamaño y dispersión y por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para identificar y confirmar los elementos en la muestra. Se obtuvieron nanopartículas de morfología esférica con diámetro debajo de 50 nm, muestran una buena dispersión y baja tendencia a la aglomeración. El análisis de EDS confirmó la presencia de los tres metales en la muestra.

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch dentro de un sistema con flujo continuo de hidrógeno, con las mismas condiciones en todas las reacciones, una temperatura de 350°C, 100 kgf/ cm² de presión y un tiempo de reacción de 4 horas. Se introdujo crudo del tipo Aguacate con el catalizador en el reactor para realizar la prueba. Los productos de reacción se analizaron para determinar gravedad API, reología, contenido de nitrógeno y azufre y fracciones SARA.

El uso de los catalizadores mejoró la gravedad API y viscosidad, la densidad API aumentó de 12 a 17 y la viscosidad se redujo en todos los casos al menos en un 35%. El análisis SARA indicó que las fracciones de saturados y aromáticos se incrementaron mientras que las de resinas y asfaltenos disminuyeron. Los resultados muestran una conversión de asfaltenos de 25% y remoción moderada de azufre y nitrógeno.

ABSTRACT

Synthesis of NiCoMo trimetallic nanoparticles was carried out to analyze its effect as catalysts in hydroprocessing reaction of heavy crude oil. Nanocatalysts were prepared by reverse micelle microemulsion method varying the content of each metal. The microemulsion system chosen consisted of water / AOT / Toluene and a reducing agent was also used.

Synthesized nanoparticles were characterized by dispersed light scattering (DLS) in order to measure particle diameter, scanning transmission electron microscopy (STEM) to study nanoparticles morphology, size and dispersion and energy dispersive spectroscopy (EDS) to identify and confirm elements in the sample. Spherical morphology nanoparticles with diameters under 50 nm were obtained, they show a good dispersion and low agglomeration tendency. EDS analysis confirmed the presence of the three metals in the sample.

Catalytic evaluation of nanocatalysts was performed in a batch reactor into a system with a continuous hydrogen flow. Same conditions were followed in all reactions, a temperature of 350°C, pressure of 100 kg_f/ cm² and a reaction time of four hours. Aguacate type heavy crude oil with the catalyst was introduced in the reactor to carry out the test. The reaction products, were analyzed to determine API gravity, rheology, nitrogen and sulfur content, and SARA fractions.

The use of catalysts improved API gravity and viscosity of the crude oil, API gravity increased from 12 to 17 and viscosity was reduced in all cases of at least 35%. SARA analysis indicated that saturated and aromatics fractions increased while resins and asphaltenes were reduced. Results obtained showed a conversion of asphaltenes of 25% and moderate sulphur and nitrogen removal.

INTRODUCCIÓN

Aún en nuestros días, el petróleo continúa siendo una de las principales fuentes de energía a nivel mundial, es por ello que su aprovechamiento es de suma importancia. Sin embargo, el crudo ligero, considerado de alto valor comercial por su fácil extracción y procesamiento, tendrá cada vez menor disponibilidad, dejando a los crudos pesados y extrapesados como constituyentes principales de las reservas en el planeta.

Ante tal esquema, es necesario desarrollar mecanismos para mejorar la calidad del crudo pesado, aumentar su valor y hacer posible su proceso de refinación. Una alternativa es el hidroprocesamiento in situ, que mediante procesos termocatalíticos pretende la recuperación del aceite en pozo y yacimiento de manera factible.

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanocatalizadores trimetálicos con el fin de modificar las propiedades físicas (viscosidad y densidad API), y químicas (composición) del crudo, mediante reacciones de hidrotratamiento, para finalmente recuperar el aceite mejorado en la superficie, que posteriormente pueda ser refinado.

Se emplearon nanocatalizadores másicos para evitar la interferencia del soporte y que sólo esté presente la fase activa del catalizador, los metales de transición níquel, molibdeno y cobalto han demostrado tener un buen desempeño en reacciones de hidrotratamiento y su costo no es tan elevado como otros metales usados para el mismo proceso. Se buscó que el tamaño de partícula de los catalizadores fuera menor de 100 nm para incrementar su eficiencia y tener mayores posibilidades de recuperar crudo matricial.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar y probar nanocatalizadores de NiCoMo en el hidroprocesamiento de crudo pesado.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanocatalizadores trimetálicos másicos de NiCoMo por el método de microemulsión.
- Caracterizar los catalizadores mediante técnicas de dispersión de luz dinámica, microscopía electrónica de barrido transmisión y dispersión de rayos x de ángulo bajo.
- Someter a los nanocatalizadores a reacciones de hidroprocesamiento de crudo pesado.
- Caracterizar el aceite, por medio de la determinación de viscosidad, gravedad API y análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

HIPÓTESIS

Será posible reducir la viscosidad y aumentar la gravedad API del crudo pesado, a través del uso de nanocatalizadores trimetálicos de NiCoMo en reacciones de hidroprocesamiento.

JUSTIFICACIÓN

Últimamente la industria petrolera se ha enfocado en la explotación de crudos pesados, debido a la alta demanda de dicho recurso, los elevados precios de éste y la disminución de la producción de crudos livianos.

La nanotecnología ha cobrado gran importancia en los últimos años en distintas áreas, una de ellas es la catálisis, ya que las nanopartículas por su pequeño tamaño poseen propiedades distintas a los materiales de tamaño normal, tales como mayor área de superficie y una mejor dispersión.

Los materiales ultradispersos tienen una mayor actividad en las reacciones de hidroprocesamiento, por ello la propuesta del presente trabajo es la obtención de catalizadores nanométricos, empleando metales de transición cuya eficacia ha sido probada en procesos de hidrotratamiento. Los nanocatalizadores serán trimetálicos con el fin de incrementar la fase activa y sin soporte para que exista una mayor interacción con la sustancia a procesar.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El crudo pesado representa del 55 al 70% de la reserva total de petróleo en el mundo, sin embargo no es extraíble por métodos convencionales, ya que, además de tener una alta viscosidad y valores bajos de gravedad API, se encuentra adherido a la estructura porosa de las rocas en los yacimientos. Las técnicas empleadas actualmente para la extracción del crudo incluyen procesos de calentamiento y de bombeo, los cuales son costosos y hacen menos factible el procedimiento.

Otro de los métodos usados es el del uso de solventes para mejorar la movilidad del crudo, generalmente se usan crudos ligeros. Sin embargo ello está sujeto a la disponibilidad de los mismos y reducen considerablemente su valor al mezclarse con crudo pesado. Además los compuestos químicos que generalmente se usan para la extracción del aceite pueden resultar altamente contaminantes por el daño causado al subsuelo, de ahí la importancia de la búsqueda de un método más amigable con el medio ambiente, de bajo costo y fácil de aplicar para la recuperación de éste tipo de crudo.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1 PETRÓLEO

El petróleo es un líquido inflamable, oleoso, de origen natural que se compone principalmente de una mezcla de hidrocarburos, que varía entre un 50 y un 98%, y diversos compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre. En algunas ocasiones se encuentra en manantiales o charcas, pero por lo general se extrae de debajo de la superficie de la Tierra mediante perforación de pozos. Llamado con anterioridad aceite de roca o aceite mineral, el petróleo sin refinar se conoce en la actualidad como petróleo crudo.

El petróleo se forma de manera muy parecida al carbón. Cuando las plantas y los animales que viven en el agua mueren, se depositan en el fondo de los océanos, estanques o pantanos. Pero mientras el carbón requiere millones de años para formarse, el petróleo se forma en tan sólo un millón de años. A medida que aumenta la presión sobre diferentes materiales, se va formando el petróleo que, poco a poco, se introduce en las aberturas de las rocas o en rocas especiales llamadas rocas productivas. Las rocas productivas son porosas, lo que permite que se llenen de petróleo. Muchas veces, el movimiento del petróleo atrapado en la tierra hace que se deposite en las capas de la roca.

El petróleo y el gas natural se encuentran en las cuencas sedimentarias que ocupan amplias extensiones de la Tierra, aproximadamente la mitad y una buena parte de la plataforma continental actualmente sumergida bajo las aguas oceánicas. En el mundo existen unas seiscientas cuencas sedimentarias, de las que se han explotado tan sólo unas cuatrocientas, y en todas ellas, el petróleo está presente en mayor o menor cantidad. Los depósitos subterráneos que contienen petróleo, casi siempre contienen también agua salobre, sobre la que flota éste ^[1].

1.1.1 Tipos de petróleo

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. La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo) como se muestra en las tablas 1.1 y 1.2 ^[2].

Tabla 1.1: Tipos de petróleo de acuerdo a su densidad ^[2]

Aceite crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad grados 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

Tabla 1.2 Variedades de petróleo crudo para exportación ^[2]

Petróleo crudo	Densidad	°API	Azufre (%)
Istmo	Ligero	33.6	1.3
Maya	Pesado	22	3.3
Olmeca	Superligero	39.3	0.8

1.1.2 Composición del petróleo

Todos los tipos de petróleo se componen de hidrocarburos, aunque también suelen contener azufre y oxígeno. Dichos hidrocarburos pueden separarse por destilación fraccionada. El petróleo contiene elementos gaseosos, líquidos y sólidos. La consistencia del petróleo varía desde un líquido tan poco viscoso como la gasolina hasta uno tan espeso que apenas fluya.

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, éstos y otros componentes del petróleo se observan en el diagrama de la figura 1.1.

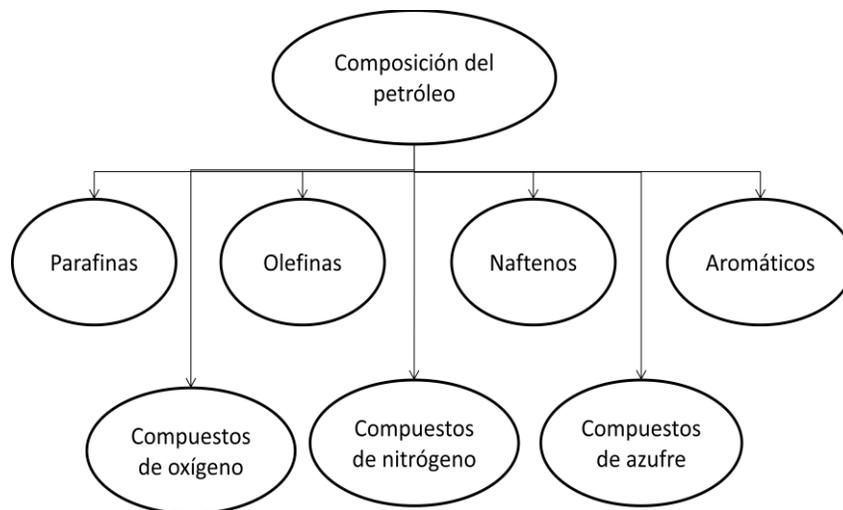


Figura 1.1: Esquema de la composición del petróleo

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión.

La composición elemental del petróleo normalmente varía entre estos intervalos:

Los hidrocarburos constituyen los elementos principales del petróleo, sus moléculas contienen solamente carbono e hidrógeno pero su estructura distinta hace que se dividan en varias familias químicas, lo anterior se ilustra en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Composición elemental del petróleo ^[2]

Elemento	Peso %
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-2
Nitrógeno	0.2

1.1.2.1 Parafinas

Los hidrocarburos alifáticos se constituyen por una cadena de átomos de carbono ligados a 4 átomos ya sea de carbono o hidrógeno, su punto de ebullición se incrementa de forma proporcional a los átomos de carbono en la molécula. Los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por carbonos o cadenas hidrocarbonadas formando isoparafinas, estas últimas tienen un punto de ebullición menor a las parafinas con el mismo número de carbonos.

1.1.2.2 Naftenos

En los hidrocarburos cíclicos o naftenos hay una ciclación parcial o total del esqueleto hidrocarbonado y puede ser distinto el número de átomos de carbono del anillo, siendo más frecuentes en el petróleo, los de cinco y seis átomos de carbono. Sus puntos de ebullición y densidad son mayores a los de los alcanos con el mismo número de átomos de carbono.

1.1.2.3 Olefinas

Estos hidrocarburos se distinguen porque algunos átomos de carbono de la molécula se encuentran ligados solo a 3 átomos, lo cual implica la presencia de uno o más dobles enlaces carbono – carbono. Las olefinas no son muy abundantes en el petróleo crudo ni en los productos de destilación directa, es más probable encontrarlas en los productos de refino,

especialmente después del proceso de fracciones pesadas, ya sea por métodos térmicos o catalíticos. Los primeros componentes de esta familia, etileno, propileno y butenos también son de gran importancia en petroquímica.

1.1.2.4 Aromáticos

Estos compuestos están presentes en una gran proporción en el petróleo, son cíclicos poliinsaturados. El hecho de que en su fórmula se encuentren uno o más ciclos con 3 enlaces conjugados les confiere propiedades muy particulares. Los hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno y xileno son materias primas fundamentales en petroquímica y contribuyen a aumentar el número de octano en las gasolinas, mientras que sus homólogos superiores ocasionan problemas en el medio ambiente y en la contaminación de los catalizadores al desactivarlos, por ser propensos a la formación de coque.

1.1.2.5 Compuestos de nitrógeno

La presencia de nitrógeno en los crudos de petróleo se concentra principalmente en las fracciones con puntos de ebullición superiores a 250°C, sobre todo en las resinas y asfaltenos. Este elemento puede encontrarse en distintas formas: amidas, aminas, carbazoles, piridinas etc como se muestra en la figura 1.2.

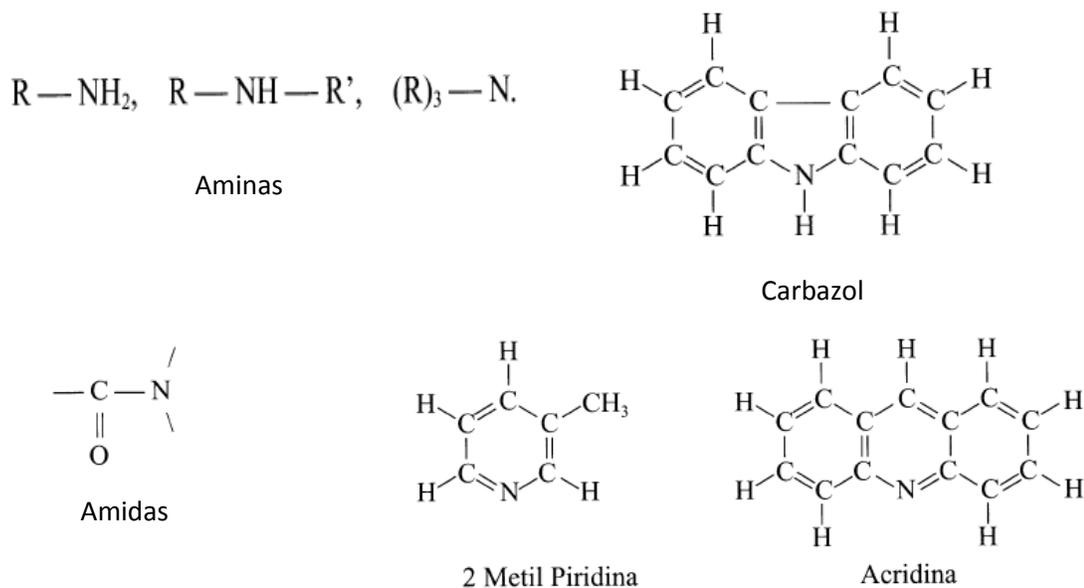


Figura 1.2 Compuestos de nitrógeno

Piridinas: En estas, el nitrógeno está incorporado a un anillo hexagonal de 3 dobles enlaces, este tipo de compuestos pueden dar un carácter básico al crudo y representan una amenaza para los catalizadores ácidos por envenenamiento de estos.

1.1.2.6 Compuestos de oxígeno

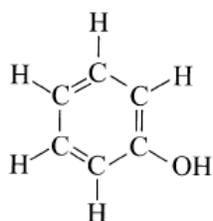
A pesar de que el oxígeno se encuentra en menor proporción que el azufre en los crudos, desempeña un papel importante ya que es responsable de la acidez de éstos. Algunos de los compuestos en los que se encuentra el oxígeno son: ácidos carboxílicos, ésteres, fenoles, furanos y benzofuranos, los cuales se representan en la figura 1.3.

Acidos carboxílicos: $R-COOH$

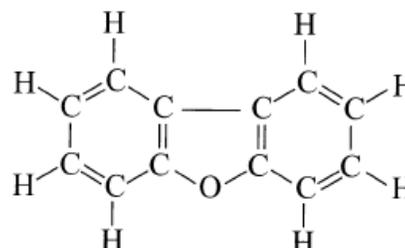
Ésteres: $R-COO-R'$

Fenoles: Estos se forman por la sustitución de un hidrógeno en un anillo aromático por un hidroxilo.

Furanos y benzofuranos: Un anillo oxigenado se encuentra unido a uno o más anillos aromáticos, por ejemplo el dibenzofurano.



Fenol



Dibenzofurano

Figura 1.3 Compuestos de oxígeno

1.1.2.7 Compuestos de azufre

El azufre es el elemento más abundante en los crudos, la concentración de este elemento se relaciona con la densidad del crudo y por tanto con su calidad (ligero, pesado o extrapesado). El azufre se encuentra en el crudo ya sea en forma elemental, como ácido sulfhídrico, sulfuro de carbonilo o formando parte de moléculas orgánicas:

Sulfuros: en una cadena saturada $CH_3-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_3$

Disulfuros: R-S-S-R´ presentes en las fracciones ligeras

Tioles o mercaptanos: $C_nH_{2n-1}SH$ se encuentran en las fracciones de bajo punto de ebullición, en los que el hidrógeno ligado al azufre tiene carácter ácido.

Tiofenos, la mayor parte están presentes en las fracciones a partir del punto de ebullición de $250^\circ C$. El azufre está insertado en anillos aromáticos en estos compuestos, como se ilustra en la figura 1.4.

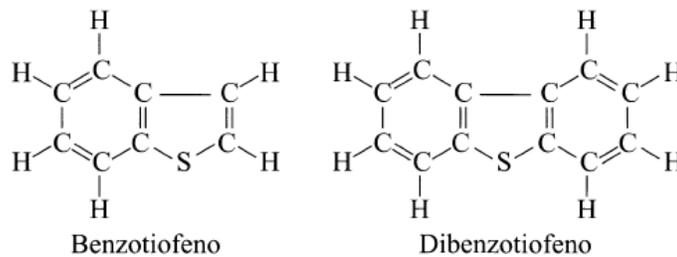


Figura 1.4 Compuestos de azufre

Estos compuestos se consideran muy nocivos, por lo cual es importante prestarles atención, tienden a envenenar los catalizadores y producen daños al medio ambiente, por lo que incluso algunos procesos de refino tienen como finalidad la eliminación de las moléculas sulfuradas [3].

1.1.3 Métodos de recuperación del petróleo

1.1.3.1 Recuperación primaria

Primera etapa de la producción de hidrocarburos, en la cual la energía del yacimiento natural, tales como la de drenaje por gas, el drenaje por agua o el drenaje gravitacional, desplaza los hidrocarburos del yacimiento hacia el pozo y hacia la superficie. Inicialmente, la presión del yacimiento es considerablemente más elevada que la presión del fondo del pozo dentro de él. Esta elevada presión diferencial natural empuja los hidrocarburos hacia el pozo y hacia la superficie. No obstante, a medida que la presión del yacimiento disminuye debido a la producción, de la misma forma lo hace la presión diferencial. Para reducir la presión del fondo del pozo o incrementar la presión diferencial para aumentar la producción de hidrocarburos, es necesario implementar un sistema de levantamiento artificial por gas. La producción

utilizando el levantamiento artificial se considera como recuperación primaria. La etapa de recuperación primaria alcanza su límite cuando la presión del yacimiento es tan baja que los índices de producción no son económicos o cuando las proporciones de gas o agua en la corriente de producción son demasiado elevadas. Durante la recuperación primaria se produce sólo un pequeño porcentaje de los hidrocarburos inicialmente en el lugar, típicamente alrededor del 10% para los yacimientos de petróleo. La recuperación primaria también se denomina producción primaria ^[4].

1.1.3.2 Recuperación secundaria

Segunda etapa de producción de hidrocarburos durante la cual un fluido externo, como agua o gas, se inyecta en el yacimiento a través de pozos de inyección ubicados en la roca que tengan comunicación de fluidos con los pozos productores. El propósito de la recuperación secundaria es mantener la presión del yacimiento y desplazar los hidrocarburos hacia el pozo. Las técnicas de recuperación secundaria más comunes son la inyección de gas y la inundación con agua.

Normalmente el gas se inyecta en el casquete de gas y el agua se inyecta en la zona de producción para barrer el petróleo del yacimiento. Durante la etapa de recuperación primaria, puede comenzar un programa de mantenimiento de la presión, pero es una forma de recuperación mejorada. La etapa de recuperación secundaria alcanza su límite cuando el fluido inyectado (agua o gas) se produce en cantidades considerables de los pozos productores y la producción deja de ser económica. El uso sucesivo de la recuperación primaria y la recuperación secundaria en un yacimiento de petróleo produce alrededor del 15% al 40% del petróleo original existente en el lugar ^[5].

1.1.3.3 Recuperación mejorada

Método para mejorar la recuperación de petróleo que usa técnicas sofisticadas que alteran las propiedades originales del petróleo. Clasificadas alguna vez como una tercera etapa de la recuperación de petróleo que se efectuaba después de la recuperación secundaria, las técnicas empleadas durante la recuperación del petróleo mejorada pueden realmente iniciarse en cualquier momento durante la vida productiva de un yacimiento de petróleo. Su propósito no es solamente restaurar la presión de la formación, sino también mejorar el desplazamiento

del petróleo o el flujo de fluidos en el yacimiento. Los tres tipos principales de operaciones de recuperación de petróleo mejorada son la inundación química (inundación alcalina o inundación con polímeros miscelares), el desplazamiento miscible (inyección de dióxido de carbono o de hidrocarburos) y la recuperación térmica (inyección de vapor o combustión en sitio).

La aplicación óptima de cada tipo depende de la temperatura, la presión, la profundidad, la zona productiva neta, la permeabilidad, el petróleo residual y las saturaciones de agua, la porosidad y las propiedades del fluido del yacimiento, tales como la gravedad API y la viscosidad. La recuperación de petróleo mejorada también se conoce como recuperación de petróleo ampliada o recuperación terciaria ^[4].

1.1.4 Tecnologías de mejoramiento de crudos pesados

Las tecnologías estándar desarrolladas de reformación de crudos pesados y residuos incluyen procesos basados en el rechazo de carbono, adición de hidrógeno y la combinación de éstas. Rechazo de carbono: Es uno de los primeros tipos de procesos de conversión aplicados a la industria del petróleo, se ha usado en diferentes combustibles con calentamiento bajo presión. Este grupo de tecnologías incluyen viscosity breaking, craqueo térmico y coquización.

Adición de hidrógeno: Los reformadores tradicionales reducen la razón C/H agregando hidrógeno obtenido del gas natural. Las tecnologías de adición de hidrógeno son clasificadas de acuerdo al tipo de reactor a usar, ya sea de lecho fijo, de lecho fluidizado o de suspensión (slurry),

Tecnologías combinadas: La principal ventaja de los esquemas de procesos integrados están en términos de rendimiento y calidad de productos, eliminación de subproductos de poco valor y reducción de impurezas. Varias integraciones de los procesos de reformación se encuentran en la literatura, los cuales incluyen desasfaltación, gasificación, coquización retardada e hidrotratamiento en un reactor de lecho fluidizado y de suspensión ^[6].

1.2 HIDROPROCESAMIENTO

La palabra hidroprocesamiento, sinónimo de hidrotratamiento se usa de manera general para incluir una variedad de procesos de hidrogenación catalítica usados en la refinación de combustibles o en la purificación de productos tales como solventes industriales. Se pueden agrupar en procesos para incrementar la calidad de un producto final o en los cuáles la corriente hidrotratada sea la alimentación de un proceso subsecuente que es beneficiado por el pretratamiento ^[7].

En la industria se usan indistintamente los términos de hidrotratamiento, hidroprocesamiento, hidrocrqueo e hidrodeshulfurización ya que las operaciones de craqueo y desulfuración ocurren simultáneamente. El hidrotratamiento se refiere a una operación moderada cuyo propósito principal es saturar olefinas o reducir el contenido de azufre o nitrógeno (y no cambiar el intervalo de ebullición) de la alimentación. El hidrocrqueo engloba procesos cuyo objetivo es reducir el intervalo de ebullición y en el cual la mayor parte de la alimentación es convertida a productos con menor punto de ebullición. El hidrotratamiento es un proceso para estabilizar los productos del petróleo catalíticamente convirtiendo olefinas en parafinas o removiendo ciertos elementos de la alimentación haciéndolos reaccionar con hidrógeno. Tales elementos incluyen azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y trazas de metales. El hidrotratamiento se aplica a una amplia variedad de materias primas, desde la nafta hasta crudo reducido. Cuando el proceso se especializa en la remoción de azufre, se le llama hidrodeshulfurización. Para cumplir con los requerimientos de la normatividad ambiental, también es necesario hidrogenar los anillos aromáticos para reducir el contenido de éstos transformándolos en parafinas ^[8].

Los procesos de hidrotratamiento incluyen el hidrocrqueo, hidrodeshulfuración (HDS), hidrodeshnitrogenación(HDN), hidrodeshmetalización(HDM) y la hidrodeshoxigenación, en los cuales tienen lugar reacciones de hidrogenación y ruptura de enlaces de carbono y heteroátomos.

La hidrodeshulfuración y de forma más general, la hidrorrefinación de hidrocarburos, es un tratamiento con hidrógeno en presencia de determinados catalizadores. Los objetivos suelen ser: conseguir una mejora en la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad,

etc o evitar posibles inconvenientes en el posterior tratamiento de una sustancia. Durante éste proceso se eliminan compuestos de azufre, nitrógeno, diolefinas, etc, por lo que se aplica a un gran número de combustibles como medio preventivo de contaminación atmosférica, principalmente mediante anhídrido sulfuroso. Por otro lado, el efecto negativo de las impurezas mencionadas sobre determinados catalizadores, exige, en ciertos casos, el tratamiento previo de las materias primas que se pretende procesar.

La hidrodesulfuración es una operación de relativa sencillez cuando el producto a tratar es gas natural (operación poco común); sin embargo, a medida que el combustible se va haciendo más pesado, el problema presenta soluciones más complicadas.

Durante éste tratamiento y paralelamente a las reacciones de hidrodesulfuración, pueden tener lugar otras transformaciones, Entre ellas, la saturación de hidrocarburos es responsable del gran consumo de hidrógeno que tiene lugar especialmente cuando se tratan fracciones pesadas. La interpretación de estos procesos desde el punto de vista catalítico encuentra el inconveniente de la complejidad de compuestos de azufre presentes. Por ello no ha sido posible establecer una línea de razonamiento que pueda señalar la clase de catalizadores a utilizar ^[9].

1.2.1 Hidroprocesamiento de crudo pesado

El hidroprocesamiento de crudo pesado y residuos está siendo cada vez más importante en la operación de refinación, debido al incremento en la demanda de aceites ligeros. Existen diversas tecnologías para mejorar las propiedades de este tipo de crudo y entre ellas, uno de los procesos más atractivos es el hidrotratamiento, sin embargo, el hidroprocesamiento de crudo pesado no es tan simple como el del crudo ligero, ya que el primero contiene un alto porcentaje de asfaltenos y compuestos metálicos. Estos compuestos poseen estructuras grandes y complejas y los catalizadores usados para dicho proceso son desactivados rápidamente por la presencia de asfaltenos y moléculas metálicas ^[10].

Tanto el crudo pesado como las arenas bituminosas poseen un problema particularmente difícil, debido a que son propensos a formar coque y disminuir la vida del catalizador. El hidrotratamiento catalítico ha cobrado una mayor importancia que el craqueo catalítico para reducir el azufre y mejorar los rendimientos del producto y para mejorar las

fracciones de destilados medios y convertirlas en queroseno, diesel y combustible, además el hidrotratamiento transforma olefinas y aromáticos en compuestos saturados. En un principio el hidrotratamiento de crudos pesados ni siquiera estaba contemplado debido a la gran demanda de hidrógeno y el efecto perjudicial de este tipo de crudo en el catalizador ^[11].

1.2.2 Catalizadores para hidroprocesamiento

La mayoría de las unidades de hidroprocesamiento hacen uso de catalizadores específicos. Generalmente estos catalizadores comprenden metales activos y promotores sobre soportes sólidos. Los catalizadores desarrollados para hidrotratamiento incluyen sulfuros de tungsteno y molibdeno soportados en alúmina. Las propiedades de estos catalizadores se modifican adicionando sulfuros de cobalto o níquel. El sulfuro de níquel, tiomolibdato de níquel, sulfuro de tungsteno y óxido de vanadio también son catalizadores de hidrogenación. Los sulfuros de molibdeno y cobalto son los más usados actualmente debido a que han probado ser altamente selectivos, fáciles de regenerar y resistentes a los venenos. Generalmente cuando se compran los metales es como óxidos y deben ser activados convirtiendo los metales de hidrogenación de óxidos a sulfuros.

Si la remoción de nitrógeno es una consideración significativa, los catalizadores compuestos de Ni-Co-Mo soportados en alúmina son muy eficientes. El nitrógeno es generalmente más difícil de remover de las corrientes de hidrocarburos que el azufre y cualquier tratamiento que reduzca el exceso en la concentración de nitrógeno a un nivel satisfactorio seguramente también removerá el exceso de azufre de manera efectiva. Los catalizadores conteniendo níquel normalmente requieren activarse siendo pre sulfurados con disulfuro de carbono, mercaptanos o dimetilsulfuro antes de llevarlos a la temperatura de reacción. La reacción de sulfuración es altamente exotérmica y debe ponerse mucho cuidado de prevenir temperaturas excesivas durante la activación para prevenir la desactivación permanente del catalizador ^[12].

Los catalizadores de CoMo son selectivos para la remoción de azufre, y los catalizadores de NiMo son selectivos para remover el nitrógeno, aunque ambos pueden retirar azufre y nitrógeno. Los catalizadores de NiMo tienen una mayor actividad de hidrogenación que los de CoMo, lo cual resulta en una mayor saturación de anillos aromáticos a las mismas

condiciones de operación. Si el objetivo es la reducción de azufre, entonces un catalizador de CoMo reducirá la cantidad de este elemento a condiciones de operación menos severas con un menor consumo de hidrógeno que un catalizador de NiMo, si en cambio se busca la reducción de nitrógeno o la saturación de anillos aromáticos, el catalizador de NiMo es el preferido. De hecho el catalizador de NiW es más efectivo en la remoción de nitrógeno y saturación de aromáticos, sin embargo es mucho más caro que los que contienen molibdeno ^[8].

El principal soporte para los catalizadores de hidrotratamiento es la alúmina. El hidrocrackeo requiere soportes de alta acidez tales como sílica/alúmina amorfa o zeolitas sintéticas. Los catalizadores se pueden preparar de varias formas. En algunos casos el soporte se fabrica primero y posteriormente se adicionan los metales, en otros los componentes se muelen antes de darles forma, secarlos y calcinarlos.

1.2.2.1 Definición de catalizador

Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto. El hecho de que un catalizador esté presente, puede generar nuevas rutas de reacción que no hubieran sido posibles o difícilmente se hubieran producido en su ausencia.

La función principal del catalizador está en la reducción de la barrera de la energía potencial que los reactantes deben alcanzar para formar los productos. En la industria, los catalizadores son utilizados ya sea para incrementar la velocidad de una reacción química o modificar la selectividad del proceso hacia un determinado producto ^[9].

El diseño de catalizadores para el hidroprocesamiento de crudo pesado debe tener en consideración la presencia de compuestos de alto peso molecular (asfaltenos y resinas), así como heteroátomos (S, N y O) conteniendo estructuras y metales tales como V, Ni, Fe y otros. Ello sugiere que una alta actividad se debe complementar con una adecuada tolerancia a los metales. En el diseño de un catalizador tanto sus propiedades físicas como químicas requieren especial atención, además, el tamaño y forma de las partículas del catalizador deben estar asociadas a las propiedades de la corriente a tratar y el tipo de reactor catalítico a utilizar ^[10].

El asfalteno es el precursor del coque y debido a su gran tamaño no puede entrar en la cavidad del poro del catalizador, más bien, es depositado en la boca del catalizador bloqueando la entrada de la alimentación. También, la presencia de níquel y vanadio representa un problema asociado al efecto de envenenamiento durante la hidrodesulfuración y craqueo de la corriente de alimentación ^[13].

1.2.2.2 Clasificación de catalizadores

Los catalizadores se clasifican como homogéneos y heterogéneos. La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa. Una ventaja de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento que es muy común en catálisis heterogénea y que conlleva a la eliminación de impurezas por medio de procesos costosos.

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador. Para que ocurra el fenómeno catalítico debe existir una interacción química entre el catalizador y el sistema de reactivos-productos, dicha interacción sólo debería modificar la superficie del catalizador sin afectar por completo su naturaleza química ^[9].

1.2.2.3 Catalizadores no soportados

Los catalizadores comerciales para hidroprocesamiento consisten en sulfuros de Mo/W promovidos por Ni/Co soportados en γ -alúmina, sin embargo, hay numerosos artículos que describen sulfuros de metales de transición no soportados. Diversos estudios de tales catalizadores se llevaron a cabo porque muchas propiedades de los sulfuros soportados son magnificadas y se elimina la interferencia del soporte de alúmina.

Tradicionalmente se ha pensado que el rol de la alúmina como soporte es dispersar y estabilizar el catalizador para hidrotreatmento basado en MoS_2 . Este efecto es causado por una fuerte interacción entre MoS_2 y Al_2O_3 . La alúmina también tiene la función de hacer más barato el catalizador diluyendo el metal. En la literatura se presentan resultados que describen el papel de la alúmina como secundario ^[14]. La actividad y selectividad fundamentales residen en la fase sulfurada, debido a la fuerte interacción soporte- sulfuro, la actividad total del catalizador es reducida por átomo de metal como resultado. Así que parece que históricamente

el soporte de alúmina fue muy popular por el costo reducido y la estabilidad del precursor del catalizador no soportado, lo cual hace al material fácil de transportar, guardar y cargar a los reactores ^[15].

1.2.2.4 Nanocatalizadores

El uso de catalizadores no soportados, también llamados ultradispersos, se considera prometedor para un mejor hidrotratamiento de crudos pesados. Debido a que en éste tipo de catalizadores no se cuenta con un soporte, sólo está presente la fase activa. Las partículas deben ser lo más pequeñas posible con el fin de aumentar su eficiencia durante la reacción y las nanopartículas cumplen con éste requerimiento ^[16].

El uso de pequeñas partículas no soportadas presenta ventajas como una mayor área superficial, reducción en los problemas de desactivación, se evitan o reducen los problemas de difusión, existe una alta densidad de partículas por unidad de volumen, que incrementa la probabilidad de interacción entre la fase activa y los reactantes y una menor tendencia a la sedimentación.

Entre las ventajas que presenta el uso de nanocatalizadores ultradispersos se encuentran las siguientes ^[17]:

- El tamaño pequeño de los catalizadores ofrece una razón de área de superficie a volumen muy grande, lo cual resulta en un mejor desempeño catalítico para propósitos de hidroprocesamiento.
- La probabilidad de contacto entre reactantes se incrementa debido a que la movilización de catalizadores dentro del sistema de reacción es mayor, lo cual favorece a la economía del proceso de mejora.
- La ausencia de catalizadores de lecho fijo ya que la implementación de catalizadores dentro del medio hace posible tiempos de reacción más largos para la conversión, ya que no hay necesidad de reemplazar los catalizadores.

- La ausencia de poros en los catalizadores ultradispersos evita la pérdida de actividad, contrario a lo que ocurre con los catalizadores soportados.
- La propagación de los nanocatalizadores dentro del medio poroso y la reacción in situ propician una mejora en las propiedades físicas del crudo, entre ellas la viscosidad.

Recientemente la nanotecnología ha emergido como una tecnología alternativa para el procesamiento de crudo pesado in situ. Los nanocatalizadores son uno de los más importantes ejemplos en las aplicaciones de la nanotecnología, ya que éstos poseen propiedades catalíticas y de sorción únicas debido a su excepcionalmente alta razón de área de superficie a volumen y sus sitios activos de superficie ^[18]. El procesamiento de crudo pesado in situ con nanocatalizadores multimetálicos es una tecnología prometedora en cuanto a costo beneficio y amigable con el medio ambiente para la producción de aceites de alta calidad que cumplan con las especificaciones para su transporte y refinación ^[16].

1.2.2.5 Metales de transición

Los metales de transición o elementos de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periodico, en el bloque d, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d, parcialmente lleno de electrones. Esta definición se puede ampliar considerando como elementos de transición a aquellos que poseen electrones alojados en el orbital d, esto incluiría a zinc, cadmio, y mercurio. La IUPAC define un metal de transición como "un elemento cuyo átomo tiene una sub capa d incompleta o que puede dar lugar a cationes con una subcapa d incompleta".¹ Según esta definición el zinc, cadmio, y mercurio están excluidos de los metales de transición, ya que tienen una configuración d¹⁰. Solo se forman unas pocas especies transitorias de estos elementos que dan lugar a iones con una subcapa d parcialmente completa.

Durante las reacciones químicas, los metales pierden electrones convirtiéndose en cationes, para el caso de los alcalinos, la carga será +1, para los alcalinotérreos +2, pero para los metales de transición no hay un patrón tan simple. Algunos tienen cargas de +2 pero también los hay de +1 y +3. Una de las características de los metales de transición es la de poder existir con más de un estado de oxidación.

Para los metales de transición la pérdida de electrones para alcanzar la configuración del gas noble cercano no es factible, ya que perderían muchos electrones, como en los átomos de los bloques s y p, llamados elementos representativos. Cuando los metales de la primera serie de transición forman cationes, se sabe que los electrones cedidos en primer término corresponden a los orbitales 4s y después a los 3d, tantos como se requieran para formar un ion de una carga en particular. No hay reglas sencillas que puedan predecir la carga de iones de los metales de transición.

La razón más importante de que los metales de transición sean buenos catalizadores es que pueden intercambiar electrones dependiendo de la naturaleza de la reacción, además de su capacidad de ser estables en varios estados de oxidación, la posibilidad de cambio entre estos y de formar complejos con los reactivos. Tienen una gran tendencia a formar complejos con multitud de aniones, amoníaco, cianuros, oxalatos, fluoruros, etc.

Los metales de transición son catalizadores especialmente buenos para las reacciones que involucran hidrógeno e hidrocarburos, debido a que estas sustancias se adsorben fácilmente sobre la superficie de estos metales. Puesto que estos son conductores, el paso de quimisorción catalítica consiste en un intercambio electrónico entre el metal y el adsorbato ^[19].

1.3 SISTEMAS COLOIDALES

Con el fin de poder definir un sistema coloidal, es necesario conocer el concepto de solución verdadera. Una solución verdadera es una solución en la que están disueltos iones individuales o moléculas cuyo tamaño es menor a 0.001 μm , un tamaño de partícula que tiende a no precipitar fuera de la solución porque la fuerza de atracción que ejerce la gravedad sobre la partícula es muy pequeña. Las partículas están separadas una de otra y cada una se mueve en forma independiente en el solvente.

Se les llaman sistemas coloidales a los sistemas formados con partículas disueltas o dispersas en solventes, que miden desde aproximadamente 1 nm a 1 μm aproximadamente. Un coloide está constituido por una fase dispersa que es el componente del sistema coloidal que se encuentra dividido en partículas y un solvente que contiene a la fase dispersa.

1.3.1 Potencial Zeta

Las partículas coloidales pueden interactuar mediante dos tipos de fuerzas. Las fuerzas repulsivas son ocasionadas por interacciones de naturaleza electrostática debidas a la carga superficial de las partículas y a las dobles capas eléctricas. Las fuerzas de atracción, también conocidas como fuerzas de Van Der Waals o de London son de corto alcance y tienen un efecto significativo a distancias menores a 1nm.

La estabilidad coloidal puede explicarse a partir del balance entre las fuerzas de atracción y de repulsión que poseen las partículas coloidales. Con el fin de obtener una dispersión coloidal estable, es necesario que la repulsión entre estas partículas sea mayor a la energía de atracción debida a las fuerzas de Van Der Waals. Hay dos métodos por los cuales puede alcanzarse la estabilización.

Estabilización electrostática: La superficie de las partículas coloidales puede adquirir una carga superficial que en algunos casos está relacionada con las características fisicoquímicas del medio y que puede ser contrarrestada por iones disueltos presentes en el medio de dispersión, formando la doble capa eléctrica que a su vez interacciona con las dobles capas de otras partículas en suspensión, creando una repulsión debida a interacciones de tipo coulombico que puede ser mayor a la atracción por fuerzas de dispersión. Esta interacción repulsiva conlleva a la estabilidad de la dispersión coloidal y se denomina estabilidad electrostática.

Estabilización estérica: En este caso la estabilidad es aportada por macromoléculas iónicas y no iónicas adsorbidas en la superficie de las partículas. Es posiblemente la técnica más antigua utilizada en la estabilización de partículas coloidales. Los homopolímeros pueden ser usados en la estabilización de partículas coloidales, pero los mejores estabilizadores estéricos están conformados por cadenas poliméricas.

Los polielectrólitos y los surfactantes iónicos, que consisten de cadenas largas carbonadas con un grupo funcional polar en el extremo, pueden impartir estabilidad estérica y electrostática al mismo tiempo. Las moléculas de surfactante, al tener una parte de su estructura con grupos polares y la otra con características no polares, se adsorben a la superficie de su extremo más afín a esta ^[20].

1.3.2 Clasificación de los sistemas coloidales

Los sistemas coloidales pueden clasificarse de la siguiente forma:

Dispersiones coloidales: Estos sistemas se consideran irreversibles, ya que no se reconstituyen con facilidad después de la separación de fases, también son termodinámicamente inestables debido a su alta energía libre superficial.

Soluciones verdaderas de material macromolecular: Estos son termodinámicamente estables y es fácil que se reconstituyan después de la separación del soluto y solvente.

Coloides de asociación: Pueden presentar estabilidad. Exhiben características físicas inusuales como soluciones de materiales con tensoactivos. En una solución diluida actúan como electrólitos normales, pero en soluciones de mayor concentración presentan serios cambios en las propiedades físicas, tales como la presión osmótica, la conductividad eléctrica, la turbidez y la tensión superficial. Dicho comportamiento aparentemente anómalo podría explicarse en términos de agregados organizados o micelas. Los tensoactivos iónicos en los cuales la cadena hidrocarbonada lipofílica está orientada hacia el interior de la micela (en el caso de micelas normales) dejando a los grupos lipofílicos en contacto con el medio acuoso [21].

1.3.2.1 Emulsiones

Desde un punto de vista científico, una emulsión se considera en términos generales, un tipo de sistema disperso constituido por la homogeneización o dispersión de dos o más fluidos inmiscibles o fases, donde una de estas fases se encuentra distribuida en forma discontinua en el seno de la otra, denominándose fase dispersa y fase continua respectivamente. Desde cualquier punto puede accederse a la fase continua, sin embargo para ir de un punto a otro de la fase dispersa es necesario ir a través de la continua. Comúnmente una de las fases suele ser agua o una solución acuosa y la otra una disolución orgánica.

La mayoría de las propiedades de las emulsiones (viscosidad, estabilidad, etc) dependen de parámetros tales como el tamaño de gota y la distribución de tamaños, los cuales ocupan un rango muy amplio que va desde los 10 nm hasta casi 1000 μm , aunque normalmente está comprendido entre 1 y 100 μm . Los sistemas que poseen las características mencionadas se denominan genéricamente emulsiones, sin embargo dentro de estas existe una

clasificación en función del tamaño de las partículas dispersas en la fase continua. Las emulsiones también llamadas macroemulsiones muestran un tamaño de gota entre 1 y 100 μm , las miniemulsiones o nanoemulsiones comprenden un tamaño entre 20 y 500 nm mientras que las microemulsiones presentan un tamaño de gota menor a 100 nm. La principal diferencia entre las macroemulsiones y las microemulsiones está en que las primeras no son termodinámicamente estables mientras que las microemulsiones si lo son. En 1913 Bancroft fue el primer investigador que comprendió que la estructura de una emulsión obtenida usando un tensioactivo, depende en gran medida de la naturaleza de dicho tensioactivo. Bancroft estableció una regla empírica estableciendo que el líquido en el cual la solubilidad del tensioactivo es mayor, actúa como fase continua en la emulsión. Generalmente se considera que la regla de Bancroft es válida, dicha regla muestra que la formación y estabilidad de las emulsiones están estrechamente conectadas con la elección del emulsionante ^[22].

1.3.2.2 Microemulsiones

Las microemulsiones son dispersiones macroscópicamente homogéneas, isotrópicas y termodinámicamente estables de dos fluidos inmiscibles, generalmente agua y aceite, estabilizados con moléculas de surfactante, ya sea solo o mezclado con un cosurfactante. También se les puede considerar como nanodispersiones coloidales de agua en aceite o aceite en agua estabilizadas con un surfactante. Estas dispersiones termodinámicamente estables pueden considerarse como nanoreactores para sintetizar nanomateriales.

En algunos aspectos las microemulsiones pueden considerarse como versiones de emulsiones a pequeña escala, sin embargo existen diferencias significativas entre microemulsiones y emulsiones ordinarias tal como se muestra en la tabla 1.4, en las emulsiones el tamaño de gota promedio crece continuamente con el tiempo de manera que la separación de fases al final ocurre por gravedad, no son estables termodinámicamente y su formación requiere la realización de un trabajo ^[23]. Las gotas de la fase dispersa son generalmente grandes ($> 0.1\mu\text{m}$) por lo cual usualmente poseen una apariencia turbia en lugar de translúcida. Para las microemulsiones, una vez que las condiciones son las correctas, se forman espontáneamente, su formación depende del tipo y estructura del surfactante.

Tabla 1.4 Diferencias entre emulsiones y microemulsiones ^[24]

Emulsión	Microemulsión
Inestable con eventual separación de fases	Termodinámicamente estable
Tamaños de gota de 1 a 10 μm	Agregados de alrededor de 10 nm
Baja curvatura de la interfase agua/aceite	Interfase altamente curva
Se requieren pequeñas cantidades de surfactante para estabilizarlas	Es necesaria una gran cantidad de surfactante para que sean estables
Es necesario un aporte de energía para su formación	Se forman espontáneamente

1.3.3 Clasificación de Winsor

Las microemulsiones consisten de al menos una mezcla ternaria de agua, un surfactante o una mezcla de agentes activos de superficie y aceite. Dependiendo de la proporción de los componentes adecuados y del valor del balance hidrofílico-lipofílico (HLB) del surfactante empleado, la formación de microgotas puede ser como micelas acuosas disueltas en aceite o micelas de aceite disueltas en fase acuosa. En la fase intermedia entre soluciones w/o u o/w pueden existir microemulsiones bicontinuas cuyos dominios de agua y aceite se encuentran interconectados al azar en forma de estructuras parecidas a una esponja. En microemulsiones de una sola fase se conocen diferentes equilibrios de fase, llamados sistemas de Winsor.

Tipo 1: El surfactante tiene preferencia a solubilizarse en agua y se forman microemulsiones de aceite en agua (w/o) y se les conoce como Winsor I. La fase acuosa rica en surfactante coexiste con la fase orgánica donde el surfactante solo está presente como monómeros a baja concentración.

Tipo 2: El surfactante se encuentra principalmente en la fase orgánica y se forman microemulsiones de agua en aceite (w/o) se identifican como Winsor II. La fase orgánica con una considerable cantidad de surfactante coexiste con la fase acuosa pobre en tensoactivo.

Tipo 3: Es un sistema de tres fases donde la fase central con alta concentración de surfactante coexiste con dos fases con poco tensoactivo, una orgánica y la otra acuosa (Winsor III) o microemulsión de fase media.

Tipo 4: Solución micelar de una sóla fase isotrópica que se forma por la adición de suficiente cantidad de anfífilo (tensoactivo y cosurfactante)

Dependiendo del tipo de surfactante y ambiente de muestreo, los tipos I, II, III o IV se forman preferentemente. Las transiciones de fase pueden llevarse a cabo incrementando ya sea la concentración de electrólito (en caso de los surfactantes iónicos) o la temperatura (para los no iónicos) [25]. En la figura 1.5 se representan las cuatro estructuras de Winsor descritas anteriormente.

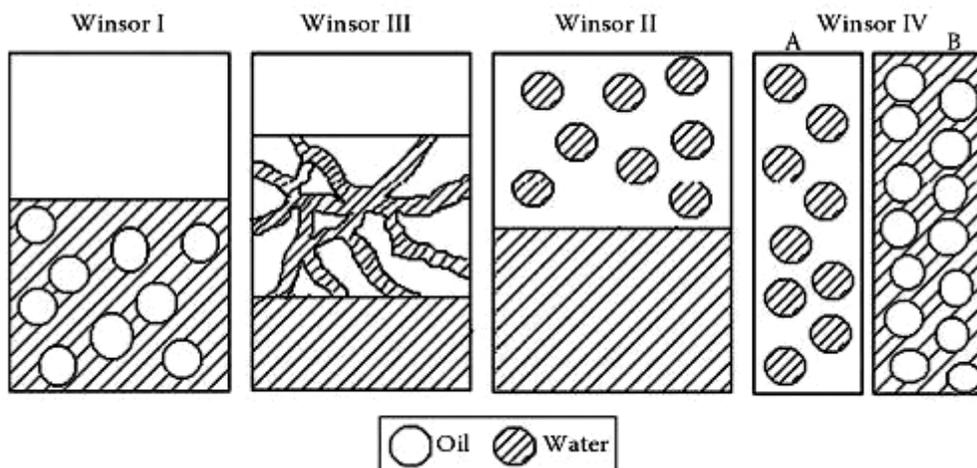


Figura 1.5 Estructuras de Winsor [25]

1.4 NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas poseen propiedades físicas distintas de la materia a nivel molecular o en estado sólido debido a su fracción significativa de átomos de superficie. El estudio de dichas propiedades físicas provee una forma única de aprender como el enlace metal-metal, la morfología y el empaqueo son afectados por los ligandos unidos a los átomos de superficie. Dichos átomos son el medio por el cual las nanopartículas se “comunican” con su entorno. Los experimentos apropiados podrían proporcionar información acerca de aspectos catalíticos complejos, tales como la selectividad de la unión de sustratos a los sitios en vértices, extremos

o caras en una nanopartícula. Estas uniones pueden afectar a las distancias de enlaces entre metales causando una reconstrucción en la superficie, redistribución de la masa o cambio en la forma. En reacciones catalíticas, las nanopartículas depositadas en óxidos metálicos o soportes de carbón de gran área de superficie emulan a los catalizadores heterogéneos comúnmente usados en procesos de craqueo, hidrodesulfuración e hidrogenación. Con respecto al efecto del tamaño de partícula, nanoestructura y composición en la actividad y especificidad, podría obtenerse un progreso científico y tecnológico muy importante.

El campo de la nanociencia comenzó con la formación de coloides metálicos, ahora llamados nanopartículas, por la reducción, nucleación y crecimiento controlado a partir de sales metálicas en solución acuosa. Sin embargo las técnicas de caracterización disponibles eran muy escasas. En el caso de coloides de oro, las primeras investigaciones fueron realizadas por Michael Faraday. Las conclusiones de Faraday de que los colores rojizos de las soluciones de oro coloidal eran originados por la dispersión de partículas muy pequeñas y la estimación de su tamaño de alrededor de 10 nm eran increíbles en su tiempo. La remarcada estabilidad de dichas soluciones era debido a la estabilización de cargas por la adsorción de iones citrato. En los métodos modernos de síntesis la estabilización de la superficie de la partícula usando ligandos apropiados, usualmente llamados surfactantes es un punto clave en el moderno arte de la síntesis de nanopartículas ^[26].

1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas

Los métodos de preparación de nanopartículas se clasifican en dos categorías como se muestra en la figura 1.6, una de ellas supone partir de componentes moleculares sencillos que se ensamblan para dar lugar a estructuras más complejas (bottom up), mientras que la otra se refiere a lo inverso, ya que se parte de entidades macroscópicas que siguiendo los métodos adecuados se reducen en tamaño hasta conseguir estructuras nanométricas (top down).

Entre las ventajas de los métodos físicos (top down) está la capacidad de producir grandes cantidades de nanopartículas, sin embargo tienen la desventaja de la falta de control de tamaño de partícula, de forma que se producen nanopartículas en un amplio rango de tamaño.

La atrición y molienda son típicos ejemplos del método top down para la fabricación de nanopartículas, mientras que la dispersión coloidal ejemplifica el enfoque bottom up en la síntesis de éstas. La litografía puede ser considerada como un enfoque híbrido ya que el crecimiento de películas delgadas se refiere a bottom up pero la remoción del material de una superficie a top down. Ambos enfoques juegan un papel importante en la industria moderna y principalmente en la nanotecnología. Los dos tienen ventajas y desventajas.

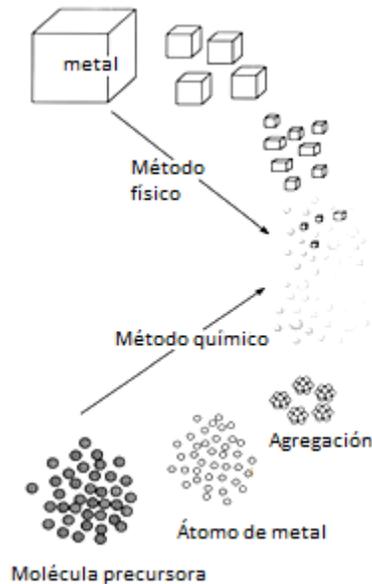


Figura 1.6 Métodos de obtención de nanopartículas [27]

Entre otros, el mayor problema del enfoque top down es la imperfección en la estructura de la superficie. Es bien sabido que las técnicas de top down convencionales, tales como la litografía pueden causar un daño cristalográfico significativo a los patrones procesados y se pueden introducir defectos adicionales aun en la etapa de remoción. Por ejemplo, los nanotubos elaborados por litografía pueden contener un sinnúmero de impurezas y defectos estructurales en la superficie. Tales imperfecciones tienen un impacto en las propiedades físicas y la química de superficie de las nanoestructuras y nanomateriales debido a que la razón de superficie a volumen en los nanomateriales es enorme.

El enfoque bottom up es usualmente enfatizado en la literatura, a pesar de que no es nada nuevo en la síntesis de nanopartículas. La típica síntesis del material construyendo átomo por átomo a gran escala, ha estado en uso por más de un siglo. Algunos ejemplos son la

producción de sal y nitratos en la industria química o el crecimiento de cristales y deposición de películas en la industria electrónica. Distintas rutas de síntesis y enfoques de procesamiento resultan en diferencias apreciables en la composición química, cristalinidad y microestructura del material por razones cinéticas, como consecuencia el material presenta diferentes propiedades físicas.

El método de bottom up proporciona una posibilidad de obtención de nanoestructuras con menor cantidad de defectos y una composición química más homogénea. Esto se debe a que el enfoque bottom up es conducido principalmente por la reducción de energía libre de Gibbs, de manera que los nanomateriales producidos se encuentran en un estado más cercano al equilibrio termodinámico. Por el contrario el método top down introduce estrés interno adicionalmente a los defectos de superficie y contaminación [26].

1.4.1.1 Método de microemulsión

Hoar y Schulman describieron sistemas transparentes que se forman espontáneamente cuando se mezclan agua y aceite con cantidades relativamente grandes de un surfactante iónico combinado con un cosurfactante, por ejemplo, un alcohol de cadena corta. Estos sistemas fueron llamados microemulsiones.

Los surfactantes son moléculas que poseen fracciones hidrofóbicas e hidrofílicas. Los surfactantes típicos para formar micelas en agua son no iónicos como el dodecilsulfato de sodio (SDS) o catiónicos como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), en cambio para formar micelas inversas los tensoactivos comúnmente usados son no iónicos como Triton X-100 e Igepal. o aniónicos como el típicamente empleado, dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) [28].

Las microemulsiones de agua en aceite (W/O) consisten en gotas de agua de tamaño nanométrico dispersas en la fase orgánica como fase continua y estabilizadas por el surfactante que se encuentra en la interfase entre ambas sustancias. La forma más utilizada de sintetizar nanopartículas consiste en preparar dos microemulsiones por separado, cada una con reactantes distintos. Al mezclarlas se lleva a cabo la nucleación en las micelas al saturarse el interior de éstas con los reactantes. Alrededor del punto de nucleación, posteriormente ocurre el crecimiento. Otro método es a partir de una microemulsión, en la cual se solubiliza uno de

los reactantes en las micelas y después se agrega el otro reactivo directamente al sistema. El último método ha mostrado ser eficiente en la producción de nanopartículas metálicas ^[29].

Un estabilizante o emulsificante es una molécula que posee una parte polar y una no polar. En soluciones muy diluidas de agua o aceite, el emulsificante disuelve y existe como monómero, pero cuando su concentración excede un mínimo, la llamada concentración crítica micelar, las moléculas de emulsificante se asocian espontáneamente para formar agregados (micelas). Las micelas son las responsables de procesos tales como una mejor disolución de compuestos orgánicos en agua (emulsión o/w) o de compuestos hidrofílicos en una fase oleosa (emulsión w/o). La formación de micelas w/o o o/w es conducida por fuertes interacciones hidrofóbicas de la parte no polar de la molécula de emulsificante o por interacciones hidrofílicas de la cabeza polar de la molécula ^[30].

Las microemulsiones tienen la característica de ser soluciones transparentes, la transición de una solución opaca a una transparente es espontánea y bien definida. Una tensión interfacial muy baja o incluso de cero, se obtiene durante la redistribución del emulsificante y juega un papel muy importante en la formación espontánea de la microemulsión.

Tan pronto como la interfase se vuelve curva y se forman las gotas, la tensión interfacial se incrementa. La formación de una microemulsión involucra un incremento abrupto del área interfacial. Es bien sabido que la flexibilidad de la película de surfactante, presencia de agentes estabilizantes adicionales y la concentración de los reactantes tiene influencia en el tamaño final de las partículas del producto independientemente del tamaño de las microgotas ^[19].

La formación y estabilidad de las microemulsiones puede describirse por la ciencia de interfases, teorías de solubilidad química o por explicaciones termodinámicas. La última de ellas muestra que una liberación neta de energía libre se obtiene cuando las contribuciones entrópicas favorables de la mezcla de pequeñas gotas en la fase continua y la difusión de surfactante en la capa interfacial son mayores que la contribución desfavorable de la reducción de tensión de superficie, resultando en una dispersión estable termodinámicamente.

1.4.2.2 Diagrama de fases ternario

Las microemulsiones se caracterizan generalmente por diagramas ternarios de fases como el que se muestra en la figura 1.7, cuyos 3 vértices representan los componentes de una microemulsión: agua, surfactante y aceite. Si se usa un cosurfactante se incluye con el surfactante y se trata como un pseudocomponente. El diagrama ilustra que los sistemas de dos fases se forman con altas concentraciones de surfactante.

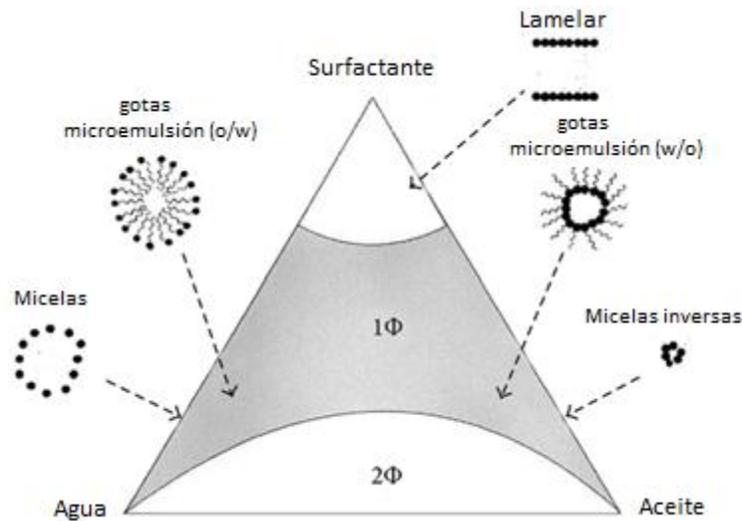


Figura 1.7 Diagrama de fases ternario de una microemulsión ^[31]

Los co-surfactantes son generalmente usados en conjunto con los surfactantes debido a que la mayoría de los surfactantes de una sola cadena son incapaces de reducir la tensión interfacial de agua y aceite para formar una microemulsión.

Los co-surfactantes más comunes son alcoholes de cadena media, los cuales reducen la tensión e incrementan la fluidez de la interfase agua-aceite y por tanto aumentando la entropía del sistema. Además incrementan la motilidad de la región no polar de los surfactantes permitiendo una mayor penetración de las moléculas de aceite y estabilizando el sistema, lo cual facilita la formación de una microemulsión ^[31].

1.4.2.3 Influencia de agentes reductores

El tamaño y distribución de tamaño de los coloides metálicos varía significativamente con los tipos de agentes reductores usados en la síntesis. En general un agente reductor fuerte promueve una velocidad de reacción rápida y favorece la formación de nanopartículas más pequeñas. Un agente reductor débil induce una velocidad de reacción más lenta y por tanto promueve la formación de nanopartículas de mayor tamaño. Sin embargo una reacción lenta puede resultar en una distribución de tamaños amplia o estrecha. Si la reacción lenta lleva a la continua formación de nuevos núcleos o núcleos secundarios se obtendrá una distribución de tamaño más amplia. Por otra parte, si no ocurre mayor nucleación o nucleación secundaria, la reacción de reducción lenta conducirá al crecimiento limitado, debido a que el crecimiento del núcleo estará controlado por la disponibilidad de átomos cerivalentes, como consecuencia se obtendrá una distribución de tamaño más estrecha. Se ha encontrado que los agentes reductores tienen una influencia notable en la morfología de nanopartículas de oro. Las nanopartículas de éste metal de forma esférica fueron obtenidas usando citrato de sodio y peróxido de hidrógeno como agentes reductores, mientras que las preparadas con hidroxilamina presentaron forma cúbica y en las que se usó ácido cítrico como agente reductor mostraron una forma trigonal ^[26].

1.4.2.4 Surfactantes y cosurfactantes

El surfactante más comúnmente usado es el AOT, que es aniónico, sin embargo también son generalmente usados otros surfactantes catiónicos tales como el bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) o no iónicos como Triton X-100. Para algunos sistemas también se usan cosurfactantes (alcoholes de cadenas intermedias tales como n-butanol o n-hexanol). López Quintela y col. y Uskokovic han revisado el efecto del cosurfactante en el tamaño de partícula final. Concluyeron que la adición de un cosurfactante promueve una mayor fluidez de la barrera interfacial, mientras aumenta la velocidad del intercambio intermicelar, pero también propiciando una mayor curvatura de las gotas y por tanto partículas más pequeñas ^[32].

1.4.2.5 Efecto del contenido de agua

El contenido de agua en las microemulsiones se describe por la relación molar de agua a surfactante $W_o = [\text{agua}]/[\text{surfactante}]$, es necesario reconocer sin embargo, que es posible incrementar la cantidad de agua no sólo aumentando la relación w_o , sino también incrementando la cantidad de surfactante con una W_o constante. Las micelas reversas tienen forma esférica y su radio es proporcional a la relación agua/surfactante. Un incremento en la concentración de surfactante con un contenido de agua constante corresponde a la disminución del valor de W_o , lo cual resulta en la reducción del tamaño de gota con un aumento simultáneo de la concentración en la fase continua de la microemulsión inversa. Se considera que para minimizar los tamaños de partícula de la fase dispersa en la microemulsión inicial es necesario utilizar concentraciones muy bajas de sales orgánicas, es decir que se debe emplear una cantidad limitada de precursor (metal). Un valor más alto de W_o tiene un efecto significativo en la dispersión de la microemulsión y determina el tamaño de gota a concentraciones bajas del precursor, a una concentración mayor de la sal la medida de los radios de las micelas varía del valor calculado considerando solo el efecto del parámetro W_o , esto indica un efecto suficiente del contenido de precursor en el tamaño de partícula, de manera que para obtener sistemas de microemulsiones altamente dispersas, se debe limitar el crecimiento de las partículas de la fase dispersa, adicionando el precursor cuidadosamente. Para regular el tamaño de gota en las microemulsiones es necesario tomar en cuenta ambos factores, el valor de W_o y la concentración del precursor en la fase acuosa ^[33].

1.4.2.6 Ventajas y desventajas del método de microemulsión

Las mejores características de la técnica de microemulsión para la preparación de catalizadores son las siguientes ^[34]:

- Las partículas metálicas son reducidas directamente en la microemulsión y pueden usarse como un catalizador en suspensión sin necesidad de un tratamiento térmico.
- Es posible obtener una distribución de tamaño de partícula estrecha.
- Se puede controlar el tamaño de partícula con diferentes parámetros
- Se pueden obtener partículas bi o trimetálicas a temperatura ambiente

- No hay ningún efecto del soporte en la formación de las partículas

Algunos de los retos que aún tiene la tecnología de microemulsión antes de implementarse comercialmente son:

- La cantidad de catalizador que puede ser preparada a partir de cada microemulsión
- Recuperación de la fase líquida.

1.5 ESTADO DEL ARTE

Maity SK y col (2003)^[13] Llevaron a cabo reacciones de HDM, HDS e HDN en siete catalizadores diferentes para observar el efecto de los metales activos y promotores en el hidroprocesamiento de crudo pesado Maya. Se puede asegurar que los catalizadores promovidos por cobalto muestran un mejor desempeño en HDM que los promovidos por níquel, además el molibdeno como metal activo es mejor para la HDM del crudo maya que el tungsteno. En cuanto a la HDS, muestran mayor actividad los catalizadores de molibdeno promovidos por níquel que los promovidos por cobalto. La HDN posee una tendencia similar a la HDS, los catalizadores de NiMo muestran mayor actividad para HDN comparados con otros catalizadores.

Galarraga y col (2010)^[35] Evaluaron las reacciones catalíticas de hidroprocesamiento del bitumen de Athabasca empleando nanocatalizadores de NiWMo en suspensión in situ usando un reactor batch de 100ml a una presión de 3.45 MPa con tiempos de reacción de 3 a 70 h y temperaturas de 320°C a 380°C. Los resultados mostraron que los nanocatalizadores mejoraron la calidad del bitumen incrementando la razón H/C y reduciendo la viscosidad y formación de coque, así como la disminución de la cantidad de azufre. La conversión del bitumen se incrementó con la temperatura y tiempo de reacción.

Rivera Olvera y col (2013)^[36] Estudiaron el desempeño de catalizadores nanoestructurados de NiWMoC sin soporte, en la acuatermolisis catalítica de crudo pesado y la relación entre las fases obtenidas de la aleación mecánica y la reducción de la viscosidad del aceite. Se observó que la reducción de la viscosidad del crudo es directamente proporcional al tiempo de molienda, el catalizador preparado con un tiempo de molienda de 240 h exhibió una alta actividad catalítica, la cual puede ser atribuida a la formación de fases nanoestructuradas

de WMoC, NiC y WC. Sin embargo el níquel promueve el proceso de hidrotratamiento y la presencia de NiC probablemente previno al catalizador de ser envenenado resultando en un incremento de actividad. Los cambios en la viscosidad indicaron que depende del tiempo de molienda debido al aumento en el número de defectos en la fase cristalina, lo cual puede incrementar el número de sitios activos en el catalizador, el tamaño de cristal y la formación de fases carburadas. Los resultados con respecto a la reducción de la viscosidad se reafirman con los cambios en el contenido de resinas y asfaltenos durante la reacción de acuatermolisis analizado por espectroscopía infrarroja (FT-IR).

Scott y col (2014)^[16] Prepararon sulfuros de nanopartículas bimetálicas de NiMoS por precipitación usando microemulsiones de agua en aceite y evaluación de su actividad catalítica en hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) de aceite residual. Las nanopartículas de 100nm mostraron una conversión del 50% en HDS, así como una mayor actividad en HDN comparada con catalizadores de NiMo soportados en alúmina.

Wongwailikhit y col (2011)^[37] Sintetizaron nanopartículas de óxido férrico por el método de microemulsión de agua en aceite usando n-heptano como fase oleosa, agua y dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante. El cloruro de hierro fue usado como materia prima e hidróxido de amonio como agente precipitante. El tamaño de las partículas pudo ser ajustado por el contenido de agua en las mezclas, de forma que al incrementar el contenido de agua, se producía un aumento en el tamaño de partícula, que en promedio fue menor a 100nm.

Zhang y col (2006)^[38] Obtuvieron nanopartículas de plata usando AOT como tensoactivo, agua y dodecano como fase orgánica, así como hidracina como agente reductor. Las micrografías en TEM indican que las nanopartículas son esféricas y el diámetro promedio menor es sólo de 1.6nm. Concluyeron que la protección del AOT en las partículas de plata incrementa con su concentración, además el dodecano como fase continua con baja toxicidad y alta viscosidad es conveniente para la fabricación de nanopartículas más pequeñas y mejora la distribución de tamaño en los coloides de plata. La estabilidad de las partículas coloidales resultó ser excelente para ser preservada por meses sin precipitación, como resultado, las nanopartículas no necesitan ser separadas de la solución de reacción y puede usarse directamente en distintas aplicaciones.

Hashemi y col (2013) ^[39] Llevaron a cabo el craqueo térmico de bitumen de Athabasca en presencia y ausencia de nanocatalizadores trimetálicos preparados in situ a una presión de 3.5 MPa, con un tiempo de residencia de 36 h y temperaturas entre 320 y 340°C. Los nanocatalizadores en su mayoría poseen forma esférica con un diámetro entre 50 y 150 nm y pueden asociarse para formar agregados. Investigaron los efectos de las condiciones de reacción y la presencia de los nanocatalizadores en los productos sólidos y gaseosos de la reacción. Los resultados indicaron que la presencia de los nanocatalizadores promovió las reacciones de hidrogenación y en consecuencia una reducción en la formación de coque. La presencia de los nanocatalizadores en el medio poroso no solo mejoró la calidad del bitumen sino también la del líquido producido y la reducción en el contenido de coque.

Chen y col (2015) ^[40] Sintetizaron nanopartículas cerámicas ultrafinas de Mn-Co-Ni-O por el método de microemulsión en micela reversa, con un sistema de Triton X-100/n-hexanol/ciclohexano. Los resultados por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido transmisión de alta resolución (HR-TEM) muestran que las nanopartículas son altamente cristalinas y tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha y uniforme.

Liu y col (2015) ^[41] Prepararon nanocatalizadores de sulfuros de níquel para hidrocrqueo en fase slurry. Los nanocatalizadores fueron sintetizados por microemulsión en micela reversa, utilizando el sistema surfactante/1-butanol/agua/tolueno, usando como surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y CTAB con el surfactante Tween 80 en presencia de NiCl₂ como la fuente de níquel y (NH₄)₂S como el agente sulfurante. El tipo y contenido de surfactante juega un rol importante en la morfología y tamaño de las nanopartículas. Las reacciones se llevaron a cabo con una presión inicial de hidrógeno de 6 MPa a 425°C por 1 hora. Con base en los bajos rendimientos de gas, residuo atmosférico y coque, los nanocatalizadores mostraron una actividad catalítica mayor que el catalizador convencional de níquel. El rendimiento de coque usando los nanocatalizadores fue de 0.65% en peso y el coque producido se encuentra disperso en los productos líquidos. Al disminuir el tamaño de las nanopartículas también se redujo la cantidad de coque generado.

Gul Hur Y. y col (2014) ^[42] Realizaron el hidrocrqueo de residuo de vacío con un API de 2.3° en aceite ligero usando catalizadores de WS₂ nanoestructurado en dispersión

coloidal. Las reacciones fueron realizadas a una temperatura de 400°C en un reactor batch de 100ml de capacidad con una presión inicial de hidrógeno de 70 bar. Se compararon los catalizadores nanoestructurados de WS₂ de una sola capa y multicapa con catalizadores másicos de WS₂ y MoS₂^[53]. Un factor clave en la reacción de hidrocrqueo usando los catalizadores de bisulfuro de tungsteno es el tamaño de partícula, el cual determina la concentración de partículas por unidad de volumen en la fase orgánica del reactante. Entre los catalizadores de WS₂, el de una capa posee el menor tamaño de partícula y mostró la mayor actividad en las reacciones de hidrocrqueo así como en la remoción de impurezas metálicas tales como níquel y vanadio. El desempeño de dicho catalizador fue levemente mejor que el catalizador comercial MoS₂ en bulk.

Nguyen T.S. y col (2015) ^[43] Utilizaron compuestos de Mo, Ni y V como precursores solubles en aceite, de catalizadores dispersos sulfurados, en la hidroconversión de residuo atmosférico. El uso del residuo atmosférico es con el fin de prevenir la formación de cualquier compuesto proveniente de los sulfuros de Ni o V formado durante la reacción por la conversión de asfaltenos. Se comparó la conversión del residuo entre las reacciones, ya sea usando los metales solos o la mezcla de dos metales. Las reacciones se efectuaron a 450°C con un tiempo de residencia de 1h, presión de 16 MPa y la concentración del catalizador entre 300 y 900 ppm. La mezcla de las sales precursoras de Ni y Mo (octoato de níquel y naftenato de molibdeno) mostraron una mejora en la conversión y el grado de hidrodesulfuración en el residuo atmosférico. Por el contrario la mezcla de precursores de Mo y V (naftenato de molibdeno y acetilacetato de vanadio) presentó una actividad total igual a la suma de las contribuciones de ambos metales. Aún a bajas concentraciones los catalizadores de Ni y Mo generados en el reactor formaron espontáneamente estructuras asociadas, debido a la afinidad entre los correspondientes sulfuros, mientras que en el caso de la combinación de Mo y V, sus fases sulfuradas no mostraron signos de afinidad y por tanto el desempeño catalítico de estos dos metales es aditivo. Con base en las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) puede concluirse que en el caso de los catalizadores de NiMo, las capas de MoS₂ con una longitud promedio de 6 nm, fueron depositadas en la superficie de los cristales de Ni₃S₂ proporcionando un efecto sinérgico.

CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon siete nanocatalizadores por el método de microemulsión de micela inversa (agua en aceite), el sistema elegido consiste en agua/AOT/ tolueno como solución acuosa, surfactante y solvente orgánico respectivamente, sin utilizar ningún cosurfactante. También se hizo uso de borohidruro de sodio como agente reductor y ácido cítrico como agente dispersante. El procedimiento seguido se presenta en la figura 2.1.

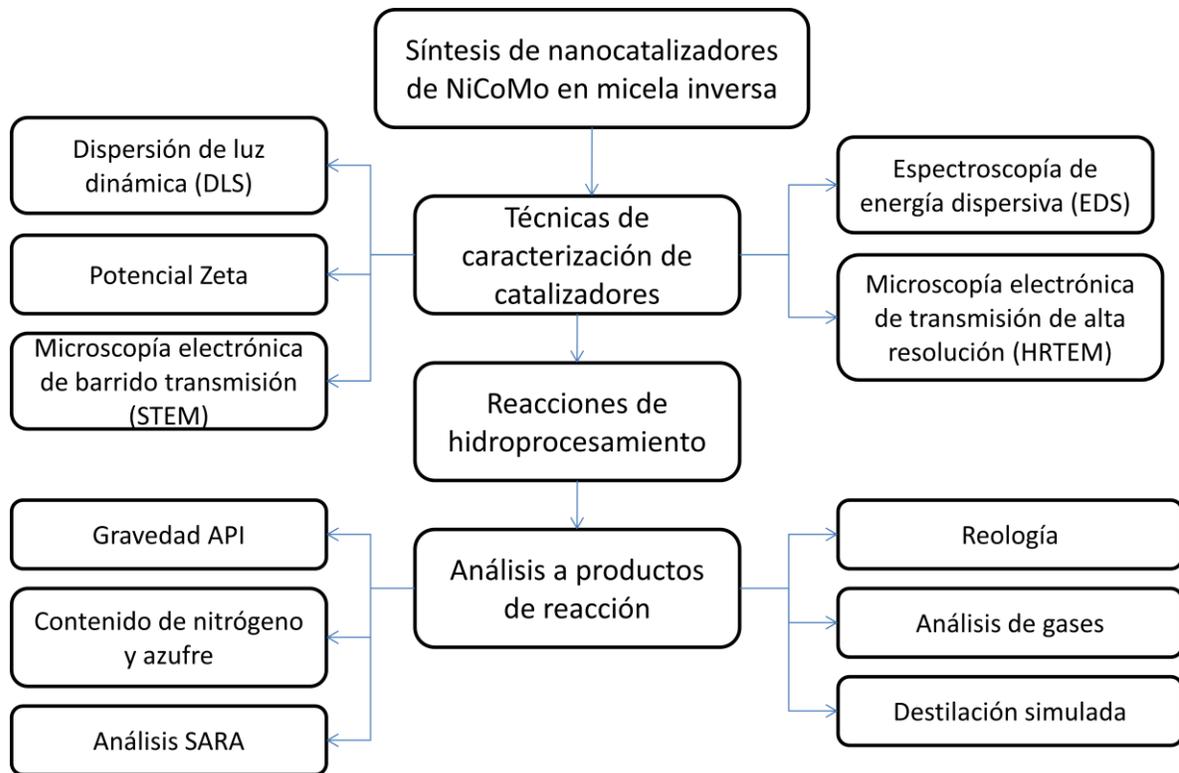


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la metodología

2.1 SÍNTESIS DE NANOCATALIZADORES

Las relaciones molares consideradas para la preparación de los nanocatalizadores se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Relaciones molares de los nanocatalizadores

Catalizador	Moles de Ni	Moles de Co	Moles de Mo
1	1	1	1
2	0.5	1	1
3	1	0.5	1
4	1	1	0.5
5	2	1	1
6	1	2	1
7	1	1	2

2.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis de los nanocatalizadores son los siguientes:

- Agua desionizada
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado:
Fórmula: $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ peso molecular: 1235.86 g/gmol
Pureza: 81-83% base MoO_3 marca: Sigma Aldrich
- Nitrato de níquel hexahidratado:
Fórmula: $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ Peso molecular: 290.79 g/gmol Pureza: 98.5%
Marca: Sigma Aldrich
- Nitrato de cobalto hexahidratado:
Fórmula: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ Peso molecular: 291.03 g/gmol Pureza: > 98%
Marca: Sigma Aldrich
- Ácido cítrico
Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ Peso molecular: 192.1 g/gmol Pureza: > 99 %
Marca: Fermont

- Borohidruro de sodio
Fórmula: NaBH_4 Peso molecular: 37.83 Pureza: > 98 %
Marca: Sigma Aldrich
- Dioctil sulfosuccinato de sodio
Fórmula: $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ Peso molecular: 444.56 g/gmol Pureza: 98%
Marca: Sigma Aldrich
- Tolueno
Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ Peso molecular: 92.14 Pureza: > 99.5 %
Marca: Meyer

2.1.1.1 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 3 grupos carboxilos $-\text{COOH}$ 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 electron 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. Wei y colaboradores (2011) prepararon un catalizador de NiW para hidrotratamiento agregando ácido cítrico para mejorar la dispersión del metal y reducir la interacción metal-soporte.

Los resultados de caracterización mostraron que el ácido cítrico interactuó con la fase activa del catalizador mejorando la dispersión del metal y mostró un mayor desempeño en hidrotratamiento que los catalizadores no modificados con ácido cítrico. Los catalizadores con 5% de ácido cítrico mostraron las conversiones más altas de HDS y HDN, alcanzando 96% y 63% ^[44].

2.1.1.2 Borohidruro de sodio

El borohidruro de sodio es un agente reductor de suma importancia, su uso es muy común en la fabricación de fármacos y otros compuestos. Es uno de los agentes más usados en la reducción de aldehídos, cetonas, halogenuros, cloruros, etc. 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 es por ello que es importante un agente estabilizante para prevenir la aglomeración ^[31].

2.1.1.3 Dioctil sulfosuccinato de sodio

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 compuesto no tóxico que puede ser usado en preparaciones farmacéuticas y alimenticias. 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 ^[45].

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 ^[45].

2.1.1.4 Tolueno

El tolueno, también conocido como metilbenceno, a temperaturas y presiones ordinarias es un líquido incoloro con olor similar a los disolventes de pintura, se caracteriza por ser miscible en la mayoría de los solventes orgánicos no polares, sin embargo es prácticamente inmisible en agua. Se produce químicamente por la ciclodehidrogenación del n-heptano en presencia de catalizadores, aunque también se obtiene como subproducto en el proceso de formación de etileno y propeno. Tiene un punto de ebullición de 111°C, su punto de fusión es de -95°C y su densidad es de 0.87 g/l.

Entre sus aplicaciones se encuentran, la producción de benceno, como disolvente en pinturas, revestimientos, fragancias sintéticas, adhesivos, gomas, tintas, agentes de limpieza, nylon y poliuretanos, en productos farmacéuticos, colorantes, anticongelantes, cosméticos, lacas, como aditivo de la gasolina para mejorar los índices de octano y en la síntesis de productos químicos orgánicos.

2.1.2 Procedimiento de síntesis

La síntesis de los nanocatalizadores se realizó por el método de microemulsión en micela inversa partiendo de heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y nitrato de cobalto hexahidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, en las proporciones de acuerdo a la tabla 2.1 para cada metal. Se adicionan ácido cítrico como estabilizante y borohidruro de sodio como agente reductor.

La preparación de los nanocatalizadores por este método se lleva a cabo con la incorporación de la solución acuosa con las sales disueltas de cada uno de los metales [A] en la solución [B] compuesta por dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) como tensoactivo aniónico, decahidronaftaleno como solvente orgánico y borohidruro de sodio como agente reductor, con el fin de obtener una microemulsión de agua en aceite.

En el método de microemulsión inversa es importante definir la proporción correcta de cada componente del sistema. Para definir la cantidad de agua, surfactante y solvente orgánico en porcentaje en peso más adecuada, se prepararon seis microemulsiones con proporciones distintas de cada uno de ellos, la composición de los sistemas se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Proporciones de microemulsiones iniciales

Sistema de microemulsión	Agua (% en peso)	Surfactante (% en peso)	Solvente orgánico (% en peso)
A	20	10	70
B	15	25	60
C	15	10	75
D	10	20	70
E	10	15	75
F	10	5	85

Con base en los resultados obtenidos en dispersión de luz dinámica, que se muestran posteriormente en la figura 3.1, se optó por sintetizar los siete nanocatalizadores de la tabla 2.1 con la proporción de la microemulsión E de la tabla 2.2 10 por ciento en peso de agua, 15 por ciento en peso de surfactante (AOT) y 70 por ciento en peso de solvente orgánico (Tolueno).

Fueron preparados 50 ml de soluciones de cada sal, nitrato de níquel a 2M, nitrato de cobalto a 2M y heptamolibdato de amonio a 0.5M. Para sintetizar el primer catalizador se tomaron 2.3 ml de nitrato de níquel, la misma cantidad de nitrato de cobalto y 1.3 ml de heptamolibdato de amonio en solución; se colocaron en un matraz de 125 ml conteniendo 2.7 ml de agua ultrapura en el siguiente orden, al principio heptamolibdato de amonio con agitación magnética por 30 min, después nitrato de níquel con 10 min de agitación y nitrato de cobalto con 10 min de agitación. Posteriormente se agregan 0.9 g de ácido cítrico y se mantiene la agitación por 40 min. Después se adiciona por goteo 1.4 ml de solución de borohidruro de sodio al 10 molar, manteniendo la agitación por 30 min.

Posterior a la reducción con NaBH_4 la solución acuosa obtenida se adiciona por goteo a la solución orgánica. Esta última consiste en la mezcla de 86 ml de tolueno y 15 g de AOT con agitación por 30 min a una temperatura de 70°C . Una vez agregada la solución acuosa a la orgánica continúa agitándose a 70°C por 2 horas.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.2.1 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La dispersión de luz dinámica es una técnica fisicoquímica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros. Otras técnicas requieren del secado de la muestra, sin embargo el secado de ésta o colocarla en una superficie puede causar cambios en el sistema y podría no reflejar la naturaleza de las especies en la dispersión líquida.

La técnica de DLS mide el movimiento browniano y relaciona éste con el tamaño de las partículas. El movimiento browniano es el movimiento al azar de partículas debido al bombardeo de las moléculas del solvente que las rodea. Normalmente el DLS es aplicado a la medición de partículas suspendidas en un líquido. Entre mayor sea el tamaño de una partícula, el movimiento browniano será más lento ^[46].

La luz láser al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada. Como consecuencia del movimiento browniano las posiciones relativas de las partículas varían entre sí, lo cual también provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión.

2.2.2 Potencial Zeta

El potencial zeta es un parámetro empleado frecuentemente en la química coloidal. Este nos indica el potencial necesario para penetrar la capa iónica que se encuentra alrededor

de una partícula con el fin de desestabilizarla. El potencial zeta es considerado una potencia electrostática que hay entre las capas que se encuentran situadas en torno a la partícula.

En el modelo de doble capa, el coloide negativo de la solución tiene cierta atracción, lo cual provoca inicialmente que algunos iones positivos se dispongan conformando una capa rígida, ésta capa se sitúa rodeando la superficie del coloide. Dicha capa rígida es lo que se conoce como capa de Stern. Hay iones positivos que se encuentran atraídos por el coloide negativo, pero que a su vez son rechazados por la capa de Stern, al mismo tiempo que otros iones de la misma carga intentan acercarse al coloide, lo cual crea un cierto equilibrio dinámico, este equilibrio existe como resultado de la formación de una capa, conocida como difusa, de contraiones.

Debido a que en un coloide no es posible medir la carga superficial ni el potencial, se utiliza el potencial zeta, el cual se refiere al punto donde se unen las dos capas, la difusa y la de Stern. De esta manera se pueden evaluar los cambios que ocurren en el potencial de superficie y conocer las fuerzas de repulsión en el coloide.

Los análisis de dispersión de luz dinámica y potencial zeta se efectuaron en un equipo Zeta Sizer nano S, marca Malvern Instruments que se muestra en la figura 3.1. No se le hizo ningún tratamiento a la muestra como centrifugación o sonicación, se tomaron 3 ml de la microemulsión para realizar la medición directamente en la celda del equipo.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización superficial de los materiales proporcionando información morfológica de éstos. Permite un conocimiento detallado de la naturaleza física y composición química de las superficies de sólidos a escala submicrométrica, mostrando imágenes de alta resolución de los materiales analizados. En el microscopio electrónico de barrido transmisión (STEM) las imágenes se forman con los electrones transmitidos, los electrones no dispersados y los dispersados mostrando campo claro (BF) y campo oscuro (DF) respectivamente. La resolución obtenida en las imágenes de campo claro en un STEM no es tan buena como la de un TEM de alta resolución. Sin embargo un STEM equipado con un detector de electrones anular puede coleccionar de manera eficiente todos los electrones dispersados por la muestra, ya sea agregados

pequeños o átomos de un solo metal de alta carga nuclear Z en soportes muy delgados pueden ser detectados en imágenes de campo oscuro. También el análisis de EDS puede usarse para detectar partículas metálicas muy pequeñas para mostrarse en la imagen, siendo la sensibilidad de unas cuantas decenas de átomos ^[47].

La preparación de la muestra es relativamente sencilla, se requiere que sea sólida y conductora, en caso de que no lo sea debe recubrirse con una capa delgada de metal, como el oro para darle propiedades conductoras. Para las microemulsiones se realizaron lavados con tolueno con el fin de eliminar el exceso de surfactante, por medio de centrifugación a 4000 rpm se precipitaron las nanopartículas y se efectuaron los lavados. Posteriormente fueron introducidas en el ultrasonido por 10 min a 8 pulsaciones por minuto. Finalmente una gota de la muestra se depositó en la rejilla y se dejó secar.

2.2.4 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. Cuando un electrón de la capa interna transita a un nivel de energía alto, el lugar vacante en la capa interna es llenado por un electrón en un nivel de energía alto resultando en la emisión de rayos X característicos con energía entre esos dos niveles. Debido a que los rayos X característicos tienen energía específica correspondiente a cada elemento, el elemento puede ser identificado por la energía del pico y el contenido del elemento en el material puede analizarse por la intensidad integrada de este.

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 ^[48]. El análisis cualitativo y cuantitativo de las

nanopartículas en las muestras se realizó con un EDX marca Oxford modelo Inca 20 mm² con un detector de semiconductor de deriva de silicio (SDD) de 20 mm² de área.

2.4.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Un microscopio electrónico de transmisión es una herramienta analítica que permite la visualización y análisis de especímenes del microespacio al nanoespacio. La técnica revela niveles de detalle y complejidad inaccesibles para la microscopía óptica debido a que usa un haz de electrones de alta energía. Esto permite un análisis micro estructural detallado a través de proyección de imagen de alta resolución y magnificación. También proporciona información acerca de las estructuras cristalinas, orientación del espécimen y composición química de fases a través del patrón de difracción y análisis de rayos X.

La microscopía electrónica de transmisión es utilizada para producir imágenes de la muestra por medio de la iluminación de ésta por electrones con un alto vacío y detectando los electrones que son transmitidos a través de la muestra. Usando un TEM es posible observar las columnas de átomos presentes en muestras cristalinas. El haz de electrones es transmitido en algunas partes de la muestra, en otras es difractado. Los electrones son colectados debajo de la muestra en una pantalla fluorescente o a través de una cámara. En las regiones en que los electrones no pudieron pasar a través de la muestra, la imagen es oscura, por el contrario se observa más clara cuando los electrones no son dispersados y se aprecia una escala de grises entre estos dos extremos dependiendo de la interacción de los electrones con la muestra y si son dispersados por esta ^[47].

El análisis de contraste zeta se llevó a cabo en el equipo JEOL JEM 2200FS, así como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), para la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se utilizó el microscopio marca JEOL modelo 7600F. Para obtener las micrografías de barrido en modo transmisión se hizo uso de ambos equipos.

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un sistema de 3 reactores de mezcla completa con capacidad de 100 ml, uno de ellos sin agitación, con un flujo continuo de hidrógeno de 4 litros por hora. En cada uno de los reactores se cargaron 65 g de crudo del campo Aguacate del pozo 72 y 8 ml de catalizador en microemulsión. El reactor fue purgado con nitrógeno para remover el aire y presurizado a $100 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ con hidrógeno seguido por un calentamiento a 350°C con una rampa de temperatura de 50°C por hora. Cuando la temperatura y la presión alcanzaron un estado estable, comenzó la reacción con una agitación de 1000 rpm. La reacción continuó por 4 horas, cada 2 horas fueron tomadas muestras de gases para análisis por cromatografía. Los catalizadores probados en reacción son: NiCoMo 1:1:1, NiCoMo 2:1:1, NiCoMo 1:1:0.5 y NiCoMo 1:1:2. La evaluación catalítica fue realizada en el Instituto Mexicano del Petroleo, dentro de las instalaciones de plantas piloto.

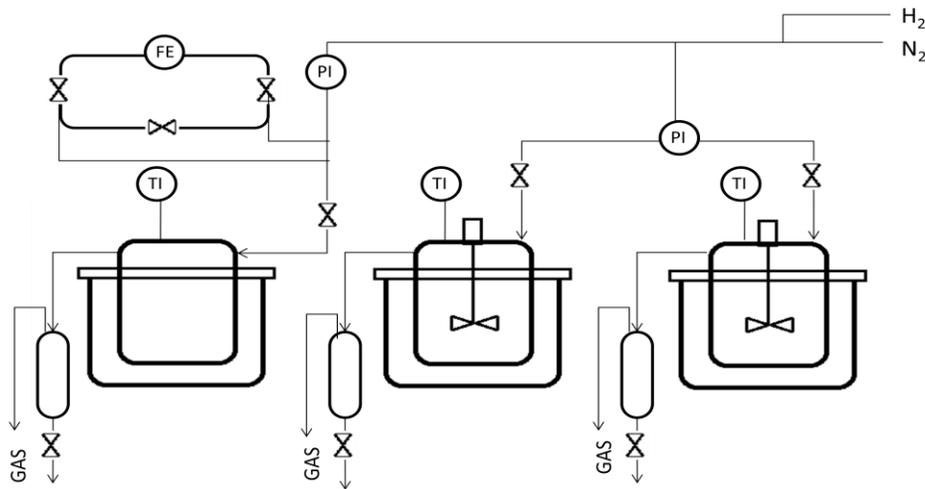


Figura 2.3: Diagrama del sistema de reacción

El sistema de reacción mostrado en la figura 2.3 está compuesto por 3 reactores, el primero de ellos sin agitador y los otros dos con este aditamento. Cada reactor cuenta con dos termopares, uno en la parte interna y otro en la pared (se controla la temperatura en la pared del reactor por la chaqueta de calentamiento y se observa el cambio en la temperatura interna). El sistema cuenta con dos medidores de presión, uno para la línea de gas que va hacia el reactor 1 y otro para los reactores 2 y 3. En la línea de gas del reactor 1, se tiene un bypass con un medidor de flujo de hidrógeno antes de que este sea introducido en el reactor. Los

productos ligeros de la reacción se colectan en un cilindro donde son condensados y posteriormente la corriente de gas llega a un recipiente con agua.

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN

2.4.1 Gravedad API

La gravedad °API por sus siglas en inglés American Petroleum Institute es una medida de densidad que denota la relación correspondiente de peso específico y de fluidez de los crudos con respecto al agua. Se calcula con la fórmula $API = (141.5/GE) - 131.5$, siendo GE la gravedad específica. La determinación de ésta magnitud se realiza utilizando un hidrómetro.

De acuerdo a este valor puede clasificarse el crudo como ligero si su valor es mayor a 31.1, como mediano si está entre 22.3 y 31.1, pesado si su valor se encuentra entre 10 y 22.3 y extrapesado si es menor a 10 ^[2].

La determinación de los grados API de las muestras de reacción se realizó de acuerdo al método ASTM D287. Este procedimiento de prueba basa su medición en un hidrómetro de vidrio graduado en grados API de acuerdo a las especificaciones IP para hidrómetros para petróleo. Las mediciones fueron determinadas a 60°F (15.56°C), los valores de gravedad son medidos observando el hidrómetro flotando libremente y notando la graduación más cercana a la intersección aparente del plano horizontal del líquido con la escala vertical del hidrómetro una vez que se haya alcanzado un equilibrio en la temperatura.

2.4.2 Viscosidad

Es una propiedad física que se determina por la medida del tiempo de paso del crudo por un tubo capilar de longitud dada, a una temperatura determinada; ésta es la viscosidad cinemática, que se expresa en mm²/s.

Un reómetro nos permite medir la viscosidad a diferentes velocidades de cizalla, mientras que el viscosímetro solo puede medir la viscosidad a una velocidad de corte fija. Al trabajar con diferentes velocidades de corte se genera un reograma, el cual proporciona información para el análisis del comportamiento de un fluido no newtoniano.

Los viscosímetros rotacionales constan básicamente de dos partes separadas por un fluido a estudiar, esas partes pueden ser dos cilindros, dos superficies paralelas, una superficie y un cono, etc. El movimiento de una de las partes provoca la aparición de un gradiente de velocidades a lo largo del fluido ^[49]. Dentro de los reómetros rotacionales se encuentra el de placas paralelas, en este equipo el fluido se encuentra entre dos placas, donde la superior gira mientras la inferior permanece inmóvil. Los elementos del fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad superior a los que están próximos a la placa fija. De esta forma, la cizalla se produce desde la placa de abajo hacia la de arriba.

Los análisis reológicos se llevaron a cabo en un reómetro marca Haake Mars de Thermo Scientific, con una geometría de discos paralelos, se efectuaron 100 mediciones por muestra a 3 temperaturas distintas: 60, 80 y 100°C, con velocidades de corte entre 0 y 200 s⁻¹.

2.4.3 Análisis de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA)

El análisis SARA (Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos) fracciona el aceite hidrocarburo en condiciones de tanque en agregados químicos como son los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, sobre la base de los elementos fundamentales; Carbono (C), Hidrógeno (H), Oxígeno (O), Nitrógeno (N) y Azufre (S), expresados como fracción masa o porcentaje en peso (WT %), por solubilidad y polaridad.

El método utilizado para realizar este análisis es el ASTM D4124, la muestra conteniendo las 4 fracciones es en principio separada en asfaltenos insolubles en n-heptano y en petrolenos solubles en n-heptano. Los petrolenos son después adsorbidos en alumina F20 previamente calcinada a 400 °C por 16 h y posteriormente se separan en las fracciones de saturados, aromáticos y resinas por medio de la elución con solventes en una columna cromatográfica de vidrio. Las fracciones eluidas se recuperan por la remoción del solvente antes de pesarse ^[50]. El procedimiento utilizado se describe en anexos.

2.4.4 Destilación simulada (SIM DIST)

La destilación es el proceso de separación más usado en la industria del petróleo. Actualmente el método más común para determinar la curva de punto de ebullición es una destilación física con 15 platos teóricos con una relación de reflujo de 5:1. Algunos

inconvenientes de este método son los análisis con un consumo excesivo de tiempo y el alto nivel de intervención del operador. En contraste la destilación simulada por cromatografía de gases es una técnica en la cual se simula una destilación, es decir, es un término en el que se designan los resultados obtenidos por cromatografía de gases equivalentes a aquellos calculados por las curvas TBP de la destilación física. Este método reduce drásticamente el tiempo de análisis ya que es un proceso automatizado, además incrementa la exactitud y precisión de los resultados. SIMDIS posee muchas ventajas con respecto a la destilación física, no sólo por la simplicidad de la técnica y el manejo de las muestras en cantidades pequeñas, sino también por un mínimo de contaminación de las muestras y accidentes en el laboratorio ^[51]. Esta técnica fue efectuada en base al método ASTM D7169 en un cromatógrafo Agilent Technologies 7890 A GC System.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

3.1.1 Determinación de tamaño de partícula

La figura 3.1 corresponde a las microemulsiones sintetizadas de NiCoMo 1:1:1 con diferentes proporciones de agua, surfactante y solvente orgánico, las cuales se presentan en la tabla 2.2. Estas presentan un tamaño de partícula menor a 10 nm en general, excepto por F. Las microemulsiones B y D son las que contienen el mayor porcentaje de surfactante y también muestran la menor cantidad de partículas mayores a 10 nm, el contenido más alto de agua corresponde a la microemulsión A (20%), seguida por B y C (15%), A presenta un número significativo de partículas por encima de 10 nm mientras que B y C tienen el mismo porcentaje de agua, sin embargo C contiene menos surfactante y partículas más grandes. F presenta una distribución de tamaño similar a A, su característica es de contener un porcentaje mínimo de surfactante y E es la única microemulsión cuya gráfica se compone de un solo pico con la totalidad de las nanopartículas por debajo de 10 nm.

Se observa que al aumentar el contenido de surfactante en la microemulsión, se obtienen tamaños de partícula menores, esto es debido a que el surfactante actúa como un agente de impedimento estérico al inhibir la aglomeración de las nanopartículas formadas, por el contrario, a medida que el porcentaje de agua se incrementa, las partículas son de mayor tamaño, ya que la parte interna de las micelas está compuesta de agua y se generan micelas más grandes ^[24]. Es probable que las partículas metálicas que se encuentran en el interior de las micelas tienen como límite de crecimiento, el tamaño de la gota formada.

La figura 3.2 muestra los resultados de las microemulsiones preparadas y que fueron sintetizadas con diferentes relaciones molares de los metales NiCoMo conforme a la síntesis E y de acuerdo a la tabla 2.1. Se aprecia que todas presentan tamaños de partícula alrededor de 10 nm, los picos más anchos y de menor intensidad corresponden a las síntesis 1 (NiCoMo 1:1:1) y 7 (NiCoMo 1:1:2), seguidos por la síntesis 2 (NiCoMo 0.5:1:1), con una intensidad por debajo del 14%. La microemulsión 3 (1:0.5:1) muestra una intensidad de 15%, mientras que las síntesis 4 (NiCoMo 1:1:0.5), 5 (NiCoMo 2:1:1) y 6 (NiCoMo 1:2:1) presentan intensidades de aproximadamente 16% con los picos más estrechos.

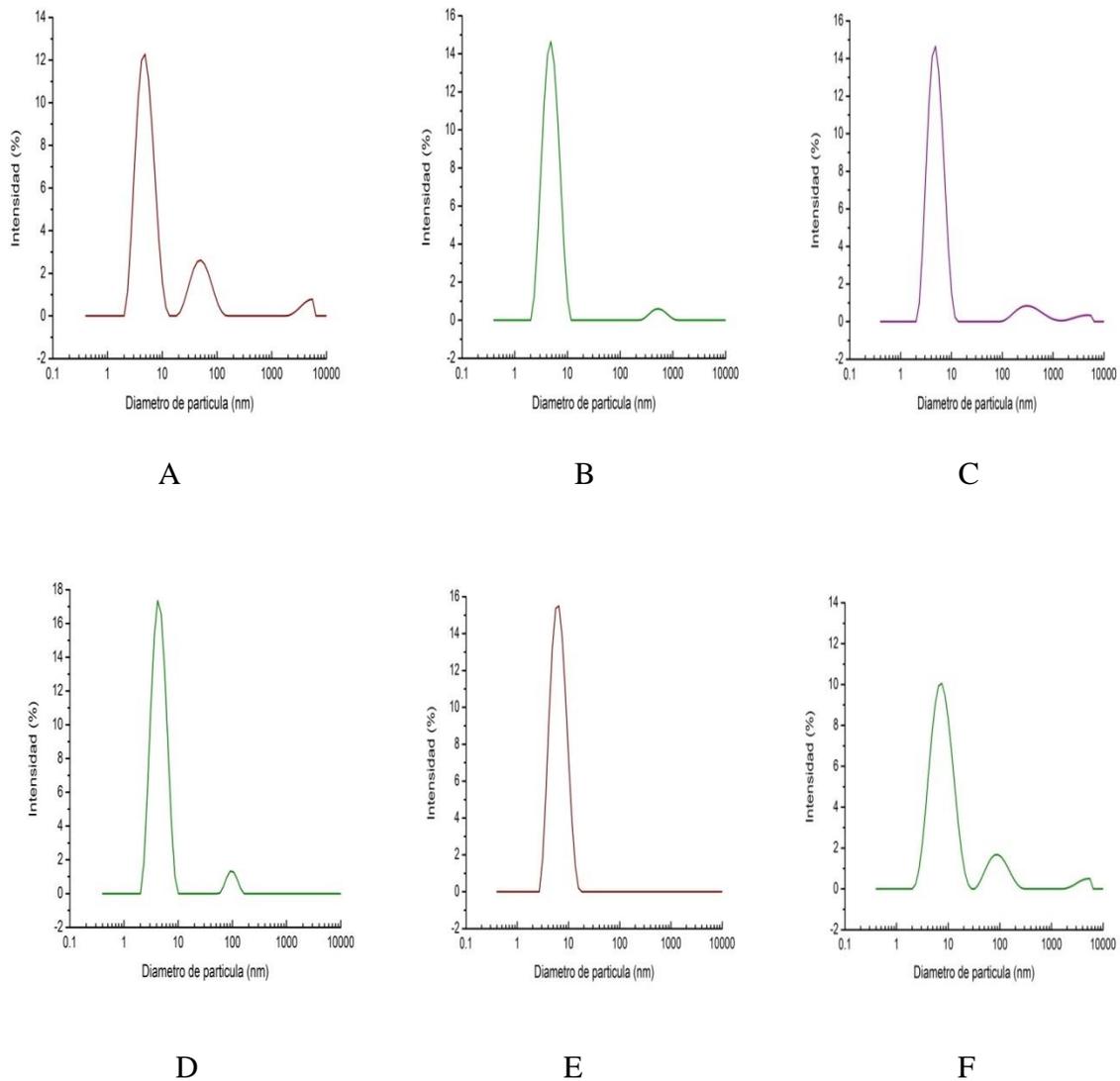


Figura 3.1 Mediciones de DLS de microemulsiones NiCoMo 1:1:1

Las microemulsiones con mayor proporción de níquel o cobalto, así como la de menor concentración de molibdeno presentan las distribuciones de tamaño más estrechas, en cambio cuando se incrementa el contenido de Mo, se obtienen partículas más grandes; también al disminuir la proporción de Ni o Co, pero en menor medida. Para efectuar esta medición las muestras no recibieron ningún tratamiento como sonicación o centrifugación por lo que la formación de aglomerados o partículas de mayor tamaño pueden ser detectados por el equipo. Lo anterior ayuda a su aplicación directa en un ambiente de trabajo adverso.

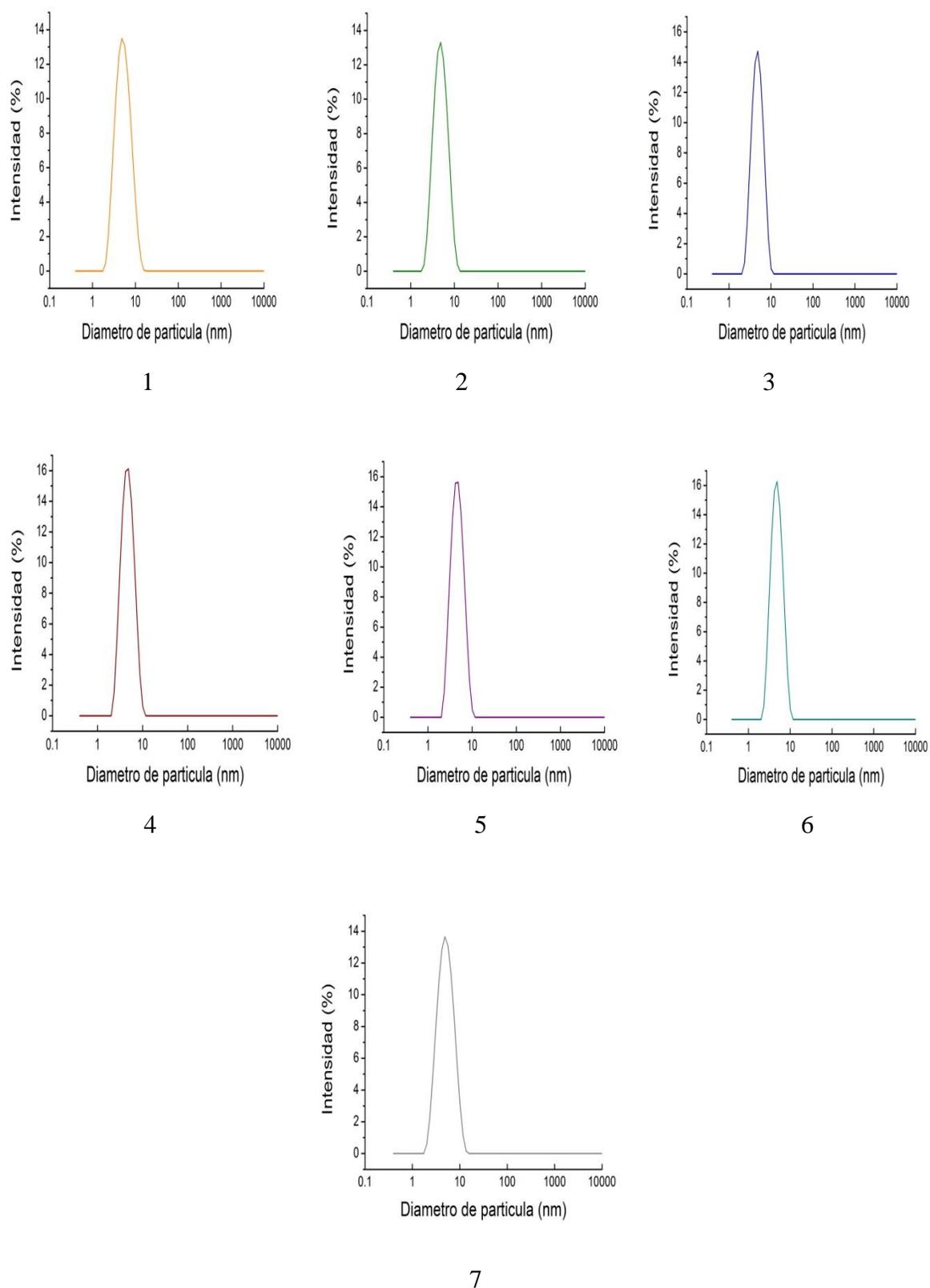


Figura 3.2 Mediciones de DLS de nanocatalizadores

3.1.1.1 Potencial Zeta

En la tabla 3.1 se presentan los valores de potencial zeta de las microemulsiones, no se le hizo ningún tratamiento a la muestra para efectuar esta medición.

Tabla 3.1: Valores de potencial Z de catalizadores

	Catalizador	Potencial Z (mV)
1	NiCoMo 1:1:1	20.4
2	NiCoMo 0.5:1:1	21.4
3	NiCoMo 1:0.5:1	20.0
4	NiCoMo 1:1:0.5	33.0
5	NiCoMo 2:1:1	25.3
6	NiCoMo 1:2:1	26.1
7	NiCoMo 1:1:2	24.2

El potencial zeta no es un parámetro determinante en la estabilidad coloidal, ya que existen otros factores para definirla, sin embargo esta magnitud puede ser un indicador de la estabilidad potencial en un sistema coloidal. Si las partículas en una suspensión tienen un valor de potencial zeta muy positivo o muy negativo, es decir, alejado de cero, éstas tenderán a repelerse entre ellas y habrá una menor posibilidad de coalescencia. Sin embargo si tienen bajos valores de esta medición hay mayor probabilidad de unión y floculación. En este caso se observa que los primeros tres catalizadores NiCoMo 1:1:1, NiCoMo 0.5:1:1 y NiCoMo 1:0.5:1 son los más inestables a diferencia del resto NiCoMo 1:1:0.5, NiCoMo 2:1:1, NiCoMo 1:2:1 y NiCoMo 1:1:2 que presentan mayor repulsión entre partículas.

La microemulsión más estable es la que tiene molibdeno en menor proporción, seguida por las que contienen mayor cantidad de cobalto y níquel. Entre las soluciones con los valores de potencial zeta más altos, la que tiene molibdeno en mayor proporción es la que muestra menor estabilidad. De acuerdo a Patel (2013), la división general entre suspensiones estables e inestables es de +30 mV o -30 mV, las partículas con potenciales mayores a +30 mV o menores a -30mV se consideran muy estables. Para las microemulsiones un valor de +25 mV o -25 mV denota estabilidad ^[52]. Cuando la magnitud del potencial zeta es pequeño (<10 mV) las fuerzas de repulsión entre las partículas son débiles y estas tienden a aglomerarse, en cambio cuando el valor es más alto (>30mV) los coloides permanecen dispersos (Ihnfeldt

2008) ^[53]. Todas las microemulsiones se encuentran entre estos valores y la correspondiente a NiCoMo 1:1:0.5 muestra la mayor estabilidad.

3.1.2 Determinación de tamaño y morfología de partícula por medio de microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM)

Las figuras 3.3 a 3.9 corresponden a los nanocatalizadores sintetizados, las muestras de los catalizadores NiCoMo 1:1:1 y NiCoMo 1:1:2 se tomaron en un microscopio marca JEOL JEM 2200FS y el resto, NiCoMo 0.5:1:1, NiCoMo 1:0.5:1, NiCoMo 1:1:0.5, NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:2:1 fueron obtenidas por un microscopio marca JEOL modelo 7600F.

La figura 3.3 correspondiente a NiCoMo 1:1:1 presenta nanopartículas dispersas con una distribución de tamaño que va de los 10 a los 100 nm, aproximadamente el 75% de las nanopartículas observadas son menores de 30 nm, la mayoría (45%) mide entre 10 y 20 nm. Las partículas mayores a 50 nm representan menos del 10%, en general se observan partículas de forma esférica aunque también hay algunas de forma cuasi esférica. No se observa aglomeración.

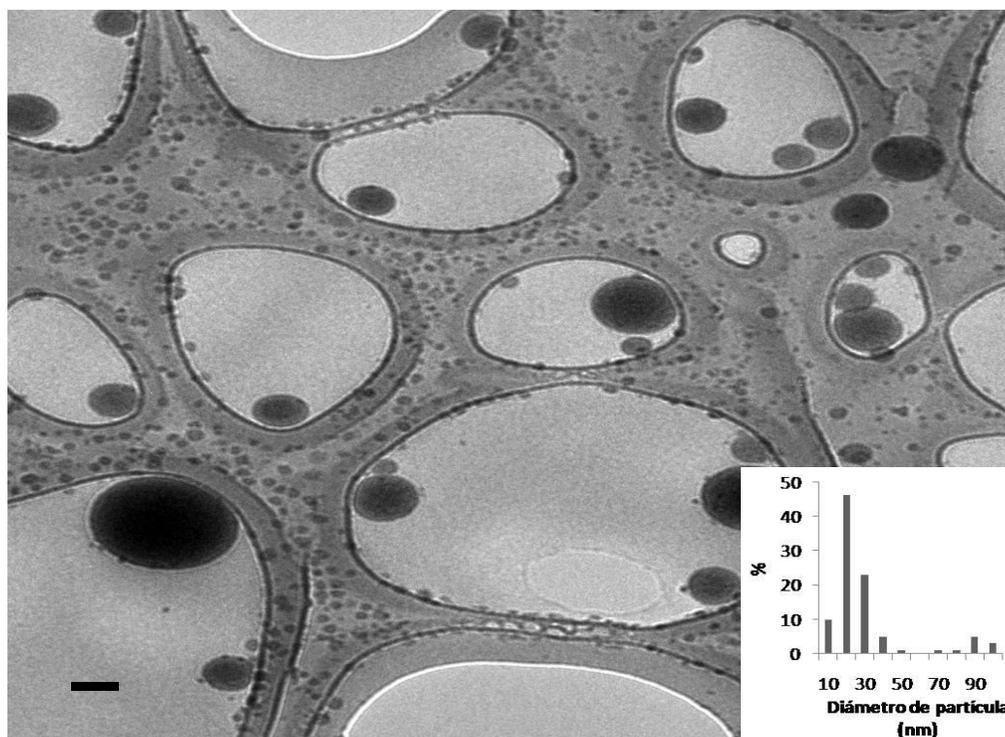


Figura 3.3 Fotomicrografía del nanocatalizador NiCoMo 1:1:1

En la figura 3.4 (NiCoMo 0.5:1:1) se muestran nanopartículas esféricas con una estrecha distribución de tamaño. El 75% de las nanopartículas observadas están por debajo de los 30 nm, la mayoría de estas (60%) miden entre 20 y 30 nm. Se observa aglomeración en algunas zonas de la micrografía, sin embargo en la mayor parte de esta, las nanopartículas se encuentran dispersas.

La micrografía correspondiente a NiCoMo 1:0.5:1 (figura 3.5) presenta nanopartículas con morfología esférica, aproximadamente 96% de las nanopartículas observadas son menores a 40 nm y poco menos de la mitad de estas se encuentran entre los 20 y 30 nm, se observa aglomeración, aunque también se aprecian partículas dispersas.

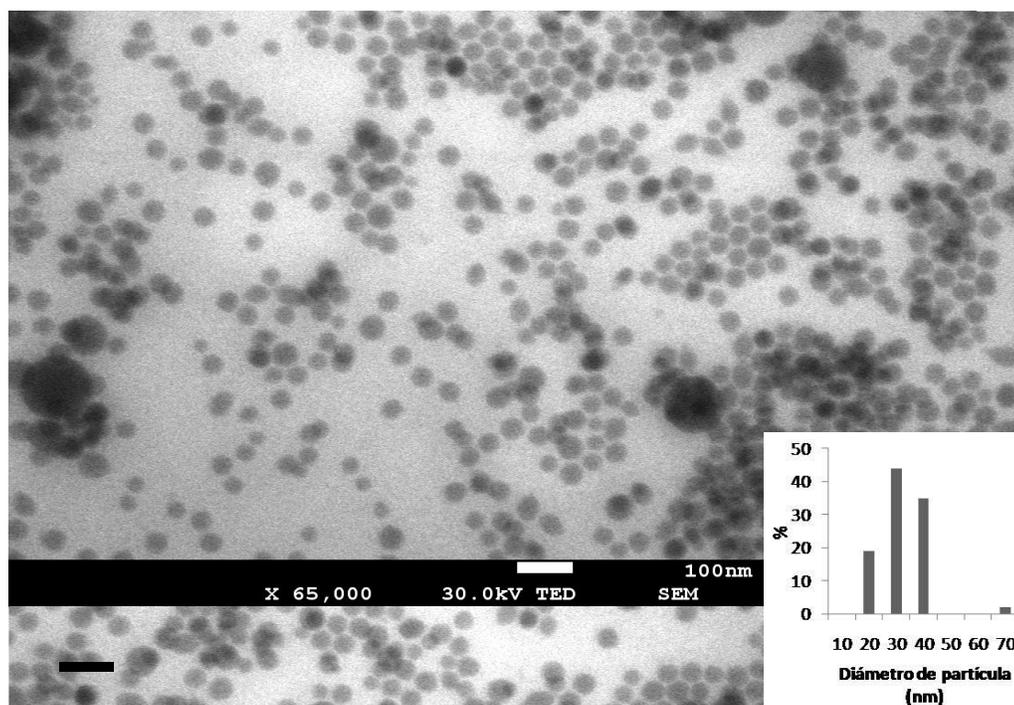


Figura 3.4 Fotomicrografía del nanocatalizador NiCoMo 0.5:1:1

La imagen de microscopía de NiCoMo 1:1:0.5 (Figura 3.6) muestra nanopartículas de forma esférica menores a 60 nm en su mayoría, casi un 70% de estas mide menos de 10 nm, observándose también una pequeña cantidad de partículas por encima de los 100 nm, se encuentran dispersas a lo largo de la rejilla y se aprecian pocas áreas de aglomeración.

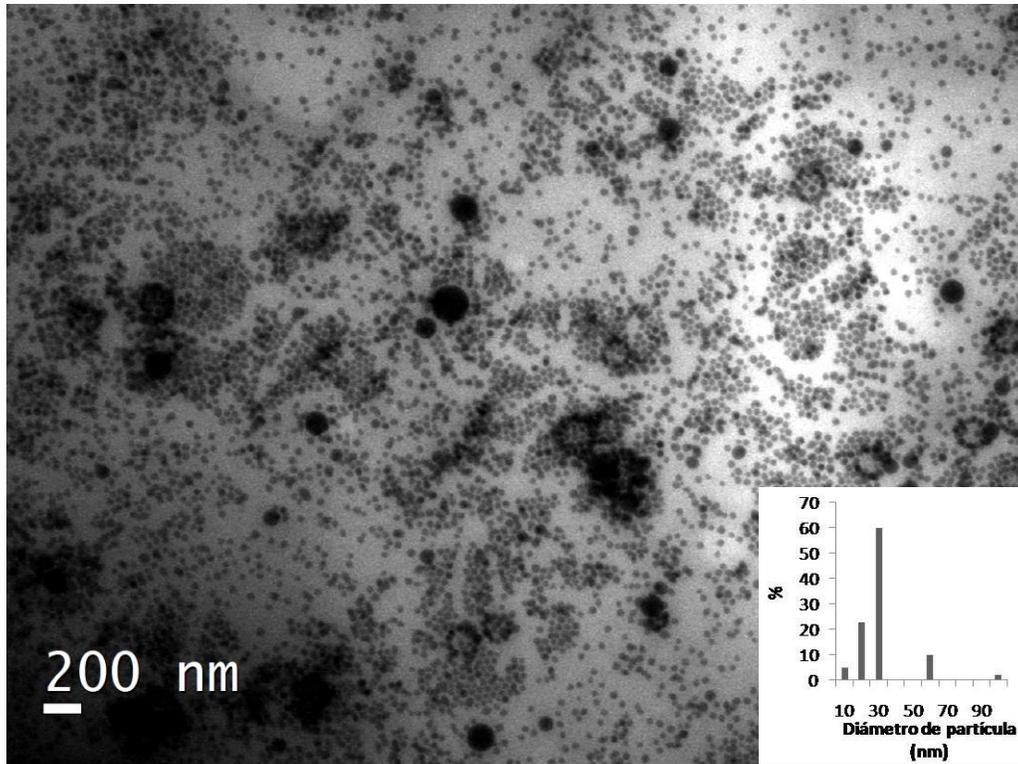


Figura 3.5 Fotomicrografía del nanocatalizador NiCoMo 1:0.5:1

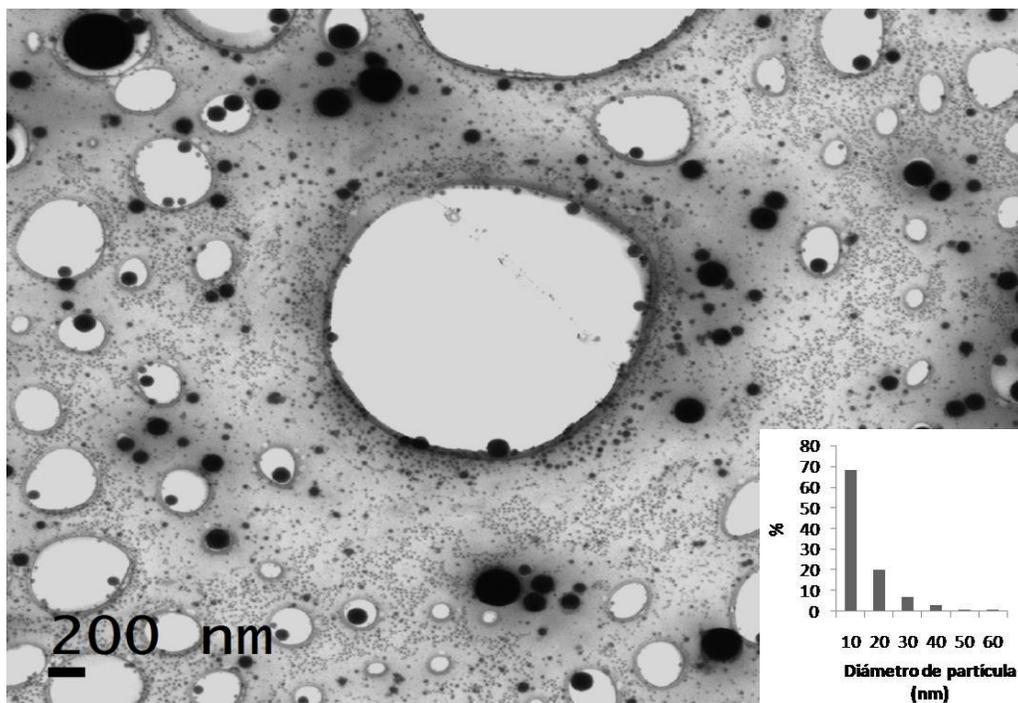


Figura 3.6 Fotomicrografía del nanocatalizador NiCoMo 1:1:0.5

En la figura 3.7 referente al catalizador NiCoMo 2:1:1 se observan nanopartículas en su totalidad menores a 30 nm, su morfología es esférica y se encuentran distribuidas en toda la rejilla, no se aprecia aglomeración ni impurezas, la mayoría de las nanopartículas mide entre 15 y 20 nm.

En la figura 3.8 (NiCoMo 1:2:1) se pueden observar nanopartículas de distintos tamaños, en su mayoría menores a 60 nm, un poco menos de la mitad de estas es menor a 10 nm, presentan una morfología esférica con algunas de forma irregular, se encuentran distribuidas en toda la micrografía y no se observa aglomeración.

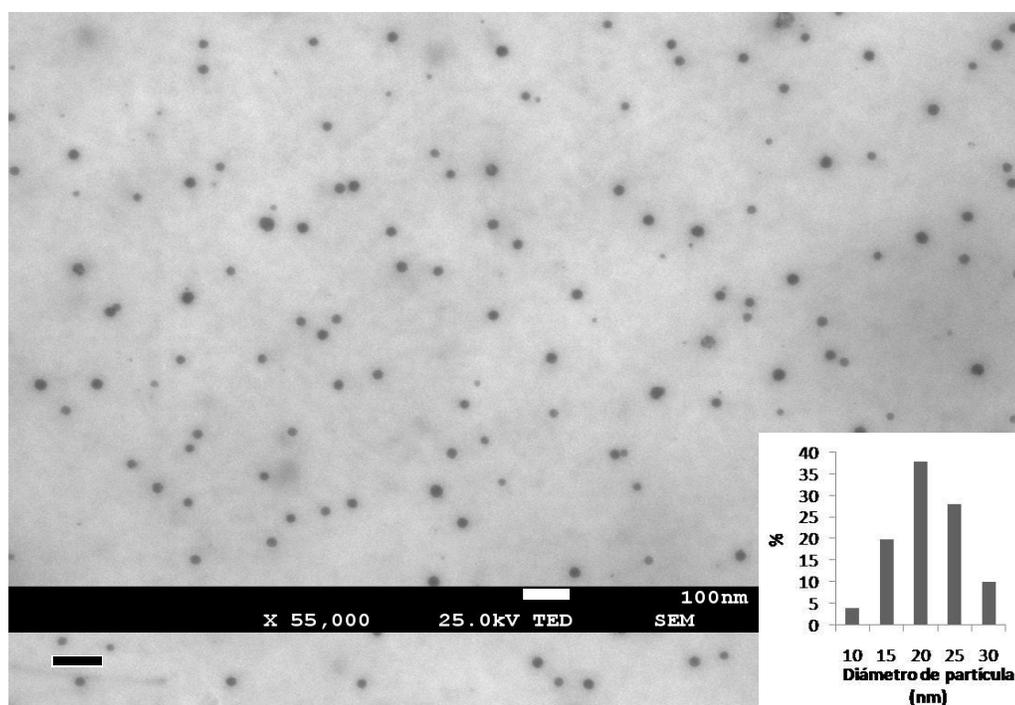


Figura 3.7 Fotomicrografía del nanocatalizador NiCoMo 2:1:1

En la figura 3.9 se aprecia la imagen de microscopía de NiCoMo 1:1:2, es la que presenta la más amplia distribución de tamaños, aproximadamente el 90% es menor de 80 nm, observándose también partículas mayores a 100 nm, en general están distribuidas casi en la misma proporción entre los 10 nm y 80 nm, presentan una morfología esférica y aglomeración.

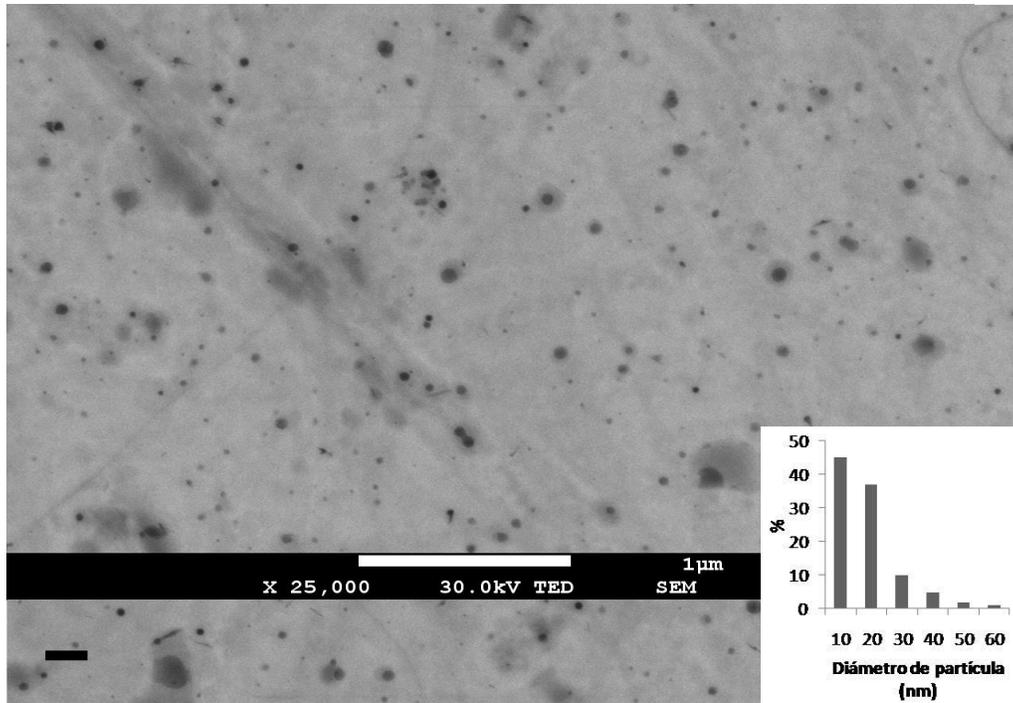


Figura 3.8 Fotomicrografía del nanocatalizador NiCoMo 1:2:1

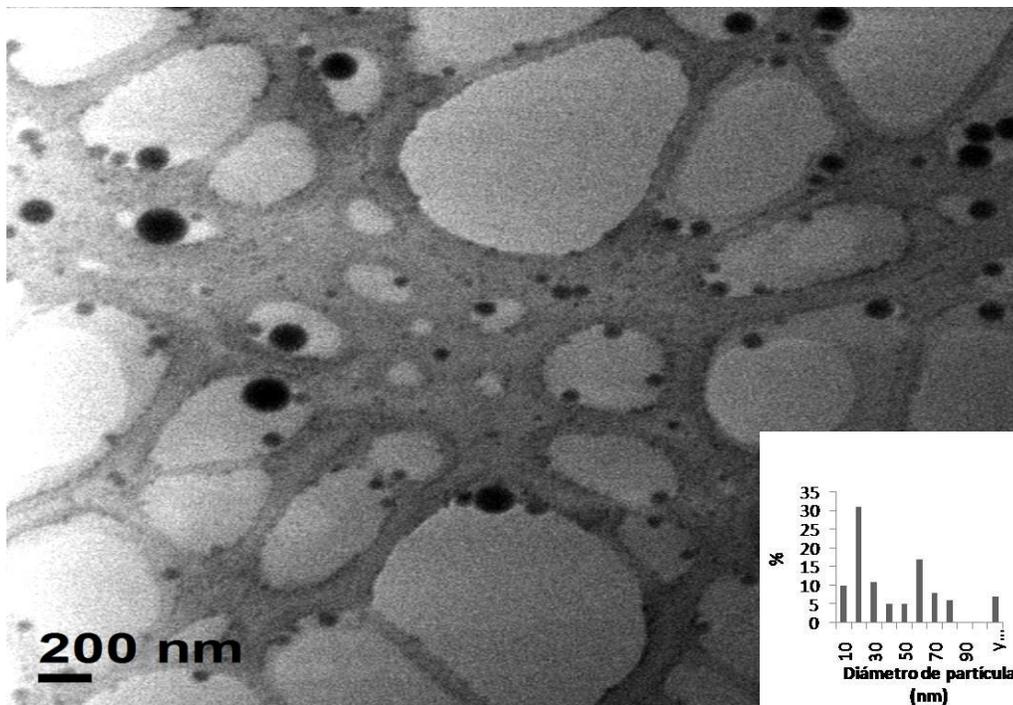


Figura 3.9 Fotomicrografía del nanocatalizador NiCoMo 1:1:2

Los catalizadores que exhiben los menores diámetros de partícula son NiCoMo 2:1:1 (mayor proporción de níquel) y NiCoMo 1:1:0.5 (menor contenido de molibdeno). Para este trabajo, la carencia de molibdeno, dió lugar a nanopartículas de menor tamaño que los catalizadores con cobalto o níquel en menor proporción. Una concentración mayor de níquel en el catalizador muestra una distribución de tamaño más estrecha que los que contienen Mo y Co en mayor cantidad y una morfología esférica; en cambio una mayor proporción de molibdeno en el catalizador propicia una distribución de tamaños más amplia y una morfología irregular (cuasi esférica). No se observa una diferencia de tamaño significativa entre el catalizador con mayor y menor contenido de cobalto.

Ramos R y col ^[54] observaron que el molibdeno tiene una influencia importante en el tamaño de partícula, ya que obtuvieron nanopartículas dispersas más grandes en la síntesis de NiMoS y CoMoS (250 nm) que en el caso de NiS y CoS justo después de la ultrasonificación, sin embargo los primeros también presentan mayor actividad en HDS que NiS y CoS. Scott y col ^[6] prepararon sulfuros de NiMo por el método de microemulsión inversa obteniendo nanopartículas de 100 nm en promedio con tamaños de cristal de 3-5nm.

Zhang y col ^[55] sintetizaron nanopartículas de Ni, Co y NiCo por ablación láser en solución orgánica, los nanomateriales obtenidos presentan tamaños de partícula entre 3 y 10 nm para Ni, entre 5 y 30 nm para NiCo y entre 5 y 35 nm para Co; por su parte Jayakumar y col ^[56] obtuvieron nanopartículas de NiCo por el método del poliol con tamaños entre 20 y 25 nm presentando una alta aglomeración.

En el presente trabajo también se observa que la mayor proporción de molibdeno en el catalizador presenta tamaños de partícula mayores, además el que posee una concentración más alta de níquel presenta una distribución de tamaño de partícula más estrecha que en el caso del cobalto, coincidiendo con las referencias mencionadas anteriormente.

Las partículas de mayor tamaño pueden ser aglomerados o partículas más pequeñas aún cubiertas con surfactante, ya que en la microemulsión se encuentran en forma de micelas y es probable que en algunas hayan permanecido este recubrimiento, la detección de elementos como Na, S, O y C en los análisis de EDS indican la presencia de surfactante en las muestras

analizadas por microscopía. Lo anterior se demuestra con la técnica de contraste zeta en la sección 3.1.2.1.

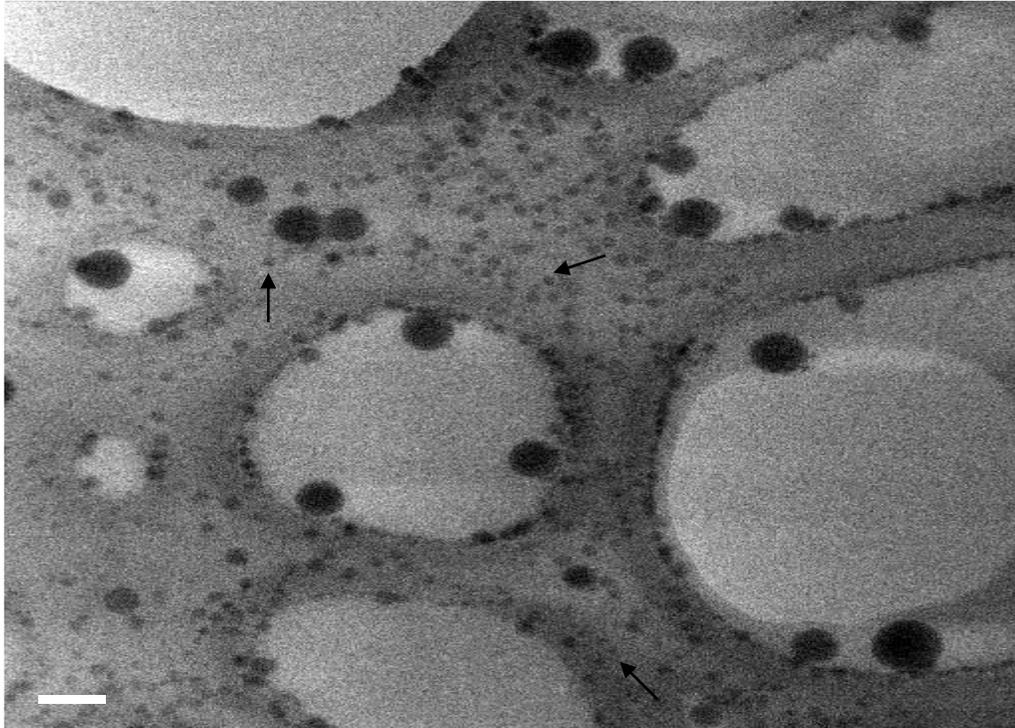
Los resultados de diámetro de partícula obtenidos en las mediciones de DLS no coinciden exactamente con los tamaños observados en las micrografías, debe considerarse que el tratamiento de las muestras para ambas técnicas fue distinto, en DLS se analizó la microemulsión directamente, mientras que para microscopía fue necesario hacerla pasar por lavados y secado en la rejilla, provocando con ello posiblemente pequeñas aglomeraciones que fueron observadas ^[57]. Sin embargo en dispersión de luz se observa la misma tendencia, ya que al aumentar la concentración de Mo en la síntesis se obtiene una amplia distribución de tamaño, mientras que al aumentar el Ni o el Co se da el efecto contrario.

3.1.2.1 Textura y estructura de las partículas metálicas

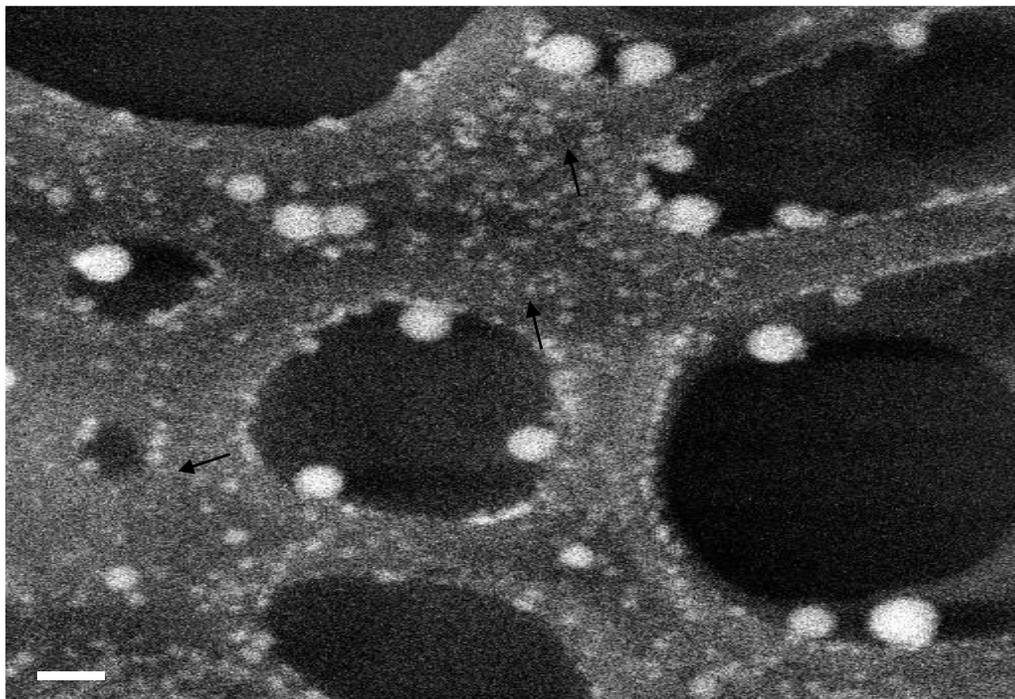
Se aplicó la técnica de contraste zeta en campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) a las muestras de NiCoMo 1:1:1 y NiCoMo 1:1:2, en las figuras 4.10 (a) y 4.11 (a) se observan fotomicrografías en campo claro y en las figuras 4.10 (b) y 4.11 (b) imágenes correspondientes a la misma muestra en contraste zeta HAADF. En las figuras, se señalan con flechas, partículas menores a 50 nm, tal como es indicado en las mediciones de dispersión de luz dinámica e imágenes de STEM.

La técnica de contraste zeta es muy sensible al número atómico, mediante un detector HAADF detecta la señal de los electrones dispersados a altos ángulos. La mayoría de estos electrones han sido dispersados elásticamente por los núcleos atómicos, por lo que proporcionan información del número atómico del átomo que los dispersó. Entre mayor sea el número atómico de un elemento más brillante aparecerá este en la imagen, formando un contraste.

Las nanopartículas que se observan en las figuras 4.10 (a) y 4.11 (a) en campo claro, en las figuras 4.10 (b) y 4.11 (b) aparecen con mayor intensidad, que el material de la rejilla, la cual tiene un recubrimiento de carbón. Por la diferencia de intensidad y por tanto de número atómico se puede deducir que se trata de nanopartículas metálicas.

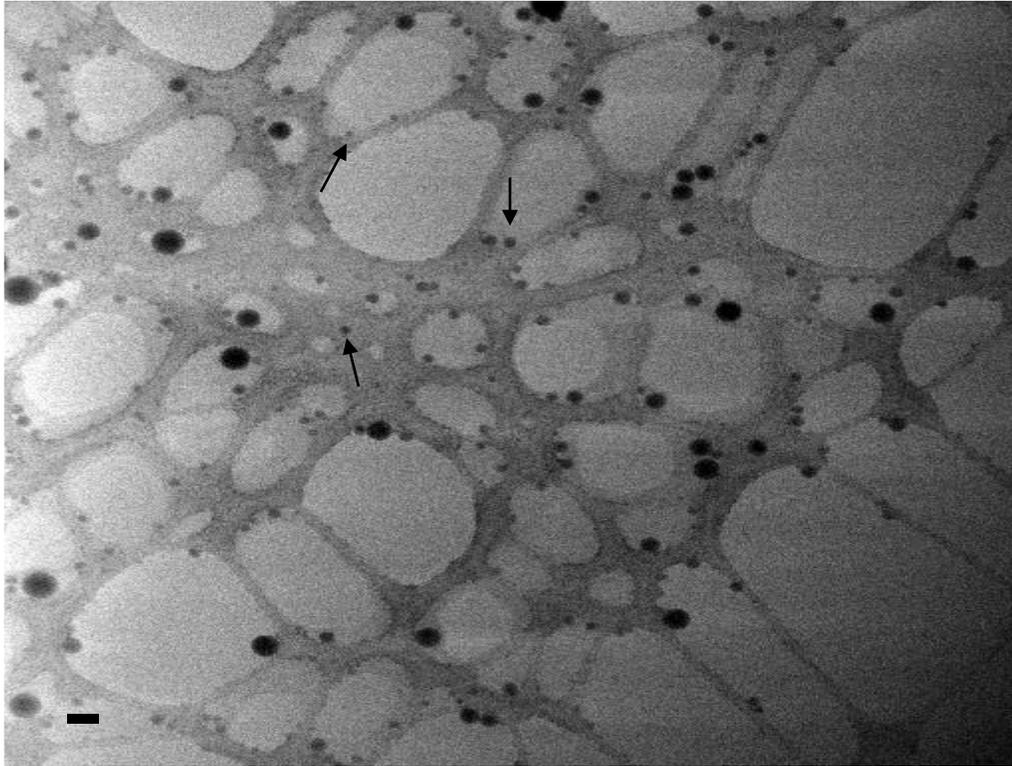


(a)

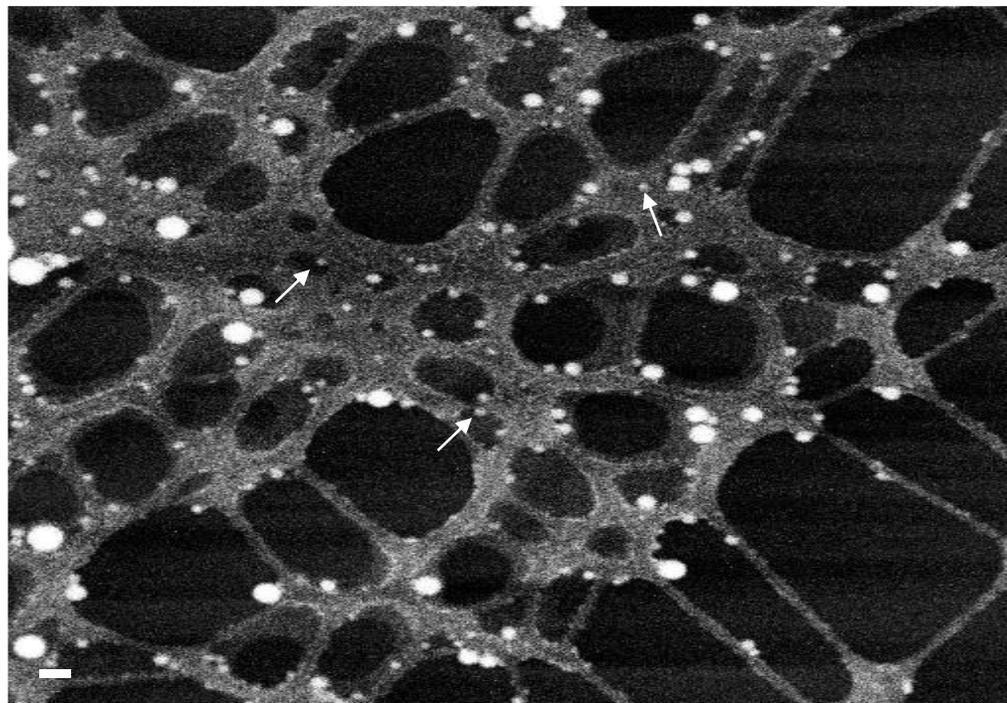


(b)

Figura 3.10 Imagen en campo claro (a) y contraste zeta (b) de NiCoMo 1:1:1



(a)



(b)

Figura 3.11 Imagen en campo claro (izquierda) y contraste zeta (derecha) de NiCoMo 1:1:2

3.1.3 Determinación de composición química de partículas metálicas

La composición química de las partículas metálicas de los catalizadores a una escala local fue determinada mediante la técnica de EDS en el microscopio electrónico. Los resultados se presentan en la secuencia que sigue en donde se muestran las tablas con la composición química de la muestra analizada y a la derecha se muestra el espectro correspondiente, con las señales de los elementos identificados.

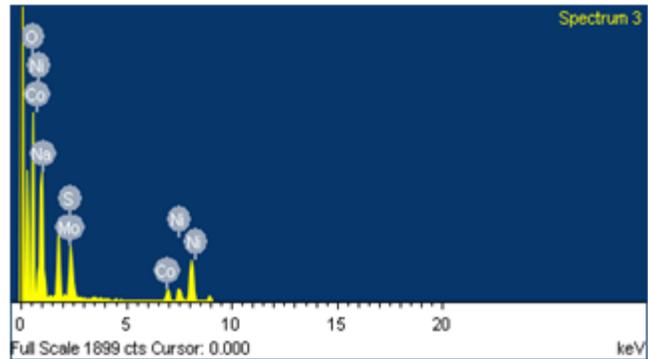
Los análisis de EDS confirman que la composición metálica global de los catalizadores consiste de níquel, cobalto y molibdeno, ya que en todas las muestras aparecen estos tres elementos en distinta cantidad, ello depende de la proporción nominal. El pico de carbono que aparece en el espectro proviene del soporte de la muestra en la rejilla sobre el que se depositó la muestra. También se observa la presencia de otros elementos no metálicos como son azufre y oxígeno, posiblemente provenientes del surfactante (dioctil sulfosuccinato de sodio) debido a que a pesar del lavado que se le hizo a la muestra, quedaron algunos residuos del agente tensoactivo.

En las muestras de NiCoMo 1:1:1, NiCoMo 0.5:1:1, NiCoMo 1:0.5:1, NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:2:1 se aprecia un alto contenido de oxígeno, además del que se encuentra en el surfactante, por lo que es muy probable que se hayan formado óxidos metálicos, debido a que la síntesis no se efectuó en una atmósfera inerte. En ninguna de las rejillas se observan impurezas.

La figura 3.12 muestra el análisis cuantitativo y espectro NiCoMo 1:1:1, NiCoMo 0.5:1:1 y NiCoMo 1:0.5:1, en NiCoMo 0.5:1:1 es menor la detección de rayos X del níquel debido a la menor proporción en la que se encuentra en este catalizador y en NiCoMo 1:0.5:1 el molibdeno tiene una concentración más alta que el níquel y cobalto. En la figura 3.13 el espectro de NiCoMo 1:1:0.5 muestra que la señal del molibdeno es apenas detectable y sólo se encuentra en un 1.36% en peso en la zona analizada, lo cual coincide con la menor proporción del metal en la microemulsión.

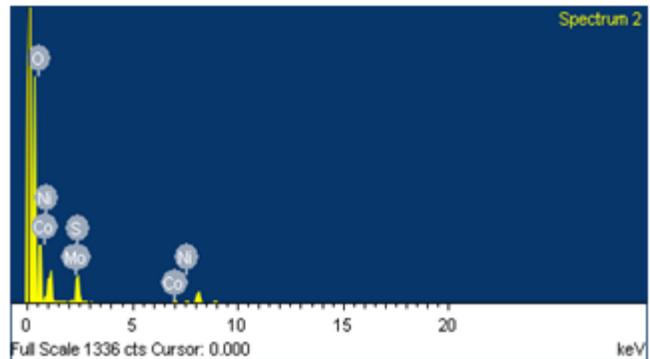
a) NiCoMo 1:1:1

Elemento	% en peso	% atómico
O	64.33	84.98
Na	5.16	4.75
S	2.88	1.90
Co	7.98	2.86
Ni	8.44	3.04
Mo	11.21	2.47
Total	100.00	



b) NiCoMo 0.5:1:1

Elemento	% en peso	% atómico
O	74.73	88.88
S	13.01	7.72
Co	4.71	1.52
Ni	2.98	0.97
Mo	4.57	0.91
Total	100.00	



c) NiCoMo 1:0.5:1

Elemento	% en peso	% atómico
O	77.50	92.90
S	3.92	2.35
Co	4.02	1.31
Ni	4.21	1.37
Mo	10.36	2.07
Total	100.00	

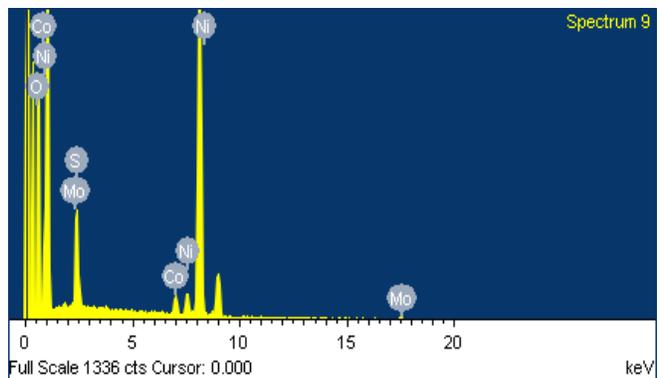
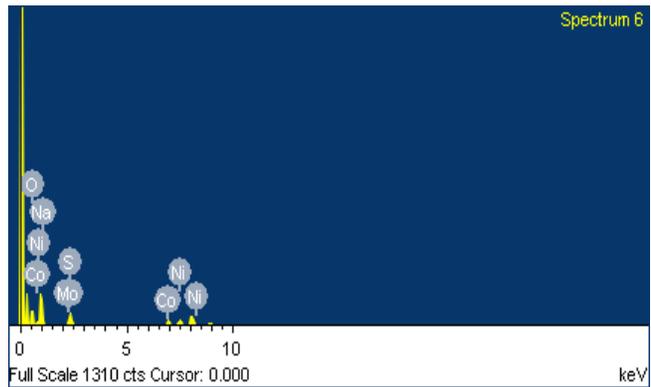


Figura 3.12 Análisis de EDS de NiCoMo 1:1:1, NiCoMo 0.5:1:1 y NiCoMo 1:0.5:1

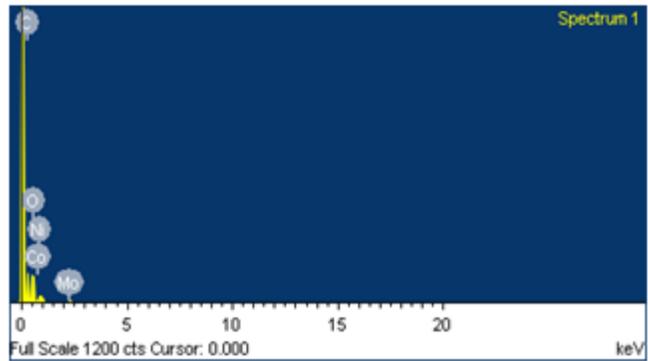
d) NiCoMo 1:1:0.5

Elemento	% en peso	% atómico
O	37.26	62.67
Na	5.73	6.71
S	12.53	10.51
Co	18.82	8.59
Ni	24.31	11.14
Mo	1.36	0.38
Total	100.00	



e) NiCoMo 2:1:1

Elemento	% en peso	% atómico
O	76.91	92.00
S	4.31	2.57
Co	5.89	1.91
Ni	7.43	2.42
Mo	5.46	1.09
Total	100.00	



f) NiCoMo 1:2:1

Elemento	% en peso	% atómico
O	71.07	84.85
Na	0.60	0.50
S	20.59	12.27
Co	4.09	1.33
Ni	2.59	0.84
Mo	1.05	0.21
Total	100.00	

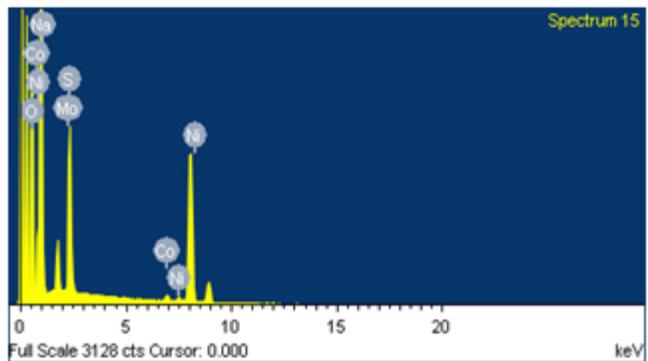


Figura 3.13 Análisis de EDS de NiCoMo 1:1:0.5, NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:2:1

g) NiCoMo 1:1:2

Elemento	% en peso	% atómico
O	39.43	54.65
S	39.34	40.94
Co	2.71	0.77
Ni	3.95	1.12
Mo	14.57	2.53
Total	100.00	

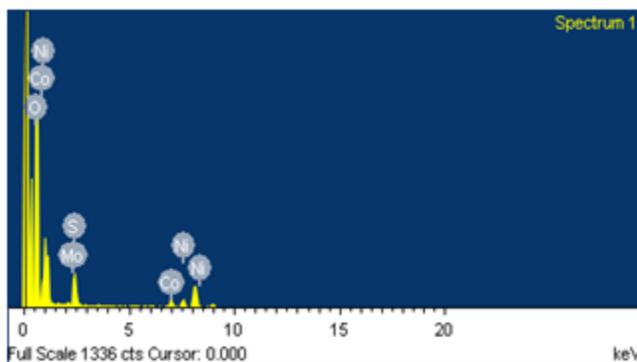


Figura 3.14 Análisis de EDS de NiCoMo 1:1:2

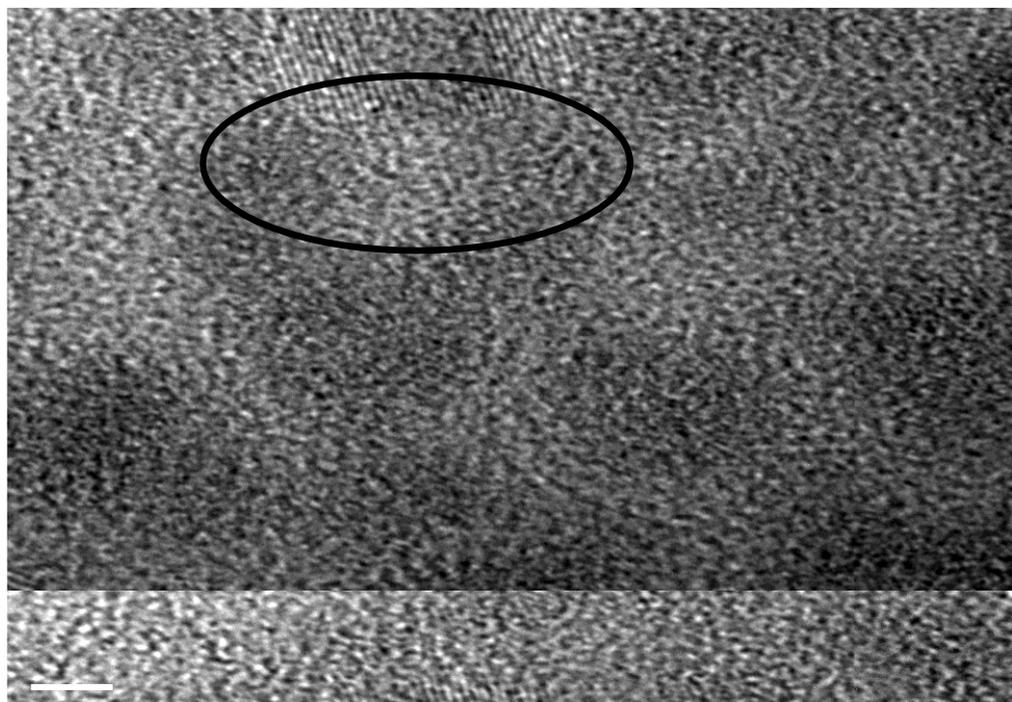
En NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:2:1 se aprecia una concentración más alta de Ni y Co respectivamente a comparación de los otros dos metales. En el caso de NiCoMo 1:1:2 (figura 3.14) el área analizada está compuesta por molibdeno en una proporción mucho mayor que níquel y cobalto.

Es necesario considerar que el análisis es puntual y por lo tanto la distribución de los metales analizada en la rejilla no tiene que ser igual al análisis químico tradicional que corresponde de una masa mayor y por tanto entrega un valor promedio de la muestra en su totalidad.

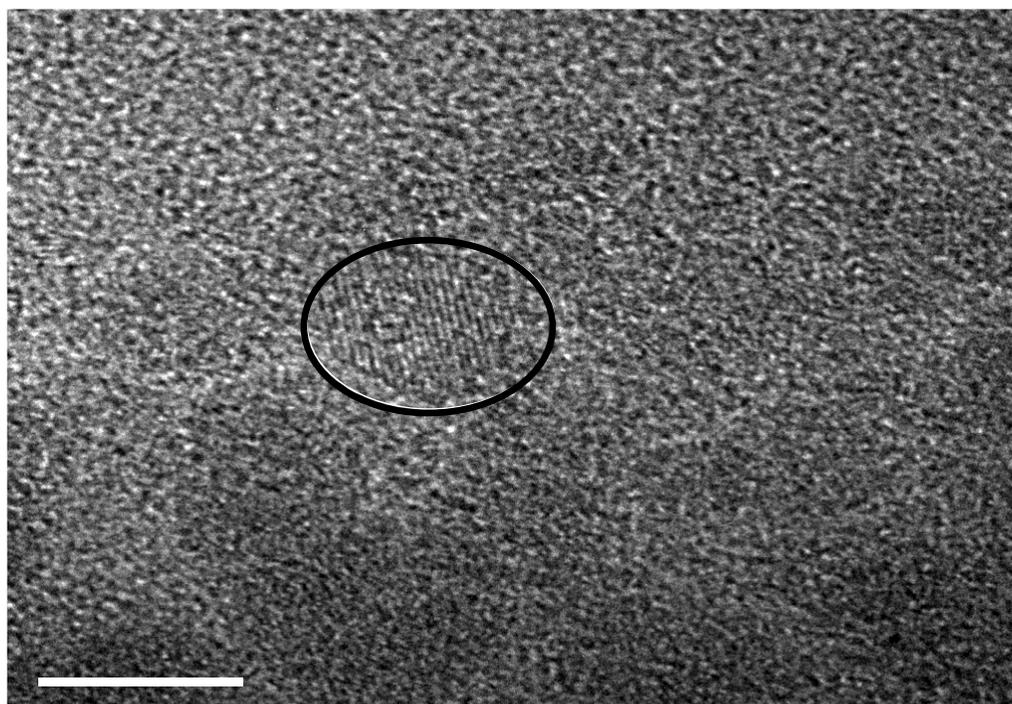
4.1.4 Estructura de los materiales catalíticos mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Las muestras de NiCoMo 1:1:1 y NiCoMo 1:1:2 fueron estudiadas con mayor detalle para determinar su estructura, morfología y cristalinidad.

Las micrografías muestran las siluetas de partículas con una estructura amorfa (no cristalina), con excepciones que presentan un claro arreglo cristalino. En este último caso (figura 3.15 a) la nanopartícula contiene un centro amorfo rodeado de un anillo cristalino con planos visibles en una sola dirección. De acuerdo a la medición realizada con el software Digital Micrograph, la distancia interplanar es de 2.7 Å, correspondiente a la distancia interatómica del molibdeno ^[58].

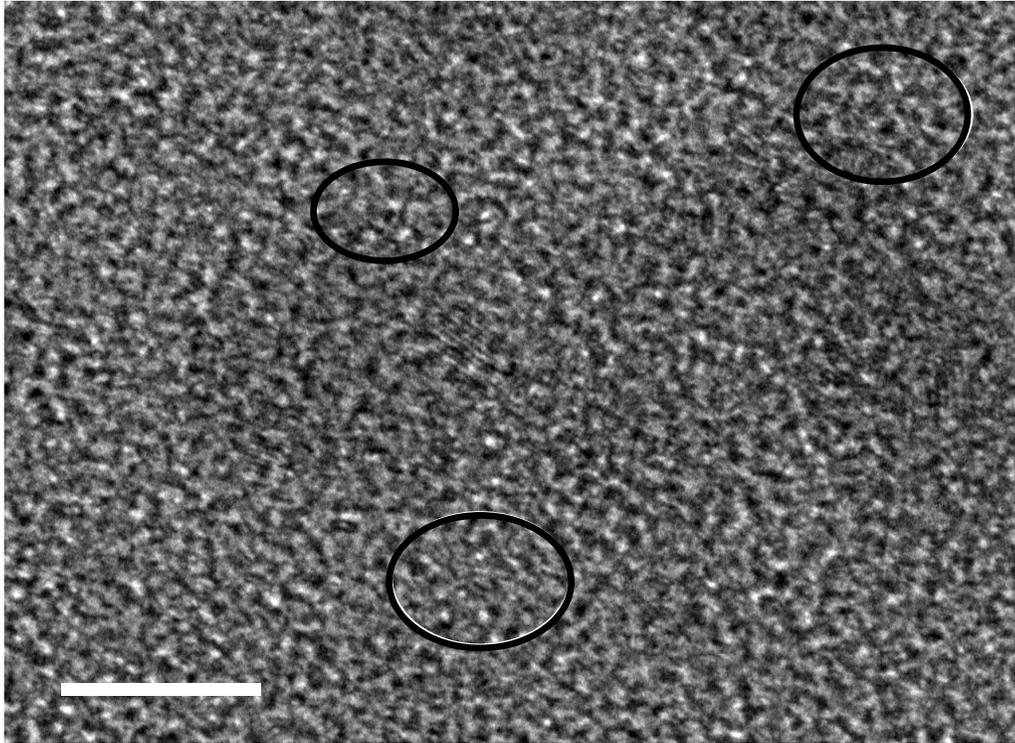


(a)

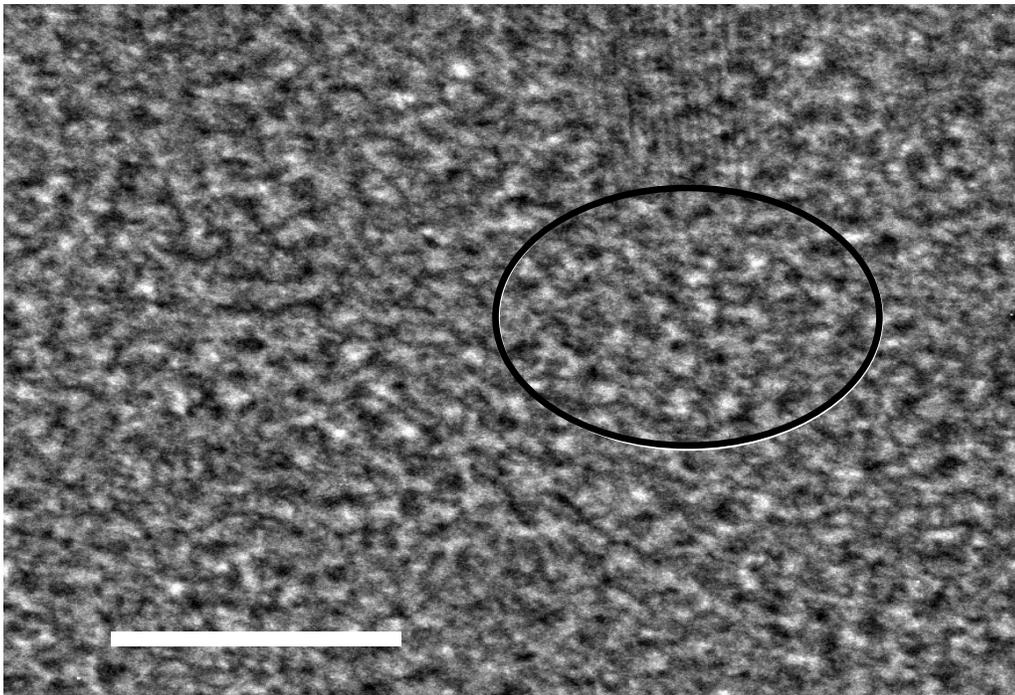


(b)

Figura 3.15 Fotomicrografías de HRTEM de NiCoMo 1:1:1



(a)



(b)

Figura 3.16 Fotomicrografías de HRTEM de NiCoMo 1:1:2

El material (figura 3.15 b) muestra en general baja cristalinidad, sin embargo esta es una característica parcial que debe ser sumada a la presencia de defectos en la estructura del material. La presencia de mayor área específica contribuye a un mayor número de sitios activos para las reacciones de hidroprocesamiento ^[59].

En la figura 3.16 (a) similarmente se distinguen algunos defectos en la estructura de las partículas. En la figura de la 3.16 (b), el espacio entre planos es de 0.20 nm, correspondiente a nanocristales de níquel con planos expuestos tipo (111) ^[60].

Esto puede ser atribuido a la presencia de surfactante orgánico o carbón encima de la partícula, lo cual no permite apreciar el arreglo cristalino del metal.

3.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS

Se llevaron a cabo pruebas de reacción de cuatro catalizadores sintetizados, NiCoMo 1:1:1 con y sin agitación, NiCoMo 1:1:0.5, NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:1:2. El petróleo crudo fue sometido a diversos análisis fisicoquímicos así como los productos de la reacción catalítica. Los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación.

3.2.1 Gravedad API

En la tabla 3.2 se observa la reducción de la densidad en el crudo tanto del blanco como de los catalizadores. El catalizador NiCoMo 1:1:1 presentó una menor actividad en la disminución de la densidad, con un valor de gravedad API similar al del catalizador con mayor cantidad de níquel. El blanco con tolueno presenta un valor intermedio, con 16° API, mientras que los más altos, de 16.5 y 17° API corresponden a los catalizadores con 0.5 moles y 2 moles de molibdeno respectivamente.

Tabla 3.2: Densidad API de petróleo crudo

Catalizador	Gravedad API
Crudo de referencia 72	12
Blanco sin catalizador, con solvente	16
NiCoMo 1:1:1 sin agitación	15
NiCoMo 1:1:1	15
NiCoMo 1:1:0.5	16.51
NiCoMo 2:1:1 sin agitación	15.3
NiCoMo 1:1:2	17

Se debe considerar que el catalizador NiCoMo 2:1:1 fue probado en reacción sin agitación, sin embargo en el catalizador NiCoMo 1:1:1 no se observa diferencia con respecto a este parámetro, entre la reacción con y sin agitación. El blanco mostró un valor intermedio en densidad mientras que los catalizadores NiCoMo 1:1:0.5 y NiCoMo 1:1:2 que contienen níquel y cobalto en la misma proporción, con una diferencia de 1.5 moles de molibdeno entre

ellos, sin embargo no muestran una diferencia significativa en la densidad obtenida después de reacción.

3.2.2 Análisis reológico

Las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se refieren a los reogramas a diferentes temperaturas (60°C, 80°C y 100°C) de los productos de reacción obtenidos mediante el uso de los nanocatalizadores y del blanco, así como del crudo original antes de la reacción. Los análisis se llevaron a cabo en un reómetro modelo Haake Mars marca Thermo Scientific con una geometría de discos paralelos, se efectuaron 100 mediciones por muestra a 60, 80 y 100°C con velocidades de corte entre 0 y 200 cm^{-1} .

Los reogramas muestran el comportamiento del crudo pesado y de las muestras de reacción a 3 diferentes temperaturas. A 60°C el crudo presenta un comportamiento no newtoniano partiendo de 1200 cp y disminuyendo a medida que aumenta la velocidad de corte hasta 600 cp, tal como corresponde a un fluido pseudoplástico.

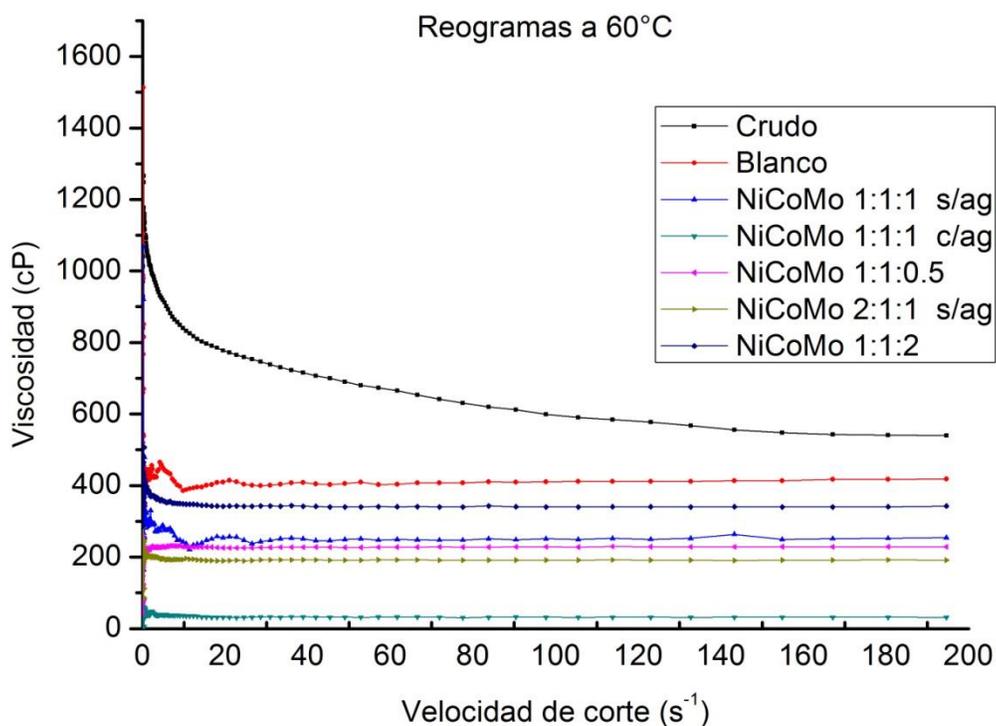
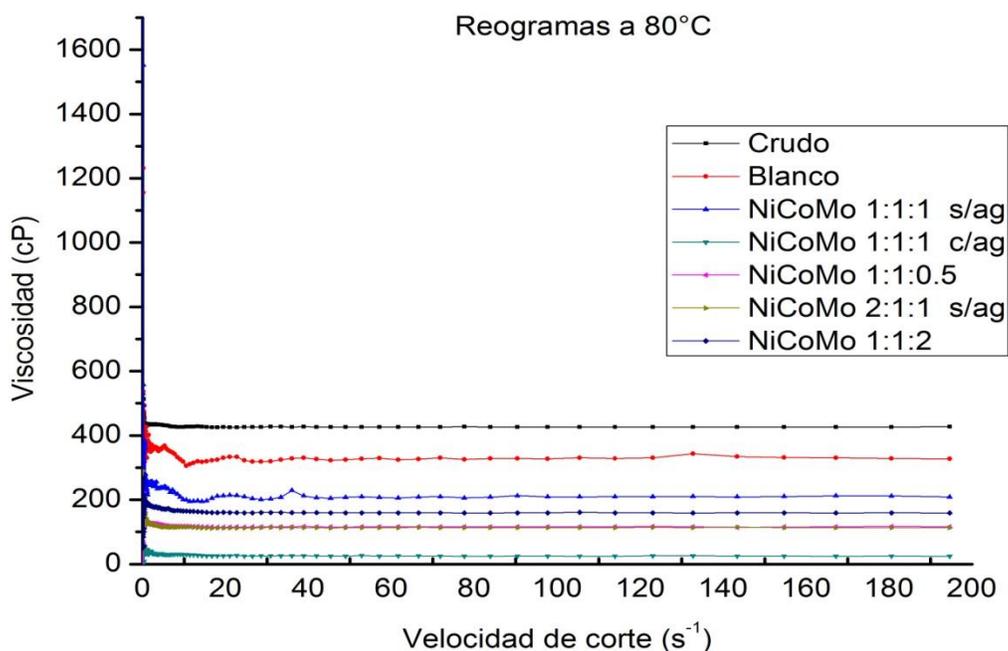


Figura 3.17: Comparación de reogramas de productos de reacción a 60°C

En la figura 3.17 se observan diferencias de viscosidades mayores a menores velocidades de corte. Los productos de reacción exhiben una tendencia de fluido newtoniano desde velocidades de corte bajas, alrededor de 20 s^{-1} .

La viscosidad del crudo presenta valores bajos a altas velocidades de corte, lo cual significa que el flujo encuentra menor resistencia a velocidades de corte más altas, esto es debido a que a medida que se incrementa la velocidad de corte, las cadenas moleculares son estiradas y reorientadas de forma paralela a la fuerza aplicada y por tanto la viscosidad disminuye [61].



En general las viscosidades disminuyen conforme aumenta la temperatura, debido a que los componentes más pesados del crudo, tales como asfaltenos y resinas, a altas temperaturas presentan dificultad para aglomerarse, manteniendo un tamaño de agregados pequeño de forma que eventualmente se reduce la viscosidad. Es decir, la temperatura es un parámetro que tiene un efecto significativo en la agregación física de los componentes del crudo. El blanco con tolueno es el que exhibe mayor viscosidad, con un valor de 418 cP a 60°C , solo redujo la viscosidad un 23%, seguido por el catalizador con mayor proporción de molibdeno, con una reducción del 36%.

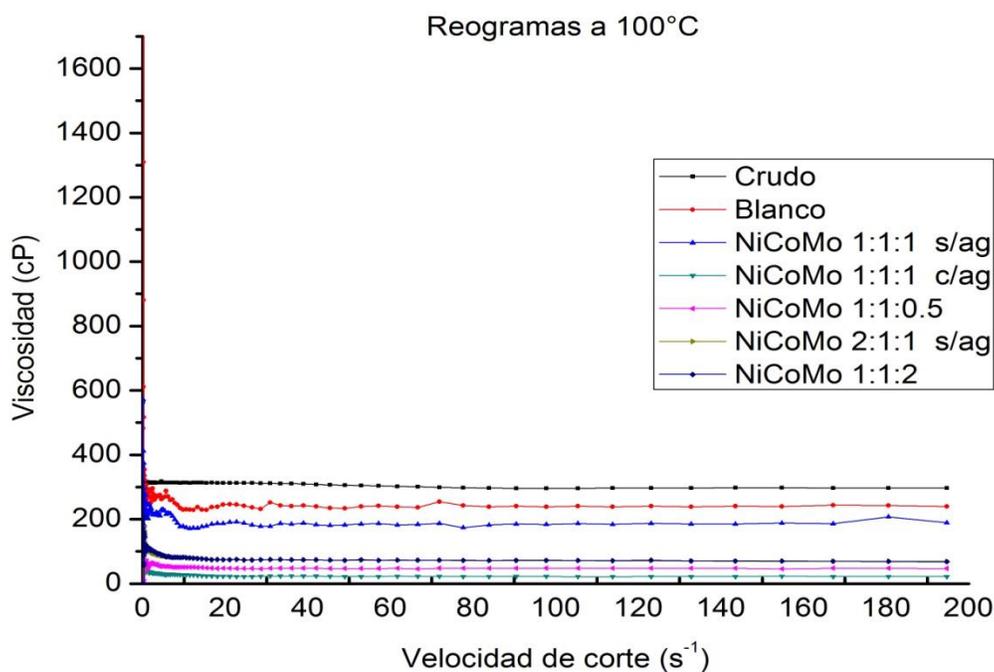


Figura 3.19: Comparación de reogramas de productos de reacción a 100°C

Los catalizadores que reaccionaron sin agitación tienen valores entre 200 y 250 cP, mientras que el que contiene los tres metales en la misma proporción posee una viscosidad de 32 cP, es decir muestra una disminución de este parámetro en un 94%.

La tabla 3.3 presenta las viscosidades finales alcanzadas en los productos de reacción utilizando cada uno de los catalizadores a diferentes temperaturas. Puede observarse que a las tres temperaturas el valor de viscosidad más alto después del crudo 72 pertenece al blanco con tolueno con valores por encima de los 200 cP, seguido por NiCoMo 1:1:2 a 60 °C y por NiCoMo 1:1:1 sin agitación a 80 °C y 100 °C, mientras que el valor más bajo de viscosidad lo ostenta el catalizador NiCoMo 1:1:1 con agitación en las tres temperaturas, con valores por debajo de 32 cP. La diferencia más notable se observa entre los catalizadores de NiCoMo 1:1:1, ya que aunque se componen de los mismos metales en la misma proporción y tuvieron las mismas condiciones de reacción, excepto por la agitación, muestran valores a 60°C de 31.52 cP (con agitación) y 254.2 cP (sin agitación) y la tendencia es similar a 80°C y 100°C.

Tabla 3.3 Viscosidad final en productos de reacción

Catalizador	T=60°C mPa/s	T=80°C mPa/s	T=100°C mPa/s
Crudo 72	540.5	427.7	297.4
Blanco con tolueno	418.2	327.1	239.9
NiCoMo 1:1:0.5 c/ag	228.3	116.3	47.42
NiCoMo 1:1:1 s/ag	254.2	208.6	189.1
NiCoMo 1:1:1 c/ag	31.52	24.73	22.12
NiCoMo 2:1:1 s/ag	191.7	112.7	69.53
NiCoMo 1:1:2 c/ag	342.6	159.1	68.04

3.13 Análisis de gases

La tabla 3.4 presenta la composición de las muestras de gas tomadas a la mitad del tiempo de reacción y al final de esta. El hidrógeno representa más del 95% de la corriente en todos los casos, se mantiene un flujo continuo de dicho gas durante la reacción, después del hidrógeno, el gas que se encuentra en mayor concentración en la corriente es el ácido sulfhídrico H₂S.

La generación de sulfuro de hidrógeno ocurre como consecuencia de la hidrodesintegración y remoción de azufre de las cadenas hidrocarbonadas en el crudo, así como compuestos cíclicos, mercaptanos, tiofenos, entre otros^[62].

La hidrodesulfuración es la reacción más importante del hidrotratamiento y en este caso el catalizador NiCoMo 1:1:2 presenta la mayor producción de ácido sulfhídrico (1.5% mol), mientras que los catalizadores NiCoMo 1:1:0.5 y NiCoMo 2:1:1 tienen valores de producción de H₂S de (1% mol) mientras que el catalizador NiCoMo 1:1:1 no representa una ventaja significativa con respecto al blanco. Por lo tanto se concluye que hay una mayor producción de H₂S (figura 3.21) al incrementar la proporción de níquel en el catalizador, pero es aún más alta cuando aumenta la proporción de molibdeno.

En condiciones de hidroprocesamiento, se lleva a cabo el rompimiento de compuestos de alto peso molecular y la hidrogenación instantánea de los fragmentos, dando lugar a

hidrocarburos más ligeros (de más de 5 carbonos) y metano, etano y propano como productos secundarios.

Tabla 3.4: Análisis de gases de reacción

Análisis de gases, %mol	Blanco c/tol	NiCoMo 1:1:0.5	NiCoMo 1:1:1 s/ag	NiCoMo 1:1:1 c/ag	NiCoMo 2:1:1 s/ag	NiCoMo 1:1:2
C6+	0.022	0.038	0.020	0.015	0.045	0.060
Metano	0.022	0.215	0.160	0.093	0.268	0.232
Etano	0.012	0.110	0.053	0.029	0.258	0.101
Dióxido de carbono	0.000	0.072	0.000	0.007	1.317	0.243
Propano	0.007	0.139	0.048	0.019	0.648	0.097
Propileno	0.000	0.034	0.011	0.000	0.018	0.014
i-Butano	0.000	0.011	0.018	0.000	0.009	0.016
n-Butano	0.005	0.035	0.019	0.008	0.030	0.049
i-Pentano	0.000	0.016	0.011	0.000	0.013	0.019
n-Pentano	0.000	0.010	0.009	0.000	0.021	0.025
Ácido sulfhídrico	0.254	1.040	0.376	0.352	1.031	1.554
Oxígeno/Argón	0.000	0.287	0.061	0.000	0.305	0.096
Nitrógeno	0.031	0.000	0.379	0.034	0.000	0.254
Monóxido de carbono	0.000	0.000	0.006	0.015	0.284	0.029
Hidrógeno	99.652	97.992	98.828	99.426	96.039	97.496

Las figuras 3.20 y 3.21 corresponden a los productos gaseosos de la reacción, se separaron en naftas ligeras, nafta pesada, nitrógeno y ácido sulfhídrico. De acuerdo al análisis de la corriente gaseosa, en la figura 3.20 se observa una concentración muy baja de estos productos en la reacción sin catalizador (0.022% y 0.046% mol), al utilizar los catalizadores puede apreciarse un incremento en la producción de C₁-C₄, más no en la generación de pentano e hidrocarburos mayores. El catalizador con mayor cantidad de níquel es el que presenta el desprendimiento más alto de metano, etano, propano y butano, seguido por los catalizadores NiCoMo 0.5:1:1 y NiCoMo 1:1:2. La formación de productos gaseosos puede asociarse al craqueo de cadenas parafínicas presentes en los asfaltenos y otros compuestos de alto peso molecular presentes en el crudo en las primeras etapas de la reacción, mientras que la descomposición de moléculas de menor tamaño se realiza en etapas posteriores ^[63]. El análisis de gases de refinería se llevó a cabo en un cromatógrafo marca Hewlett Packard 6890 plus.

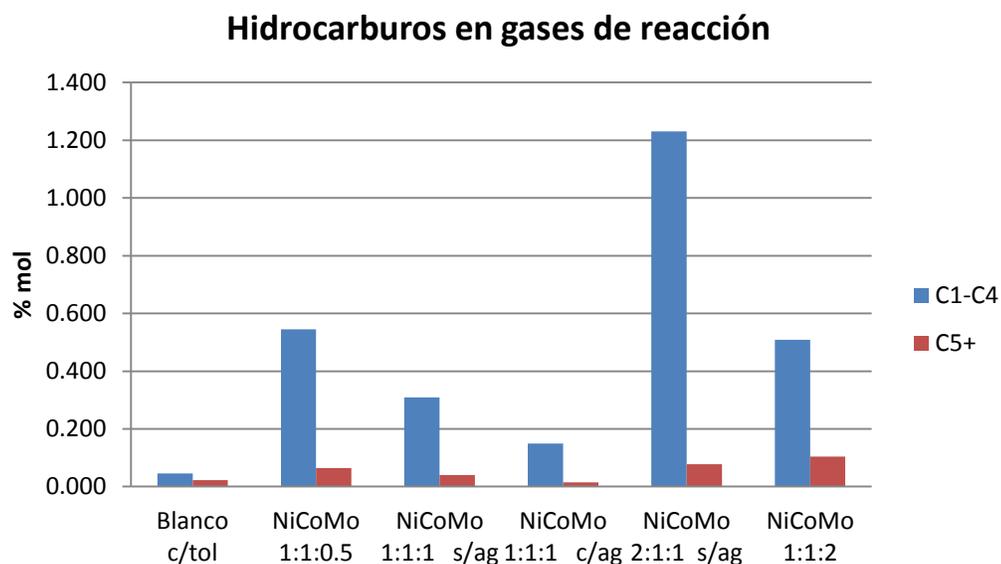


Figura 3.20: Hidrocarburos C₁ – C₅₊ en gases de reacción

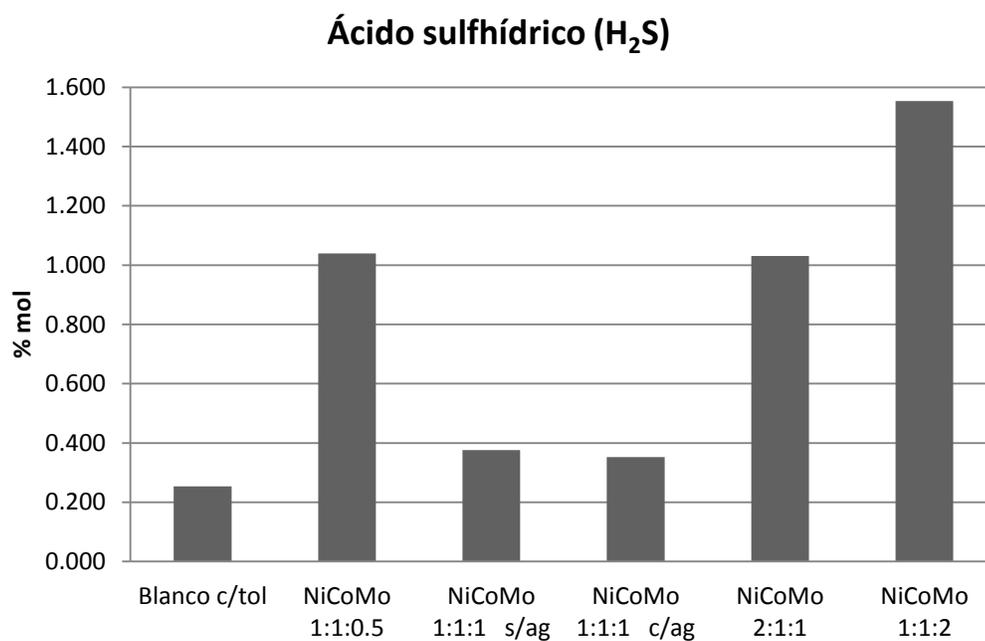


Figura 3.21: Comparación de los catalizadores con respecto a la generación de H₂S en reacción.

3.2.4 Análisis químicos

La tabla 3.5 presenta los análisis químicos que se efectuaron al crudo Aguacate antes de la reacción y después de ésta con cada uno de los catalizadores y el blanco. Se observa que las condiciones de hidropesamiento (temperatura y presión) generan una mejora en las propiedades del crudo, obteniéndose los resultados más favorecedores con el uso de los nanocatalizadores.

No hay una tendencia marcada con respecto al contenido de molibdeno ni la falta de agitación, excepto en el contenido de asfaltenos donde claramente la falta de agitación tuvo repercusión en la disminución de estos. El mayor contenido de molibdeno en NiCoMo 1:1:2 se refleja en la más alta remoción de azufre y nitrógeno, así como la mayor conversión de asfaltenos. Las gráficas 3.22 y 3.23 corresponden a los análisis realizados a los productos de reacción y al crudo para determinar el contenido de azufre y nitrógeno, así como el análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos). El crudo contiene una cantidad considerable de azufre (5.3% en peso), lo cual afecta la calidad del petróleo y genera un impacto ambiental negativo. La remoción de azufre o hidrodesulfuración es importante por las regulaciones ambientales según especificaciones de refinería.

Tabla 3.5: Análisis químicos de productos de reacción

Análisis químicos (% en peso)	Crudo 72	Blanco c/tol	NiCoMo 1:1:0.5	NiCoMo 1:1:1 s/ag	NiCoMo 1:1:1 c/ag	NiCoMo 2:1:1 s/ag	NiCoMo 1:1:2
Azufre	5.3	4.6	4.58	4.1	4.05	4.65	4
N ₂ (ppm)	4662	4308	3478	4005	3716	3537	3410
Asfaltenos	25.8	22.97	21.08	24.47	19.19	23.36	19.15
Saturados	19.73	23.98	19.7	24.83	26.73	23.63	20.17
Resinas	30.65	27.92	29.32	23.31	27.82	28.4	29.81
Aromáticos	23.82	25.13	29.9	27.39	26.27	24.61	30.96

En la figura 3.22 se presentan los valores de azufre de los productos de reacción, en todas las reacciones hubo una disminución del contaminante al menos un 12%. No se distingue el efecto promotor del níquel porque se presenta el mismo valor que la reacción con el blanco, al igual que el catalizador con la menor proporción de molibdeno. En este caso no

fue considerada la producción de gases en las reacciones. La determinación del contenido de azufre se realizó de acuerdo al método ASTM D4294.

El molibdeno es responsable de la reacción química principal, mediante la saturación de aromáticos en el crudo, así como la saturación de olefinas que se forman durante el hidrocrqueo y proteger al catalizador de envenenamiento por depósito de coque, se ha reportado que por su parte el rol del promotor (Ni, Co) es incrementar el número de espacios libres de azufre y modificar las propiedades ácido – base del catalizador ^[64], por ello podría esperarse que el catalizador con mayor contenido de Ni promoviera la eliminación de azufre, sin embargo no se obtuvo un mejor resultado que el blanco, lo cual puede deberse a la falta de agitación.

El catalizador que redujo el contenido de azufre en mayor medida es el que tiene mayor proporción de molibdeno, seguido del catalizador NiCoMo 1:1:1 con y sin agitación.

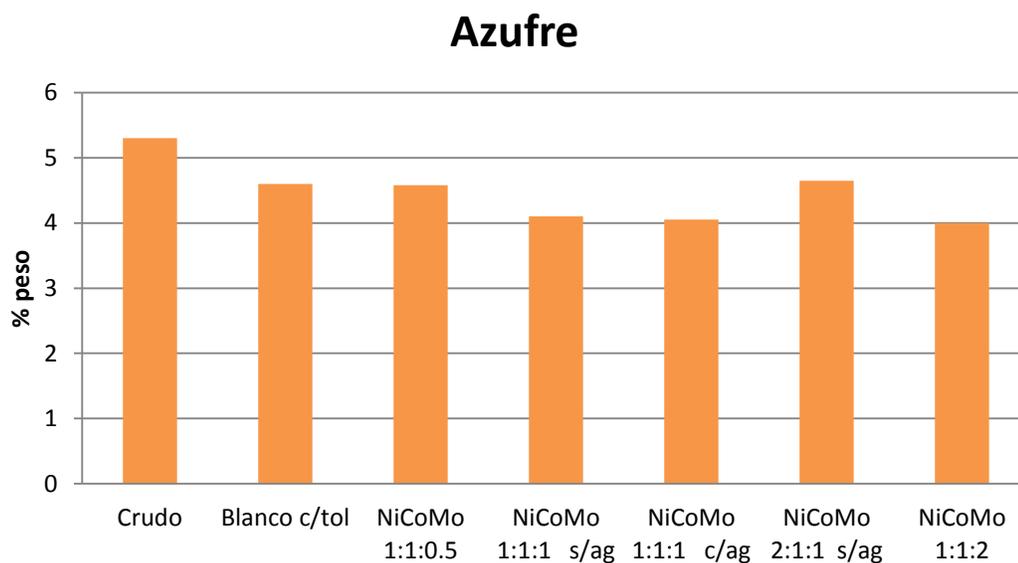


Figura 3.22: Contenido de azufre en productos de reacción

En la figura 3.23 se observa el contenido de nitrógeno de los productos de reacción, así como del crudo pesado. Típicamente el nitrógeno se concentra en las fracciones que tienen puntos de ebullición más altos. El crudo contiene 4662 ppm de nitrógeno, el cual se encuentra

en las estructuras de los heteroátomos. Su efecto en las operaciones de refinería es importante, ya que afecta tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores ^[65] y la probabilidad de formación posterior de NO_x aumenta si este elemento permanece en el producto líquido de reacción. Por ello la remoción de nitrógeno o hidrodesnitrógenación es más compleja que la remoción de azufre.

En este estudio se demostró que en las condiciones del proceso de hidrotratamiento que se utilizaron se logró reducir la concentración del heteroátomo en un 7.6%, mientras que con el uso de los catalizadores se alcanzó una disminución de este elemento entre 14% y 26%. Se ha reportado que los catalizadores de NiMo muestran una mayor actividad en hidrodesnitrógenación comparado con otros ^[13], en este caso el catalizador que contiene mayor cantidad de níquel reduce la concentración de nitrógeno en un 24%, sin embargo el catalizador con el más alto contenido de Mo presenta un mejor resultado, lo anterior puede deberse a la falta de agitación en el catalizador NiCoMo 2:1:1 y que el segundo tiene una mayor proporción de la fase activa.

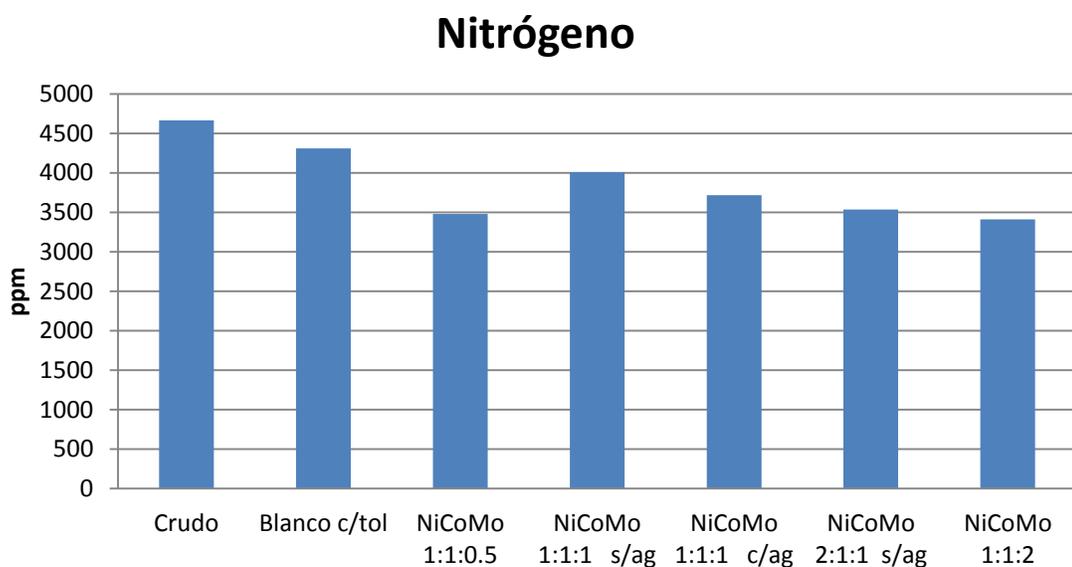


Figura 3.23: Contenido de nitrógeno en productos de reacción

3.2.5 Análisis SARA

Los productos líquidos obtenidos después de la reacción consisten de una compleja mezcla de compuestos orgánicos. De acuerdo a la solubilidad y polaridad, estos productos con separados en cuatro fracciones: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Las gráficas 3.24 y 3.25 corresponden a los porcentajes en peso de cada una de estas fracciones de reacción, el blanco y el crudo pesado.

Como punto de partida, el crudo contiene 19.73% de saturados, 23.82% de aromáticos, 30.65% de resinas y 25.8% de asfaltenos. En las condiciones de hidroprocesamiento con tolueno se aumentó la cantidad de saturados a 23.98%, así como los aromáticos a 25.13% disminuyendo el contenido de resinas y asfaltenos a 27.92% y 22.97% respectivamente.

En las reacciones de hidroprocesamiento con los catalizadores desarrollados en este trabajo, el contenido de saturados obtenido fue de 24 a 26.7%, excepto en los catalizadores NiCoMo 1:1:0.5 y NiCoMo 1:1:2 que se mantuvieron con valores similares al crudo, con respecto a esta fracción. Las reacciones con catalizadores dieron como resultado una mayor cantidad de compuestos aromáticos que el blanco y el crudo; solamente el catalizador con mayor proporción de níquel contiene menos aromáticos que el blanco.

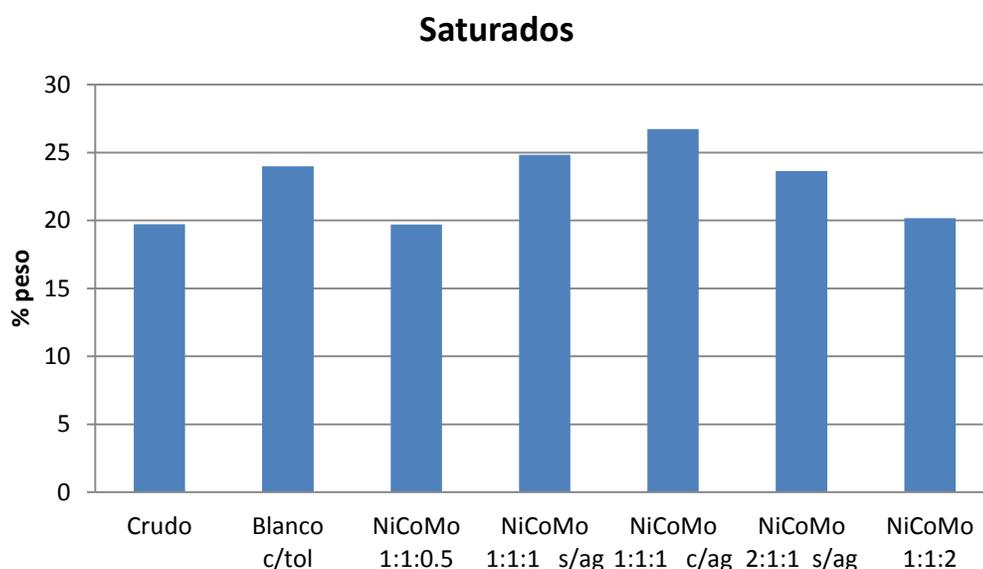


Figura 3.24: Fracción de saturados en productos de reacción

Se observa que los mismos catalizadores que no aumentaron la fracción de saturados en el crudo (NiCoMo 1:1:0.5 y NiCoMo 1:1:2) son los que presentan los valores más altos en aromáticos.

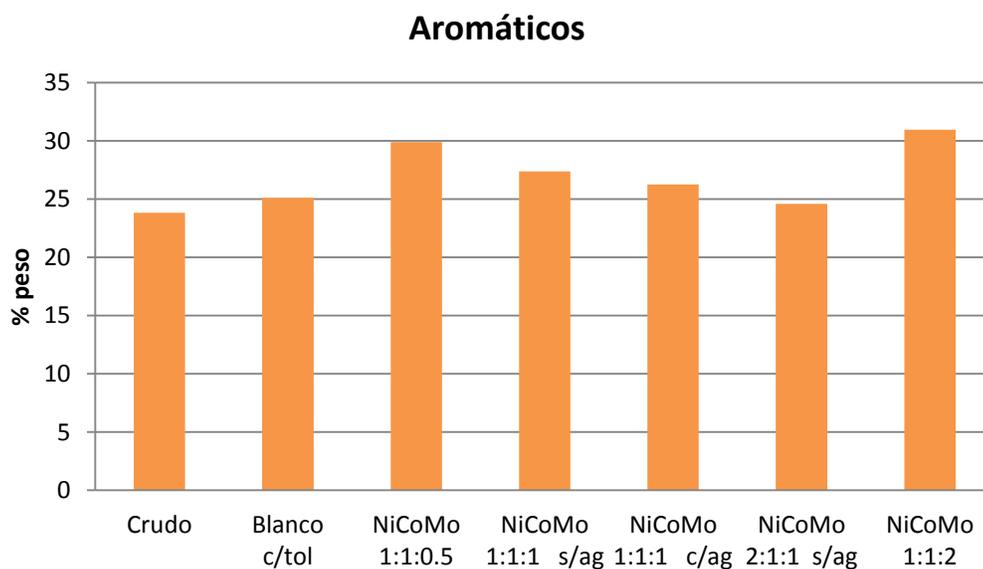


Figura 3.25: Fracción de aromáticos en productos de reacción

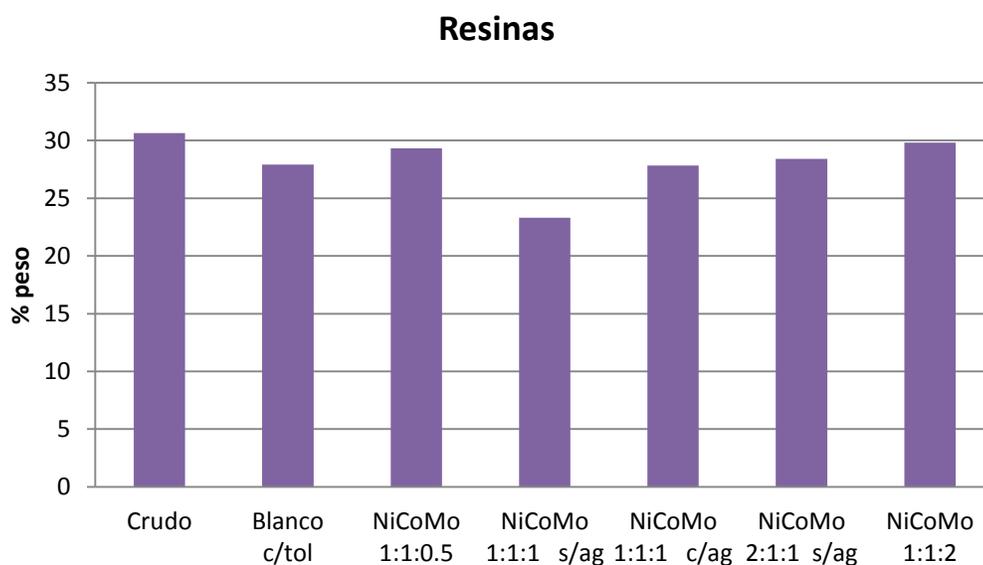


Figura 3.26: Fracción de resinas en productos de reacción

Solamente el catalizador NiCoMo 1:1:1 con agitación contiene un mayor porcentaje en peso de saturados con respecto a aromáticos. En todas las reacciones de hidroprocesamiento tanto del blanco como con el uso de los catalizadores se nota una disminución en el contenido de resinas y asfaltenos, aunque no sucede en la misma proporción.

El porcentaje de resinas (figura 3.26) prácticamente no disminuyó con los catalizadores NiCoMo 1:1:0.5 y NiCoMo 1:1:2, sin embargo son los que presentan una mayor reducción en asfaltenos (figura 3.27) junto con el catalizador NiCoMo 1:1:1 con agitación. En cambio el catalizador NiCoMo 1:1:1 sin agitación es el que presenta el menor contenido de resinas (23 %) pero tiene el valor más alto en la fracción de asfaltenos (24 %).

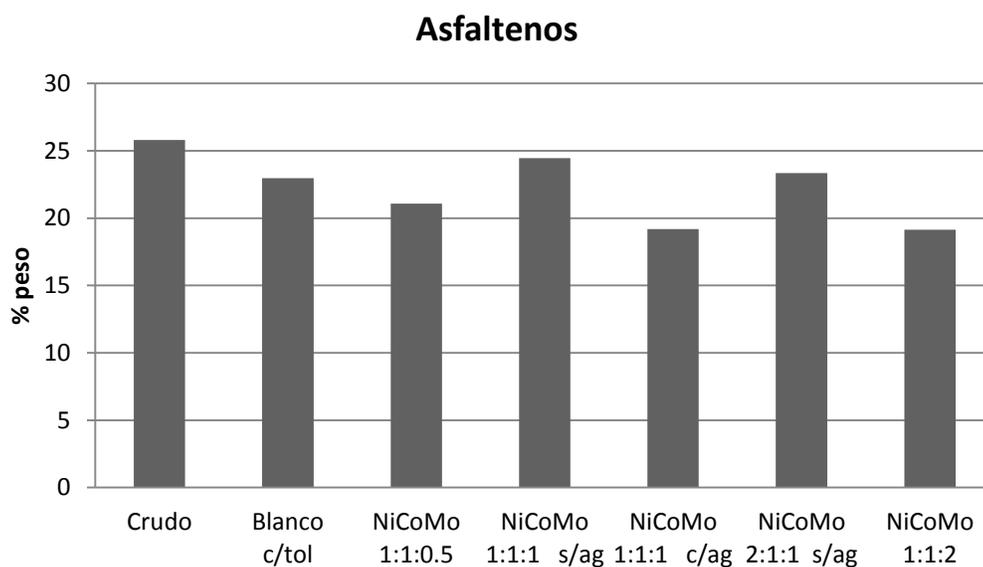


Figura 3.27: Fracción de asfaltenos en productos de reacción

La figura 3.28 muestra la conversión de asfaltenos, los resultados son muy distintos a pesar de que los catalizadores están compuestos de los mismos metales y tuvieron las mismas condiciones de temperatura, presión y tiempo de reacción. En este caso es evidente el papel que juega la agitación, ya que las conversiones de los catalizadores con agitación oscilan entre 18% y 26% mientras que los que no fueron homogeneizados durante la reacción presentan entre 5% y 10% de conversión. La agitación causa una mejor dispersión con el medio de reacción, lo cual reduce la barrera de transferencia de masa entre sólido, líquido y gas; con

poca agitación la velocidad de craqueo está limitada al contacto y la transferencia de moléculas grandes al catalizador [66].

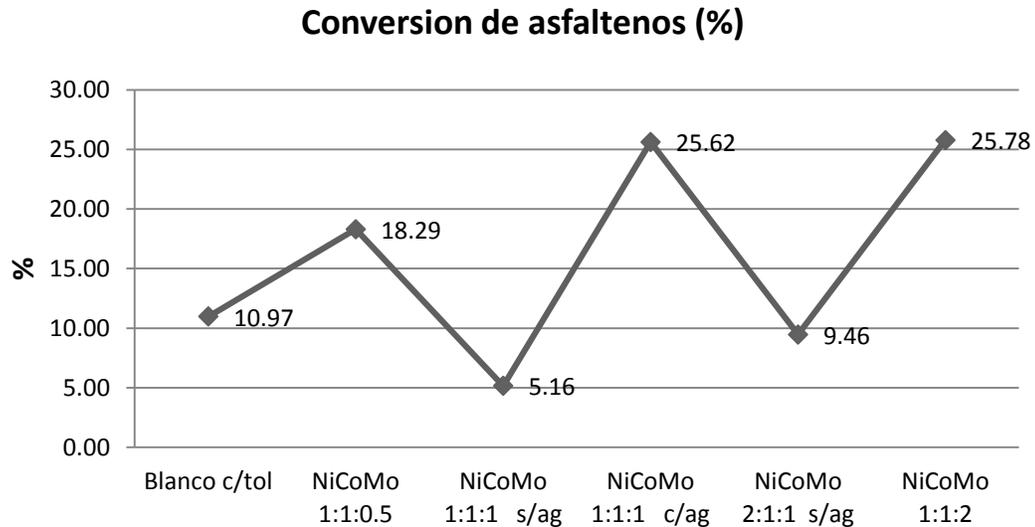


Figura 3.28: Conversión de asfaltenos

Asimismo el blanco con tolueno presenta conversiones bajas (11%) y aún con agitación no se produce el mismo efecto que con los catalizadores. Si bien el solvente puede mejorar algunas propiedades físicas del crudo, no sucede lo mismo con la composición química, la cual solo cambia mediante la reacción, de manera que la reducción en el contenido de asfaltenos que presenta el blanco puede atribuirse a la reacción de hidroprocesamiento térmico.

3.2.6 Destilación Simulada (SIM DIST)

Con el objetivo de efectuar una caracterización cualitativa y cuantitativa de los productos líquidos de reacción se aplicó la técnica de destilación simulada. La tabla 3.6 presenta los puntos de ebullición y porcentaje recuperado para cada uno de los catalizadores, del blanco y del crudo. Se observa que los puntos de ebullición finales no varían en gran medida, siendo los más altos los correspondientes a NiCoMo 1:1:0.5 y NiCoMo 2:1:1.

Los catalizadores utilizados destilan el 50% de su masa a diferentes temperaturas, mientras que el crudo debe alcanzar los 506°C para poder obtener dicha cantidad, la reacción con NiCoMo 1:1:1 sin agitación obtuvo el mismo porcentaje a los 406°C. A 500°C del crudo inicial sólo se recuperó un 50%, el blanco con tolueno, NiCoMo 1:1:0.5, NiCoMo 1:1:1 con agitación, NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:1:2 el 60% y NiCoMo 1:1:1 sin agitación casi un 70%.

Tabla 3.6: Destilación simulada de crudo y productos de reacción

% recuperado	PUNTOS DE EBULLICIÓN						
	Crudo	Blanco c/tol	NiCoMo 1:1:0.5	NiCoMo 1:1:1 s/ag	NiCoMo 1:1:1 c/ag	NiCoMo 2:1:1	NiCoMo 1:1:2
0	73	59	73	59	59	73	73
5	174	70	105	70	97	103	101
10	232	142	111	164	162	120	117
15	278	201	180	209	213	190	175
20	315	243	236	244	252	240	230
25	348	280	280	275	287	281	271
30	382	313	318	303	318	317	298
35	412	345	356	328	349	352	346
40	442	378	391	354	380	385	371
45	472	408	422	381	409	415	412
50	506	438	453	406	437	444	443
55	524	470	484	432	467	474	470
60	542	498	513	461	495	503	499
65	559	525	537	489	521	530	530
70	577	547	558	516	544	552	548
75	596	568	581	543	566	576	568
80	616	596	606	568	590	601	596
85	639	620	634	598	617	629	619
90	663	645	662	627	644	658	642
95	690	680	684	665	678	691	677
100	716	715	726	712	714	726	714

El comportamiento de los catalizadores sigue una tendencia similar, en general tienen un mejor desempeño que el crudo inicial pero el que muestra el mejor rendimiento de destilación es el producto de reacción con NiCoMo 1:1:1 sin agitación. La tabla 3.7 muestra los porcentajes de cada una de las fracciones consideradas de acuerdo a los puntos de

ebullición. Las fracciones líquidas fueron agrupadas en: nafta (220°C-), destilados medios (220°C – 380°C), pesados (380°C – 530°C) y residuos (- 530°C).

Tabla 3.7: Fracciones de crudo y productos de reacción obtenidos por SIM DIST

	Nafta (%)	Destilados medios (%)	Pesados (%)	Residuo (%)
T de corte	220°C	220-380°C	380-530	> 530°C
Crudo pozo 72	9	21	27	43
Blanco c/tolueno	17	23	25	35
NiCoMo 1:1:0.5	18	20	25	37
NiCoMo 1:1:1 s/ag	16	29	27	28
NiCoMo 1:1:1 c/ag	16	24	27	33
NiCoMo 2:1:1	18	21	26	35
NiCoMo 1:1:2	19	22	24	35

De acuerdo a los datos cuantitativos partiendo de 9% de nafta en el crudo (figura 3.29), el máximo en gasolinas fue alcanzado por la reacción con el catalizador NiCoMo 1:1:2 con un 19%, seguido por los catalizadores NiCoMo 1:1:0.5 y 2:1:1 con un 18%, el blanco resultó en un 17%, mientras que el catalizador NiCoMo 1:1:1 alcanzó un 16% en esta fracción.

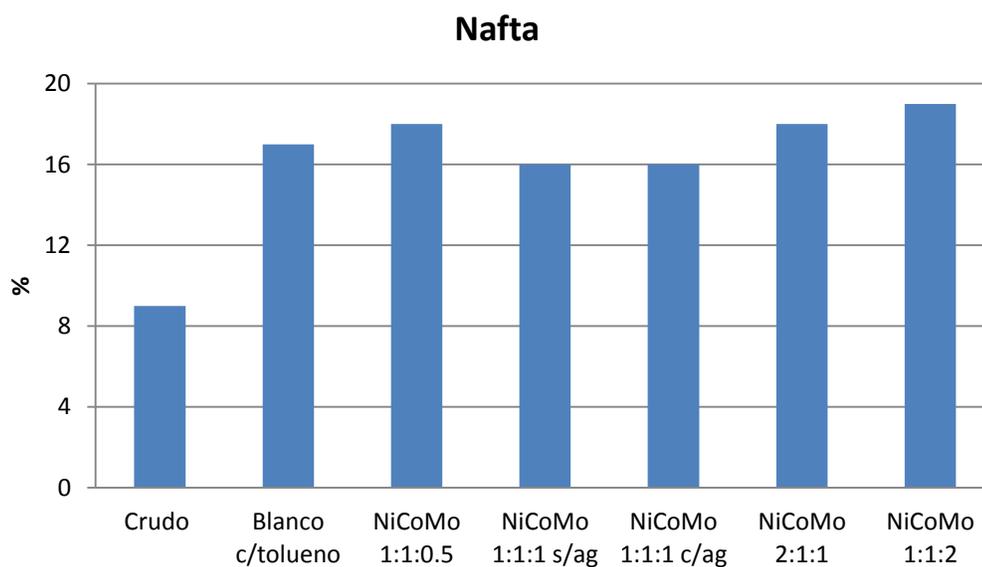


Figura 3.29 Fracción de nafta de productos de reacción

Se observaron cambios más significativos en el porcentaje de fracciones de gasolinas (figura 3.29) y de residuo en el blanco y los catalizadores. Las proporciones de las fracciones de destilados medios (figura 3.30) y pesados (figura 3.31) no variaron demasiado tomando valores entre 21 y 23 para destilados medios y entre 24 y 27 para pesados, con excepción del catalizador NiCoMo 1:1:1 sin agitación que mostró un valor de destilados medios de 29%, un porcentaje más alto que los pesados y residuo (figura 3.32).

El porcentaje más alto de residuo (37%) fue obtenido por el catalizador con menor proporción de molibdeno. El catalizador NiCoMo 1:1:1 con y sin agitación alcanzaron un valor de gasolina del 16%, sin embargo presentan una diferencia considerable en el residuo y los destilados medios, el catalizador sin agitación presentó el mejor resultado con una conversión del 29% a destilados medios y 28% a residuos contra el 24% a destilados y 33% a residuos para el catalizador con agitación.

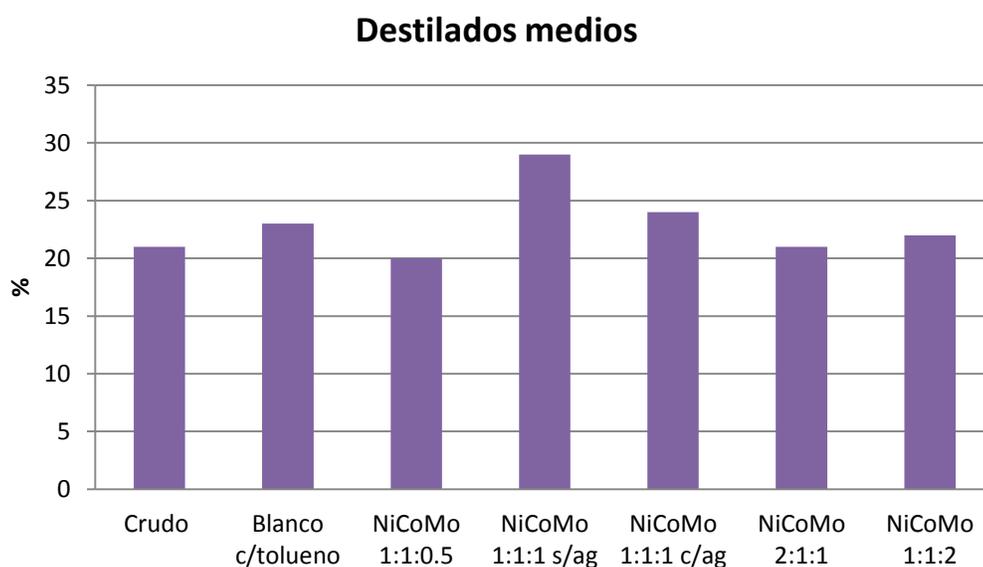


Figura 3.30 Fracción de destilados medios en productos de reacción

La figura 3.33 (ampliada en anexos) exhibe las curvas de destilación de los productos de reacción obtenidos con los catalizadores desarrollados en este trabajo, así como las que corresponden al blanco y al crudo original. Por la forma de estas curvas puede deducirse que las curvas que se desplacen hacia la derecha, significa que poseen una menor cantidad de

residuo y como consecuencia un rendimiento mayor de destilados ^[67]. La hidrodeseintegración de moléculas de alto peso molecular, como aquellas contenidas en la fracción de residuo, a moléculas de bajo peso molecular, causa cambios hacia la derecha de las curvas de destilación.

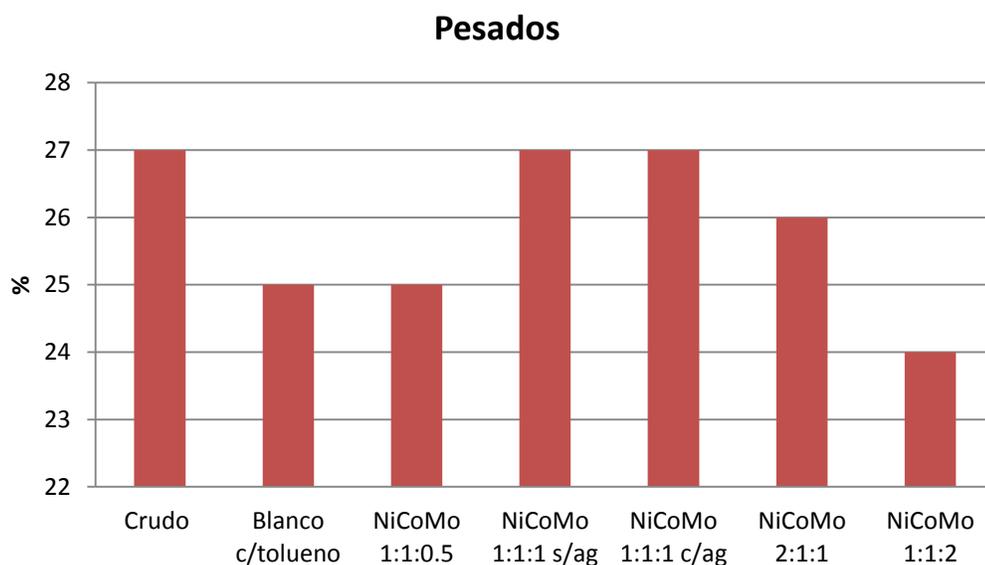


Figura 3.31 Fracción de pesados en productos de reacción

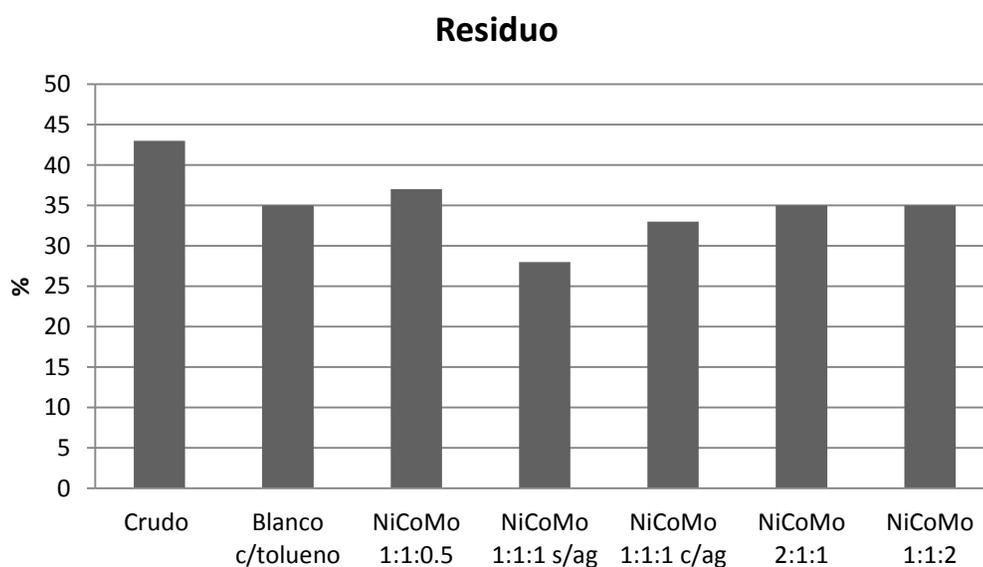


Figura 3.32 Fracción de residuos en productos de reacción

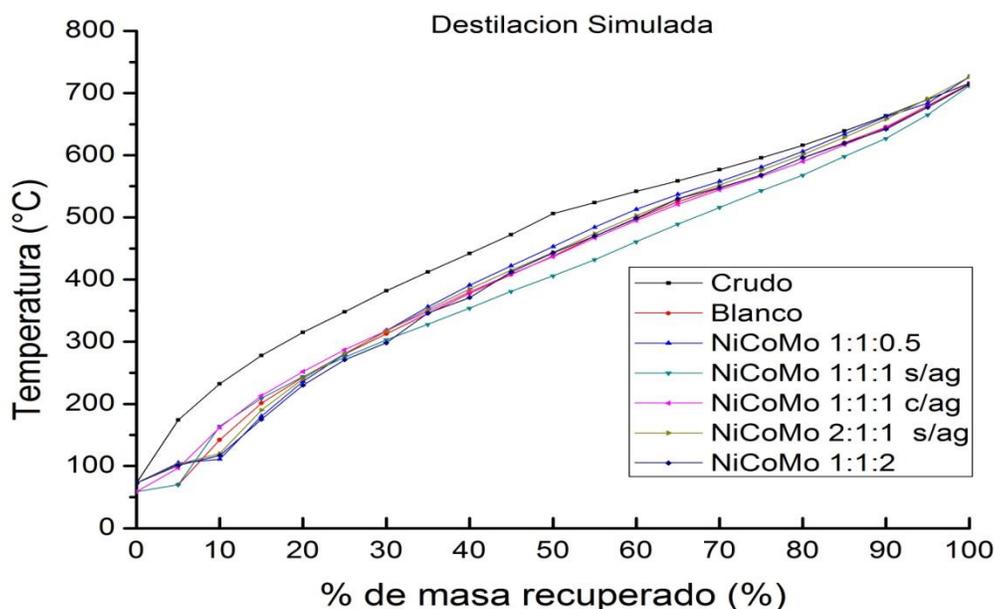


Figura 3.33 Gráfica de SIM DIST de productos de reacción y crudo

En la figura 3.34 se observa la conversión de la fracción de residuos en las reacciones de hidroprocesamiento. La conversión más baja corresponde al catalizador NiCoMo 1:1:0.5, el que tiene un contenido menor de molibdeno, entonces se esperaría que el catalizador con mayor cantidad de molibdeno presentara la mejor conversión, sin embargo, el catalizador con más contenido de molibdeno y níquel presentan la misma conversión que el blanco, es decir, que no se observa el efecto del catalizador ya que se obtuvo el mismo resultado con referencia a esta fracción que la reacción de hidrocradesintegración sin catalizador. El catalizador NiCoMo 1:1:1 exhibe las conversiones más altas de residuo, 23.26% de conversión con agitación y de 34.88% sin agitación.

Los catalizadores que presentan las conversiones más bajas de residuo son NiCoMo 1:1:0.5, NiCoMo 2:1:1 y NiCoMo 1:1:2 también son los que producen los porcentajes más altos de gasolina, mientras que las fracciones de destilados medios permanecieron sin cambios

significativos, esto indica que casi en su totalidad, el residuo convertido se transforma en nafta.

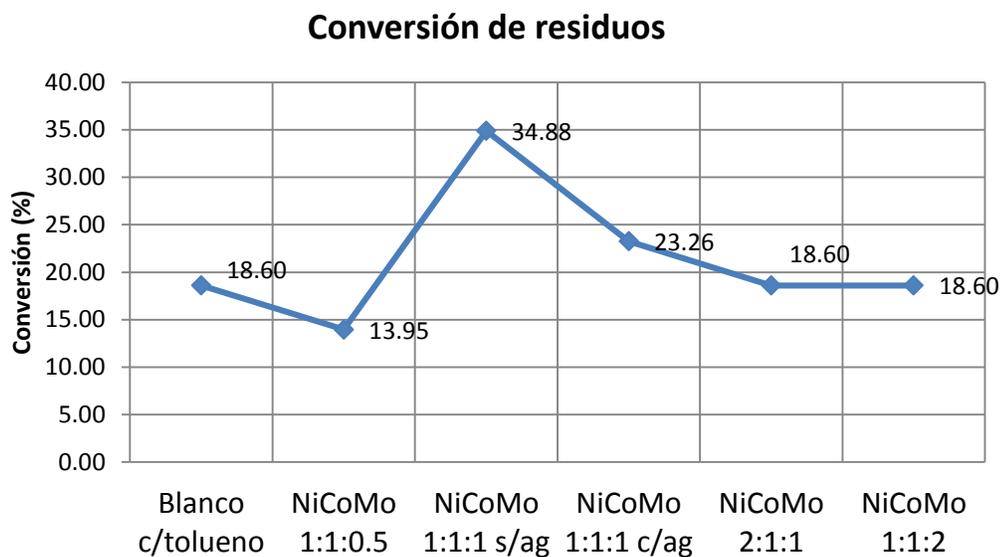


Figura 3.34: Conversión de residuos de productos de reacción

En cambio para el catalizador NiCoMo 1:1:1, la transformación del residuo estuvo también orientada hacia la generación de destilados medios, no solo de nafta.

Las nanopartículas observadas en las imágenes de microscopía presentan en general un tamaño menor a 50 nm. En su mayoría entre 20 nm y 30 nm con morfología esférica y cuasi esférica. En todas las fotomicrografías se observan nanopartículas dispersas con escasa presencia de aglomerados.

De acuerdo a los análisis químicos, el catalizador NiCoMo 1:1:2 promueve una mayor remoción de nitrógeno y azufre, lo cual puede ser atribuido a su mayor contenido de molibdeno^[62]. Por su parte el níquel en NiCoMo 2:1:1 favorece a la reacción de hidrodesnitrógenación sobre la reducción de azufre. Se ha reportado que los catalizadores de NiMo muestran una actividad más alta en HDN que otros catalizadores^[13].

El catalizador NiCoMo 1:1:2 muestra la mayor distribución de tamaño de partícula y baja estabilidad de acuerdo al potencial zeta, sin embargo tales características no influyeron en su actividad ya que junto con NiCoMo 1:1:1 presenta la mejor conversión de asfaltenos^[55], lo cual denota que tan activo es el catalizador en la hidrodeseintegración de fracciones pesadas en el crudo.

El primero genera mayor cantidad de aromáticos mientras que el segundo se orienta más hacia la producción de saturados. La agitación mecánica claramente favorece la transformación de asfaltenos^[66], esta condición representó una ventaja sobre NiCoMo 1:1:1 sin agitación y NiCoMo 2:1:1 que obtuvieron conversiones de asfaltenos menores al blanco.

Con respecto a los análisis de reología, el catalizador que promovió la menor viscosidad es NiCoMo 1:1:1 con agitación, también es uno de los que muestran las conversiones más altas de asfaltenos, menor contenido de azufre y es el único catalizador cuyo producto de reacción contiene más saturados que aromáticos. A pesar de que el producto de reacción del catalizador NiCoMo 1:1:2 mostró la más alta conversión de asfaltenos y menor contenido de nitrógeno y azufre, posee la cantidad más alta de resinas, lo cual fue reflejado en la alta viscosidad mostrada, solo después del blanco.

El catalizador con menor contenido de molibdeno (NiCoMo 1:1:0.5) presenta tamaños de partícula menores a 10 nm en su mayoría, asimismo es el que exhibe mayor estabilidad de acuerdo al potencial zeta, sin embargo muestra la menor conversión de residuos en destilación simulada, no incrementó el porcentaje de saturados del crudo pesado, y en cambio si presenta un alto porcentaje de resinas. También muestra la menor conversión de asfaltenos entre los catalizadores que tuvieron agitación. Se observa que la falta de molibdeno actúa en detrimento de la actividad del catalizador. Los catalizadores más usados para hidroprocesamiento son Mo, Ni, W, Co y Fe, con el Mo y el Fe teniendo la más alta y baja actividad catalítica respectivamente^[57].

El producto de reacción del blanco con tolueno es menos denso que el crudo original, pero solamente redujo la viscosidad de este en un 22%, presenta la mayor concentración de azufre y nitrógeno y su conversión de asfaltenos es la más baja entre las reacciones que tuvieron agitación. Las condiciones de presión y temperatura juegan un papel imprescindible

en el hidroprocesamiento, sin embargo es necesario el uso del catalizador para obtener mejores resultados. De igual forma, la presencia de tolueno en esta reacción tuvo un impacto positivo en la densidad pero no tuvo un buen desempeño en reología.

CONCLUSIONES

Por medio del método de microemulsión en micela inversa, usando AOT como surfactante y tolueno como fase dispersa, se obtuvieron nanopartículas trimetálicas de NiCoMo con diámetros de partícula inferiores a 50 nm y morfología esférica. Las nanopartículas además se encuentran dispersas y no presentan tendencia a la aglomeración.

Los nanocatalizadores preparados con distintas proporciones molares de cada metal, fueron sometidos a reacciones de hidroprocesamiento utilizando 0.25g de catalizador en microemulsión con 65g de crudo, con condiciones de 350°C y 9.8 MPa.

La reacción con el catalizador NiCoMo 1:1:2 redujo la densidad del crudo de 12 a 17°API y disminuyó la viscosidad de este en un 36% a 60°C. También produjo la remoción de azufre y nitrógeno en un 25% y 27% respectivamente. Por su parte NiCoMo 1:1:1 permitió la reducción de la viscosidad en el crudo en un 90% a 60°C y ambos catalizadores presentaron una conversión de asfaltenos de 25%.

El grado de repulsión entre las cargas de las nanopartículas y el tamaño de partícula no fueron determinantes en la actividad de los catalizadores, ya que en general, la mayoría de las nanopartículas en todos ellos miden entre 20 y 30 nm y presentan una morfología similar, además intervino otro factor, la agitación mecánica. De acuerdo a las mediciones de DLS y microscopía, al aumentar el contenido de molibdeno en el catalizador, se obtiene una distribución más amplia de tamaño de partícula, sin embargo la presencia de este metal en mayor medida, dió como resultado un mejor desempeño en las reacciones de hidroprocesamiento, produciéndose el efecto contrario con el menor contenido de este.

BIBLIOGRAFÍA

1. Orduño Arzate S, *El mundo del petróleo: Origen, usos y escenarios*, Fondo de cultura económica (México) 211 pags, 2010.
2. Covantes H, *El petróleo*, Ed. Conmemorativa, Petróleos mexicanos, 176 pags, México, 1988.
3. Wauquier J.P, *El Refino del Petróleo*, Ediciones Díaz de Santos, 462 pags, Francia 2004.
4. Figueroa E, *El comportamiento económico del mercado del petróleo*, Ediciones Díaz de Santos, España 2015.
5. Alvarado V, Manrique E, *Enhanced Oil Recovery: Field Planning and Development Strategies*, Elsevier, USA 2010.
6. Castañeda LC, *Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils*, Catal. Today 220-222 (2014) 248-273.
7. Satterfield Charles, *Heterogeneous Catalysis in industrial practice*, Mc Graw Hill, 2ª ed, 1991.
8. Gary James H., *Petroleum refining: technology and economics*, CRC Press, 5ª ed, 2007.
9. Blanco J, Linarte R, *Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales*, Trillas, 1era ed, 1976.
10. Ancheyta J, Rana M, Furimsky E, *Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial*, Catal. Today 109 (2005) 3-15.
11. Okunev AG, *Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks*, Russian Chemical Reviews 84 (2015) 981-999.
12. Angeles MJ, Leyva C, Ancheyta J, Ramírez S, *A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst*. Catal. Today 220-222 (2014) 274-294.
13. Maity S.K., Ancheyta J., Soberanis L., Alonso F., *Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude*, Appl. Catal. A: Gen 253 (2003) 125-134.
14. Eijsbouts S, Mayo SW, Fujita K, *Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application*, Appl. Catal. A:Gen 322 (2007) 58-66.

15. Chianelli R, Berhault G, Torres B, *Unsupported transition metal sulfide catalysts; 100 years of science and application*, Catal. Today 147 (2009) 275-286.
16. Scott C.E., *Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating*, Catal. Today 250 (2015) 21-27.
17. Pereira-Almao P., Nassar N., *Nanoparticle technology for heavy oil in situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges*, Applied Energy 133 (2014) 374-387.
18. Rana Mohan S, Sámano V. *A review of recent advances of process technologies for upgrading of heavy oils and residua*. Fuel 86 (2007) 1216-1231.
19. Carballo Luis M, *Introducción a la Catálisis Heterogénea*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá 2002.
20. Urquijo Morales, *Síntesis de nanopartículas magnéticas y su implementación como ferrofluidos* (tesis de posgrado), Universidad de Antioquía, 2007.
21. Valenzuela C, *Química General: Introducción a la Química Teórica*, Ediciones Universidad de Salamanca, 1994.
22. Fernández Arteaga A, *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W* (tesis doctoral), Universidad de Granada, 2006.
23. Lopez-Quintela M.A., Tojo C. *Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions*. Colloid and interface science 9 (2004) 264-278.
24. Maqsood Ahmad M, MohammaYounus W. *Microemulsion method: a novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials*. Arabian Journal of Chemistry 5 (2012) 397-417.
25. Fanun M, *Microemulsions: Properties and Applications*, CRC Press, 2009
26. Cao G, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, 2011.
27. Chun-Jiang, *Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst*, Phys. Chem.13 (2011) 2457-2487.
28. Zielinska-Jurek, *Microemulsions: An introduction to Properties and Applications*, In Tech, (2012).
29. Kai Lun Lee. *Applications and use of Microemulsions*. Department of chemical engineering and chemical technology. November 2010.

30. T.T.Y Tan, *Microemulsion Preparative Methods (Overview)*, Comprehensive Nanoscience and Technology, Volume 5: Self Assembly and Nanochemistry (2011) 399-441.
31. Bucak S, Rende D. *Colloid and Surface Chemistry: A laboratory guide for exploration of the Nano World*. CRC Press. USA 2014.
32. Eastoe J, *Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles*, Advances in Colloid and Interface Science (2006) 128-130.
33. Khadzhiev S, Kadiev K, *Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media*, Advances in Colloid and Interface Sciences (2013) 197-198.
34. Eriksson S, *Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis*, Applied Catalysis A: General 265 (2004).
35. Galarraga CE, Pereira-Almao P. *Hydrocracking of Athabasca bitumen using submicronic multimetallic catalysts at near in-reservoir conditions*. Energy Fuels 24 (2010) 2383–9.
36. Rivera J, Gutierrez J, Romero J.A., *Use of unsupported mechanically alloyed NiWMoC nanocatalyst to reduce the viscosity of aquathermolysis reaction of heavy oil*, Catal Comm 43 (2014) 131-135.
37. Wongwailikhit K, Saranporn H, *The preparation of iron III oxide nanoparticles using w/o microemulsion*. Materials Letters 65 (2011) 2820-2822.
38. Zhang W, Qiao X. *Synthesis and characterization of silver nanoparticles in AOT microemulsion system*. Chemical Physics 330 (2006) 495-500.
39. Hashemi R, Nassar R, *Enhanced Heavy Oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: A study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery*, Energy Fuels 27 (2013) 2194- 2201.
40. Chen L, Kong W. *Synthesis and characterization of Mn-Co-Ni-O ceramic nanoparticles by reverse microemulsion method*. Ceramics International 41 (2015) 2847-2851.
41. Liu D, Du H, *Reverse Microemulsion Synthesis and Characterization of Nano Nickel Sulfide Catalyst for Residue Slurry-Phase Hydrocracking*. Energy Fuels 29 (2015) 3353-3358.
42. Gul Hur Y, Min-Sung K, *Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS₂ catalyst*, Fuel 137 (2014) 237-244.

43. Nguyen TS, *Promotion effects with dispersed catalysts for residue slurry hydroconversion*, Fuel 160 (2015) 50-56.
44. Wei Q, Zhou Y, *Effects of Citric Acid as a chelating agent on the performance of a heavy oil hydrotreatment catalyst*. ACS Symposium Series (2011).
45. Moulik SP, *On the versatile surfactant aerosol-ot (AOT) its physicochemical and surface chemical behaviours and uses*, Proc. Indian natn. Sci Acad 62 (1996) 215-232.
46. Berne B.J, Pecora R, *Dynamic Light Scattering with applications to chemistry, biology and physics*, Dover publications inc, USA 2000.
47. Ertl G, Knozinger H, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley VCH, Vol 3, Germany 2008.
48. Goldstein, J. I., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3ra ed, Plenum Press, Nueva York, 2003
49. García Quesada J, *Técnicas reométricas*, Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante, 2008.
50. ASTM D4124 Método de prueba estándar para la separación de asfalto en cuatro fracciones.
51. Espinosa-Peña M, Figueroa-Gómez Y, *Simulated Distillation Yield Curves in Heavy Crude Oils: A Comparison of Precision between ASTM D-5307 and ASTM D-2892 Physical Distillation*, Energy&Fuels 18 (2004) 1832-1840.
52. Patel P, Monpara M, *Formulation and Evaluation of Microemulsion Based Gel of Itraconazole*, Pharmagene Vol:1 Issue:2 (2013)
53. Ihnfeldt RV, *The effects of chemistry on the colloidal behavior of alumina slurries and copper nanohardness for copper chemical mechanical planarization*, (tesis doctoral) Universidad de San Diego, 2008.
54. Ramos R, *Ultrasound assisted synthesis of nanometric Ni, Mo, NiMo and CoMo HDS catalysts*, Catalysis Today 133–135 (2008) 277–281.
55. Zhang J, *Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution*, Materials Letters 62 (2008) 1521–1524.
56. Jayakumar O, *Synthesis and characterization of stoichiometric NiCo nano particles dispersible in both aqueous and non aqueous media*, Solid State Communications 149 (2009) 1769_1771.

57. Rute F, *Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: Multimethod determination of particle sizes*, Environ Sci Technol 43 (2009) 7277 – 7284.
58. L.E. Sutton (Ed.) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules & Ions* (Supplement 1956-1959) Special Publication No.18 The Chemical Society 1965.
59. Lai W, Chen Z, *NiMoS flower like structure with self assembled nanosheets as high-performance hydrodesulfurization catalysts*, Royal Society of Chemistry, 00 (2013) 1-8.
60. Wang T, *A highly efficient and stable biphasic nanocrystalline Ni–Mo–N catalyst for hydrogen evolution in both acidic and alkaline electrolytes*, Nano Energy 22 (2016) 111-119.
61. Hasan S, Ghannam M, *Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation*, Fuel 89 (2010) 1095-1100.
62. Hashemi R, Nassar N, *In situ upgrading of Athabasca Bitumen using multimetallic ultradispersed nanocatalysts in an oil sands packed bed column: Part 1, produced liquid quality enhancement*, Energy Fuels 28 (2014) 1338-1350.
63. Sahu R, Song B, *Upgrading of vacuum residue in batch type reactor using Ni-Mo supported on goethite catalyst*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2015).
64. Alsobaai A.M., Zakaria R, *Hydrocracking of petroleum gas oil over NiW/MCM-48-USY composite catalyst*, Fuel Processing Technology 88 (2007) 921-928.
65. Ancheyta-Juarez, Betancourt-Rivera, *An exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating*, Energy&Fuels 15 (2001) 120-127.
66. Abarasi H, *A comparative study of fixed bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using CAPRI*, Chemical Engineering Journal 282 (2015) 213-223.
67. Ortiz-Moreno H, Ancheyta-Juarez J. *Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry phase batch reactor II. Effect of catalysts load*. Fuel 130 (2014) 263-272.

ANEXOS**Métodos de prueba estándar para la separación de asfalto en cuatro fracciones**

ASTM D-4124-97

Método B**MATERIALES Y EQUIPOS**

- Columna cromatográfica de vidrio: 510 mm de largo y 25 mm de diámetro interno
- Accesorios: Baño de vapor, bomba de vacío, suministro de nitrógeno y horno para secado.
- Vasos: graduados de 100 ml y 150 ml
- Embudos
- Crisol de Gooch
- Embudo de separación de 500 ml
- Embudo Erlenmeyer de boca ancha, 500 ml con tapón de goma
- Matraz de succión de 500 ml
- Disco de evaporación de porcelana, 16 cm
- Pad de fibra de vidrio, 3.2 cm de diámetro
- Dedal de extracción, 26/60 mm
- Agitador

REACTIVOS Y ABSORBENTE

- Alúmina F-20 grado cromatográfico, calcinada a 413°C por 16 h y almacenada en un desecador.
- N-Heptano, 99% en grado de pureza mínimo.
- Metanol anhidro
- Tolueno, grado reactivo
- Tricloroetileno, punto de ebullición de 86.5°C a 87.5°C

PROCEDIMIENTO

1. Separación de asfaltenos y petrolenos
 - Pesar 0.001g y colocar dentro de un matraz Erlenmeyer la suficiente cantidad de asfaltenos de manera que se obtengan 2g de petrolenos como se indica en la siguiente ecuación:

$$\text{Peso de la muestra, g} = 200 / (100 - \% \text{ asfaltenos})$$

A menos que los asfaltenos se encuentren en forma granular, calentar el matraz y dispersar la muestra en el fondo y los lados del matraz antes de adicionar el solvente n-heptano en una razón de 100 ml por cada gramo de muestra. Instalar un agitador en el

matraz antes de colocarlo con su contenido en un baño de vapor. El agitador debe rotar dentro de un tapón de goma, que es usado para sellar el matraz Erlenmeyer con el fin de reducir la evaporación de n-heptano. Mantener la temperatura del solvente cerca del punto de ebullición y agitar el contenido a una velocidad moderada por 30 min. Después de la digestión, remover el matraz y el agitador del baño. Enjuagar el agitador conforme es retirado del matraz con n-heptano de una pizeta.

- Cubrir el matraz con un tapón de goma y dejar toda la noche a temperatura ambiente de forma que los asfaltenos precipitados puedan asentarse en el fondo del matraz. Instalar un crisol de Gooch apropiadamente colocado con un papel filtro y un matraz de succión de 500 ml. El embudo de separación de 500 ml debe estar suspendido aprox 25 mm por encima del centro del papel filtro. Decantar tanto como sea posible de la solución heptano-petroleno de la mezcla preparada y colocarla en el embudo de separación.
 - Mojar el papel filtro en el crisol de Gooch con n-heptano de una pizeta y aplicar suficiente succión al matraz para asegurar el papel filtro a la superficie del crisol, antes de iniciar el paso de filtración. Agregar la solución de petroleno del embudo de separación a una velocidad controlada. Transferir el contenido que queda en el matraz Erlenmeyer directamente al crisol de Gooch usando solvente adicional de la pizeta y lavar repetidamente los asfaltenos hasta que el filtrado se vuelva incoloro. Probar el filtrado para insolubles colocando una gota del filtrado en el papel filtro. Si aparece un anillo, debe volver a filtrarse. El componente de asfaltenos adheridos al matraz, agitador, etc pueden recuperarse disolviendo el residuo con un solvente. Remover el solvente usando procedimientos estándar de laboratorio, llevando el registro de masa.
2. Evaporación de solvente
- Remover el crisol del soporte y dejarlo a temperatura ambiente por 10 min para permitir que se evapore la mayor cantidad de heptano posible. Después colocar el crisol conteniendo los asfaltenos en un horno a 104°C y secar hasta que se alcance un peso constante. Registrar la masa de los asfaltenos recuperados. Los filtrados conteniendo petrolenos deben transferirse a un disco de evaporación de 160 mm y el volumen del solvente reducido usando un baño de vapor y un burbujeo de nitrógeno. No saturar el disco de evaporación. Concentrar la solución de petrolenos a cerca de 20 ml, después transferir el concentrado a un vaso de 100 ml. El concentrado de petroleno debe ser lo suficientemente fluido para permitir una fácil transferencia del concentrado a la columna cromatográfica para separaciones subsecuentes en las tres fracciones definidas.

- Instalar la columna con anexos. Un papel filtro cóncavo cortado del fondo de un dedal de extracción se coloca en el fondo de la columna seguido de 25 mm de fibra de vidrio. Aflojar la tapa superior de la columna 0.5 pulgadas, después añadir 150 g de alúmina F-20 calcinada, con agitación suave de la columna. Cuando la alumina ha sido agregada, tapar la columna con un objeto de goma si es necesario para reducir la altura de la cama de alumina a 380 ± 10 mm. Colocar fibra de vidrio en la parte superior de la cama de alumina. Inmediatamente humedecer la columna con 20 ml de n-heptano, después transferir el concentrado de petrolenos a la columna usando una mínima cantidad de n-heptano (ver tabla 1). Comenzar la adición de eluyentes con n-heptano de la misma presión que el embudo a una velocidad de 2 a 3 ml/min. Simultáneamente coleccionar el eluyente a una velocidad de 2 a 3 ml/min en el embudo receptor y posteriormente drenar el eluyente en vasos de 150 ml, de acuerdo al procedimiento en la tabla 1.
- Agregar el nuevo eluyente a la columna antes del eluyente final, el corte del eluyente previo es tomado. Basado en estudios anteriores, tales procedimientos regulan la separación de las fracciones. Este procedimiento requiere mucha atención especialmente durante la colección de saturados y fracciones de naftenos aromáticos. El volumen eluido de los saturados puede variar y el punto de corte debe hacerse si el color amarillo está presente antes de obtener el volumen prescrito de eluyente. El punto de corte entre los naftenos aromáticos y polares aromáticos es más obvio y puede mejorarse incrementando el volumen del corte como se observa al descenso del anillo aromático polar negro. El volumen de elución varía con la composición de la alimentación y el punto de corte debe hacerse al momento que el anillo negro alcanza el fondo de la cama de alúmina. La fracción de aromáticos produce un eluyente de amarillo a rojo oscuro, mientras que el eluyente de los polares es casi negro. Lo que queda en la columna es el solvente coleccionado por gravedad al final del proceso de elución y debe ser esencialmente incoloro.

TABLA 1 Proceso de separación

Volumen de alimentación de la columna	Fracciones recibidas en contenedores de elución		
	mL	Fracción	Total mL
Solvente n-heptano	65		
Tolueno	35	Saturados	100
Tolueno	100		
Metanol/tolueno 50/50	100	Aromáticos	200
Tricloroetileno	200		
Columna		Polares	200

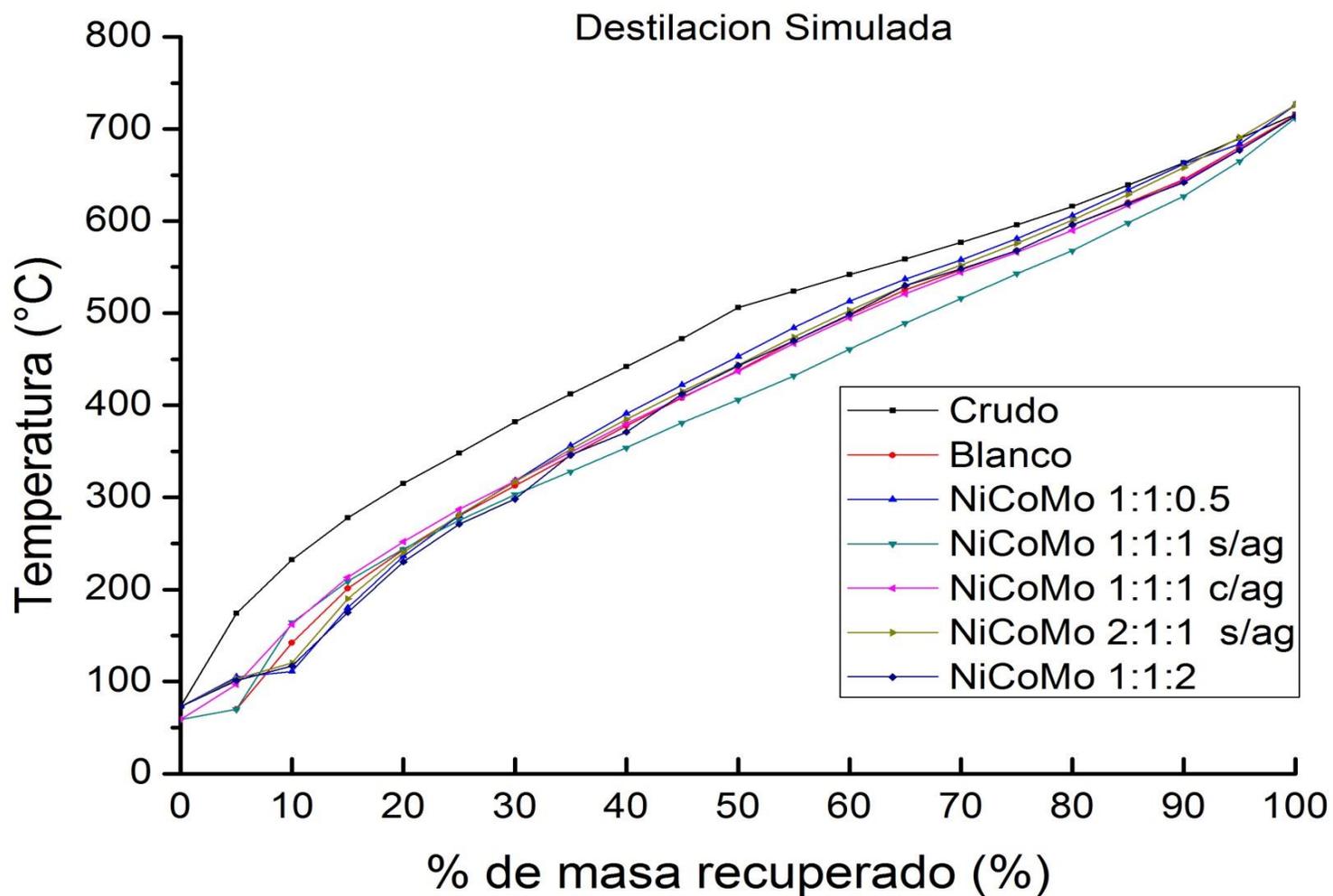


Figura 3.33 Gráfica de SIM DIST de productos de reacción y crudo