



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Síntesis y caracterización de carburo de Mo W y su aplicación para la desulfuración de crudos extrapesados

Tesis que para obtener el grado de
M. en C. en Ing. Metalúrgica

Presenta:

Ing. Martin Martínez Ruíz

Directores:

Dra. Lucía Graciela Díaz Barriga Arceo

Dr. Vicente Garibay Febles



Ciudad de México, enero de 2020.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
 REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis,

designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:

para examinar la tesis titulada:

por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	MARTÍNEZ	Apellido Materno:	RUIZ	Nombre (s):	MARTÍN
-------------------	----------	-------------------	------	-------------	--------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes.

Comisión Revisora de Tesis

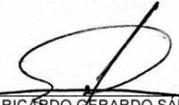

 DRA. LUCÍA GRACIELA DÍAZ BARRIGA
 ARCEO DIRECTOR DE TESIS
 12795-EE-17
 COLEGIADO TITULAR


 DR. VICENTE GARIBAY FEBLES
 DIRECTOR DE TESIS
 (EXTERNO-IMP)

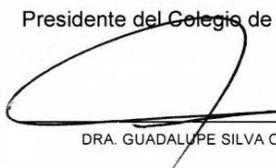

 DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES
 14639-EJ-19/6
 COLEGIADO TITULAR


 DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA
 12023-EJ-16
 COLEGIADO TITULAR


 DRA. CARMEN REZA SAN GERMAN
 12261-ED-16
 (EXTERNA-ESIQIE)


 DR. RICARDO GERARDO SÁNCHEZ ALVARADO
 13542-EA-18/3
 COLEGIADO TITULAR

Presidente del Colegio de Profesores


 DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 11 del mes Diciembre del año 2019, el (la) que suscribe Martín Martínez Ruíz alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B170040, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Lucía Graciela Díaz Barriga Arceo y el Dr. Vicente Garibay Febles y cede los derechos del trabajo intitulado Síntesis y caracterización de carburo de Mo W y su aplicación para la desulfuración de crudos extrapesados , al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección mrui913.mr@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Martín Martínez Ruíz
Nombre y firma

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a la directora de esta tesis, Dra. Lucía G. Díaz Barriga Arceo, por la dedicación y apoyo que ha brindado a este trabajo, por brindarme incondicionalmente su amistad, por motivarme a seguir adelante y porque sin usted este trabajo no habría sido posible gracias por la confianza ofrecida.

Un trabajo de investigación es siempre fruto de la unión de varios esfuerzos que corresponden a otras personas. En este caso mi más sincero agradecimiento al Dr. Vicente Garibay Febles, del Instituto Mexicano del Petróleo y al Dr. Leonardo González Reyes, de la Universidad Autónoma Metropolitana. Gracias por su amabilidad para dedicarme su tiempo y las facilidades en la realización de los análisis de las microscopías electrónicas.

Debo agradecer en especial a mi familia de quienes siempre he recibido su apoyo y cariño.

A los miembros del jurado por el tiempo dedicado para la revisión cuidadosa de este texto y sus valiosas sugerencias en momentos de duda.

Asimismo, agradezco a mis compañeros de posgrado por brindarme su amistad, apoyo personal y humano, haciendo más amena mi estancia durante el posgrado.

Índice

Resumen	V
Abstract	VI
Introducción	1
Objetivos	2
CAPITULO I Marco Teórico	
1.1 El petróleo	3
1.1.1 Composición elemental	3
1.2 Extracción de crudo	12
1.2.1 Recuperación primaria	13
1.2.2 Recuperación secundaria	15
1.2.3 Recuperación mejorada (terciaria)	16
1.3 Clasificación	17
1.4 Prospectiva de producción	18
CAPITULO II Síntesis de nanomateriales	
2.1 Síntesis de nanomateriales	20
2.2 Aleado mecánico	21
2.3 Catalizadores	22
2.4 Carburos de metálicos	23
2.5 Metales de transición	24
CAPITULO III Metodología experimental	
3.1 Síntesis	28
3.2 Caracterización	29
3.2.1 Difracción de rayos X	29
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión	29
3.2.3 Microdureza Vickers	29
3.3 Evaluación catalítica	30
3.3.1 FTIR	30
CAPITULO IV Análisis y discusión de resultados	
4.1 Caracterización microestructural y morfológica	31
4.1.1 Difracción de rayos X	31
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido	40
4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión	49
4.1.4 Microdureza Vickers	52
4.2 Evaluación catalítica	53
4.2.1 FTIR	53
Conclusiones	58
Referencias	59
Anexos	62

Índice de figuras

Figura 1 Estructura química de las parafinas.	3
Figura 2 Estructura química de los isópentanos.	5
Figura 3 Estructura química de algunas olefinas.	5
Figura 4 Estructura química de dos estructuras naftenicas.	6
Figura 5 Estructura química de algunos compuestos aromáticos.	7
Figura 6 Estructura química de compuestos de azufre.	8
Figura 7 Corrosión generada por la presencia de azufre en un tubo de distribución.	9
Figura 8 Compuestos básicos de nitrógeno contenidos en petróleo crudo.	10
Figura 9 Compuestos no básicos de nitrógeno contenidos en petróleo crudo.	10
Figura 10 Estructura química de los fenoles.	11
Figura 11 Estructura de la porfirina metálica.	12
Figura 12 Estructura geológica de un yacimiento.	13
Figura 13 Mecanismo de empuje por gas disuelto.	14
Figura 14 Mecanismo de empuje de una capa de gas.	14
Figura 15 Mecanismo de empuje hidrostático.	15
Figura 16 Producción estimada de petróleo por tipo 2016-2030.	19
Figura 17 Recipientes y medios de molienda usados en AM.	21
Figura 18 Estructura atómica del átomo de carbono.	23
Figura 19 Diagrama del átomo de carbono en estado fundamental y en estado hibridado.	24
Figura 20 Configuración electrónica de los metales de transición.	24
Figura 21 Diagrama de flujo metodología experimental.	27
Figura 22 Molino horizontal Heiko (izquierda) y molino vibratorio Spartan (derecha)	28
Figura 23 Equipo microhardness tester FM de la marca Future-Tech.	30
Figura 24 Patrones de difracción de los polvos elementales a) C (PCPDFWIN 12-02112),b) Mo (PCPDFWIN 42-1120) y c) W (PCPDFWIN 04-0806).	32
Figura 25 Patrones DRX de la mezcla MoWC (50% C-50% metales) a diferentes horas de molienda en un molino de baja energía.	33
Figura 26 Patrones DRX de la mezcla MoWC (25% C-75% metales) a diferentes horas de molienda en un molino de baja energía.	34
Figura 27 Patrón DRX de la mezcla MoWC a diferentes horas de molienda en un molino de baja energía, en la región de 40° a 41°.	35
Figura 28 Patrones DRX de la mezcla MoWC a diferentes horas de molienda en un molino de alta energía.	36
Figura 29 Patrón DRX de la mezcla MoWC a 150 horas de molienda en un molino de alta energía, en la región de 40° a 41°.	37
Figura 30 Sitios intersticiales a) tetraédricos y b) octaédricos en una estructura BCC.	38
Figura 31 Estructura propuesta de la fase MoWC.	
Figura 32 Micrografías de MEB de los polvos elementales a) Grafito, b) Molibdeno y c) Tungsteno.	41
Figura 33 Micrografías de los polvos sometidos a molienda mecánica a 75 (a) y b)), 125 (c) y d)) y 150 (e) y f)) horas tomadas a diferentes aumentos.	43
Figura 34 Micrografías de los polvos sometidos a 150 horas de molienda mecánica tomada a 60000 aumentos.	44

Figura 35 a) Espectro de rayos X, b) mapeos elementales y c) análisis semicuantitativo de la muestra molida a 75 horas.	45
Figura 36 a) Espectro de rayos X, b) mapeos elementales y c) análisis semicuantitativo de la muestra molida a 125 horas.	47
Figura 37 Espectro de rayos X y análisis semicuantitativo de la muestra molida a 150 horas.	48
Figura 38 Mapeos elementales mostrando la distribución del C, W, Mo, O y Fe de la muestra sometida a 150 horas de molienda mecánica.	49
Figura 39 a) Micrografía MET de alta resolución de una partícula de la fase MoWC a 150 horas de molienda, b) imagen de la medición de la distancia interplanar.	50
Figura 40 a) Micrografía METHR de una partícula perteneciente al sistema MoWC a 150 horas de molienda, b) medición de la distancia interplanar con el software D.M. b) imagen IFFT del área seleccionada, Transformada Rápida de Fourier simulada (FFT), e) mascara de FFT.	51
Figura 41 a) Micrografía MET de alta resolución del sistema MoWC a 150 horas de molienda, b) medición de las distancias interplanares con el software D.M., c) imagen IFFT del área seleccionada d) Transformada Rápida de Fourier simulada (FFT), e) mascara de FFT.	52
Figura 42 Variación de la microdureza Vickers en función al tiempo de molienda.	54
Figura 43 Espectroscopia de IR del crudo extrapesado sometido a acuatermólisis a 100 °C, a) sin catalizador, y con los catalizadores molidos a b) 125 horas y c) 150 horas.	55
Figura 44 Espectroscopia de IR del crudo extrapesado sometido a acuatermólisis a 150 °C, a) sin catalizador, y con los catalizadores molidos a b) 125 horas y c) 150 horas.	56
Figura 45 Espectroscopia de IR del crudo extrapesado sometido a acuatermólisis a 200 °C, a) sin catalizador, y con los catalizadores molidos a b) 125 horas y c) 150 horas.	57

Índice de tablas

Tabla 1 Elementos típicos del petróleo crudo.	3
Tabla 2 Propiedades físicas de algunas parafinas.	4
Tabla 3 Propiedades físicas de algunas olefinas.	6
Tabla 4 Concentración de azufre de acuerdo al tipo de crudo.	7
Tabla 5 Reacciones comunes de hidrodesulfuración.	10
Tabla 6 Reacciones comunes de hidrogenitrogenación.	11
Tabla 7 Clasificación del petróleo crudo por su gravedad °API.	18
Tabla 8 Composición de las reservas remanentes por tipo 2012-2016.	19
Tabla 9 Métodos de síntesis de nanopartículas.	20
Tabla 10 Clasificación de los carburos metálicos.	23
Tabla 11 Propiedades físicas de los polvos iniciales.	28
Tabla 12 Datos experimentales del proceso de síntesis por molienda mecánica.	29
Tabla 13 Valores 2θ de las fases W, WMo, CWMo y Mo	35
Tabla 14 Características cristalográficas de los polvos a diferentes tiempos de molienda.	39
Tabla 15 Cálculos de la secuencia de reflexiones.	40
Tabla 16 Cálculos del parámetro de red y distancias interplanares.	40
Tabla 17 Microdureza Vickers de los polvos empastillados.	53
Tabla 18 análisis FTIR para el crudo después de las reacciones de acuatermolisis a 100 °C.	55
Tabla 19 Análisis FTIR para el crudo después de las reacciones de acuatermolisis a 150 °C.	57
Tabla 20 Análisis FTIR para el crudo después de las reacciones de acuatermolisis a 200 °C.	58

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis del catalizador carburo de Molibdeno – Tungsteno producido por aleado mecánico a diferentes tiempos de molienda: 0, 25, 50, 75, 100, 125 y 150 horas, con la finalidad de evaluar su eficiencia como agente en la remoción de azufre de un crudo extrapesado.

Para la obtención de dicho material polvos elementales de grafito (hexagonal), molibdeno (BCC) y tungsteno (BCC) se mezclaron y sometieron a aleado mecánico en un molino de baja y media energía a velocidades de 500 rpm y 1500 rpm (revoluciones por minuto), a temperatura ambiente bajo atmosfera inerte de gas argón. Las fases y morfología en cada etapa de molienda fueron caracterizadas por: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), análisis químico EDS, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y microdureza Vickers.

Los polvos molidos por 150 horas presentan las fases grafito (C), la aleación tungsteno-molibdeno (WMo) y el carburo de tungsteno-molibdeno (WMoC), presentando tamaños de partícula de aproximadamente 5.2 μm con aglomerados nanométricos en un rango de 21 nm a 144 nm. En esta etapa se promueve la formación del carburo bimetálico del tipo intersticial, al cual se le asignó una estructura cristalina tipo cubica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en ingles) con un parámetro de red $a=3.1383 \text{ \AA}$.

Con el objetivo de evaluar su efecto en la reducción de azufre en un crudo pesado, los materiales sintetizados se sometieron a pruebas de acuatermólisis catalítica a 50 °C, 100 °C, 150 °C y 200 °C, dejándolas reacción por un periodo de 24 horas; las muestras de crudo antes y después de la reacción de acuatermólisis fueron analizadas por espectrometría infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). En el proceso de acuatermólisis dieron lugar las reacciones de hidrogenación, desintegración térmica y catalítica, ruptura de cadenas de doble enlace, alcoholización, formación de ácidos carboxílicos y polimerización.

Abstract

In the present work, the synthesis of the molybdenum - tungsten carbide catalyst produced by mechanical alloying was carried out at different milling times: 0, 25, 50, 75, 100, 125 and 150 hours, with the purpose of evaluating its efficiency as an agent in removal of sulfur from an extra heavyoil.

To obtain the studied material elemental powders of graphite (hexagonal), molybdenum (BCC) and tungsten (BCC) were mixed and then subjected to mechanical alloying in a mill of low and high energy at speeds of 500 rpm and 1500 rpm, at room temperature under inert atmosphere (Argon). The phases and morphology in each grinding stage were studied by: X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), EDS chemical analysis, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Vickers microhardness.

The powders milled for 150 hours present the graphite (C), tungsten-molybdenum (WMo) and tungsten-molybdenum carbide (WMoC) phases, having particle sizes of approximately 5.2 μm with nanometric agglomerates in a range of 21 nm at 144 nm. In this stage the bimetal carbide formation of the interstitial type occurs, to which a cubic body-centered crystal structure (BCC) with a net parameter $a = 3.1383 \text{ \AA}$ was assigned.

In order to evaluate its effect on the reduction of sulfur in a heavy crude, the synthesized materials were subjected to catalytic aquathermolysis tests at 50 °C, 100 °C, 150 °C and 200 °C, leaving them to react for a period of 24 hours; The crude samples before and after the aquathermolysis reaction were analyzed by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). In the process of aquathermolysis, the reactions of hydrogenation, thermal and catalytic cracking, breakdown of double bond chains, alcoholization, formation of carboxylic acids and polymerization took place.

Introducción

La extracción y procesamiento del petróleo crudo se ha incrementado a nivel mundial en los últimos años como resultado de la creciente demanda de combustibles, lubricantes y productos petroquímicos de alto valor agregado. En el mercado internacional los crudos ligeros son los más cotizados por lo que es el más explotado, provocando que sus reservas se encuentren a la baja.

Los crudos pesados y extrapesados actualmente representan una significativa contribución a las reservas totales de petróleo en el mundo, sin embargo tienen un menor valor, tanto económico como energético, esto debido a su alta viscosidad, elevado contenido de compuestos de elementos inorgánicos (azufre, nitrógeno y oxígeno), metales pesados y asfáltenos; además de tener un bajo rendimiento de productos destilados.

Debido a su abundancia y tendencia a la alza los crudos extra pesados son de gran interés en la industria del petróleo; pero su alta viscosidad y baja movilidad, debida a una tremenda cantidad de resinas y asfaltos en su composición [1], representan un severo problema en su extracción, transporte y procesamiento.

Como consecuencia de lo mencionado anteriormente es de gran interés disminuir el porcentaje de moléculas que causan este problema, principalmente los compuestos de azufre. Una forma de atacar este problema es empleando pretratamientos para la recuperación del petróleo, el más popular es el conocido como acuatermólisis catalítica, que consiste en inyectar fluidos directamente dentro del pozo junto con un catalizador; durante la acuatermólisis muchas reacciones tales como: pirolisis, hidrogenación, apertura de anillo y desulfuración referente a los enlaces C-S, C-N, C-O, C-C, C=S, C=O y C=N están involucradas, a los cuales se les atribuye la reducción de viscosidad y el mejoramiento de la calidad de los crudos pesados [2].

En los procesos de pretratamiento usualmente se emplean catalizadores del grupo de los metales preciosos principalmente el platino y paladio, los cuales exhiben la mejor actividad catalítica y son a menudo empleados en muchas otras reacciones, sin embargo este tipo de metales presentan débil resistencia al azufre [3] y tienen el inconveniente de su alto costo; sin embargo se ha demostrado en años recientes que las propiedades catalíticas de los carburos de metales de transición, especialmente W y Mo, son similares a las de catalizadores de metales nobles para varias reacciones industriales importantes como: hidrogenación, isomerización, hidrogenolisis, y reacciones de remoción de heteroátomos como hidrodeshulfuración (HDS) e hidrodeshnitrogenación (HDN) [4]. Además los carburos de metales de transición han sido reconocidos como de excelente actividad catalítica, siendo estos de mayor abundancia y de menor costo que los metales nobles.

El carburo de MoW fue observado durante la producción del nanocatalizador no soportado de NiMoWC producido por aleado mecánico [5], pero su rol en el proceso de acuatermólisis catalítica no fue analizada. Nosotros presentamos a continuación la síntesis y caracterización microestructural del catalizador no soportado MoWC, por aleado mecánico, además de su comportamiento en la desulfuración de un crudo extrapesado UTZIL mediante acuatermólisis catalítica.

Objetivos

General

Sintetizar y caracterizar un catalizador carburo bimetálico Mo - W para su estudio en la acuatermólisis catalítica y su efecto en la desulfuración de crudos extrapesados.

Específicos

- Sintetizar un catalizador carburo bimetálico Mo - W por aleado mecánico.
- Estudiar la evolución microestructural de los catalizadores en función del tiempo de molienda.
- Analizar el efecto del catalizador en la reducción del contenido de azufre de un crudo extrapesado.

Capítulo I

Marco teórico

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos gaseosos y sólidos disueltos en hidrocarburos líquidos, que pueden extraerse de yacimientos subterráneos continentales o marítimos. El petróleo está formado por compuestos que pueden estar en fase sólida, líquida y gaseosa. Este es procesado mediante diversas operaciones de destilación y refinación para obtener productos con aplicaciones energéticas e industriales.

1.1.1 Composición elemental

El petróleo está combinado con materiales inorgánicos (compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno), metales pesados (V, Zn, Fe, Cu) e impurezas (agua). Su composición es compleja y presenta variaciones dependiendo de su tipo, la composición elemental típica del petróleo se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Elementos típicos del petróleo crudo

Elemento	Porcentaje (%)	Símbolo
Carbono	83-87	C
Hidrogeno	11-14	H
Azufre	1	S
Oxígeno	0.8	O
Nitrógeno	0.2	N

El petróleo crudo es una mezcla de cientos de compuestos de hidrocarburos que van en tamaño desde el más pequeño, metano, con solo un átomo de carbono, a compuestos más grandes que contienen 300 o más átomos de carbono [6]. Los hidrocarburos son moléculas que solo contienen en su estructura átomos de carbono e hidrógeno, existen cuatro grupos de hidrocarburos conocidos químicamente: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. La principal porción de hidrocarburos que componen al crudo son las parafinas e isoparafinas.

1.1.1 Parafinas

Parafina es el nombre técnico de los alcanos, se caracterizan porque sus átomos están unidos químicamente por enlaces simples. Son hidrocarburos saturados debido a que solo presentan enlaces sencillos C-C y C-H, por tanto contienen el máximo número posible de átomos de hidrógeno por carbono, su fórmula general es C_nH_{2n+2} [7]. Las parafinas también son conocidas como compuestos alifáticos, nombre derivado de la palabra griega *aleiphas* que significa grasa.

La molécula de parafina más sencilla es el metano con un solo átomo de carbono, le sigue el etano, propano y butano con 2, 3 y 4 átomos de carbono y así sucesivamente. En la Figura 1 se muestran las estructuras químicas de los primeros 4 compuestos parafínicos. Los primeros cuatro compuestos se encuentran en estado gaseoso; los compuestos que contienen de 5 a 15 átomos de carbono son líquidos y los compuestos posteriores a los 16 átomos de carbono son sólidos. El punto de ebullición y fusión de estos compuestos aumentan con el peso molecular

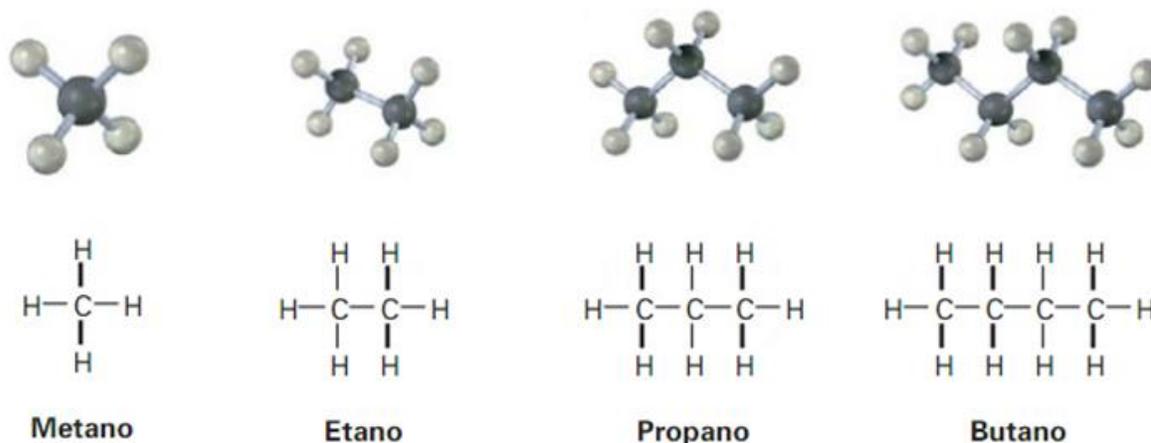


Figura 1 Estructura química de las parafinas.

En la Tabla 2 se muestran algunos tipos de parafinas con sus propiedades físicas

Tabla 2 Propiedades físicas de algunas parafinas

Numero de carbonos	Nombre	Formula	Punto de fusión C	Punto de ebullición C	Estado a C. N.
1	Metano	CH ₄	-182	-162	
2	Etano	C ₂ H ₆	-172	-89	Gas
3	Propano	C ₃ H ₈	-187	-42	
4	Butano	C ₄ H ₁₀	-138	0	
5	Pentano	C ₅ H ₁₂	-130	36	Líquido

Algunas de sus principales características son:

- Tienen menor densidad y mayor gravedad API.
- Son componentes estables a la oxidación y a cambios químicos.
- Son limpios a la combustión.

1.1.2 Isoparafinas

Se les llama isómeros a los compuestos que tienen el mismo número y tipo de átomos pero que difieren en la forma en que están arreglados [7]. Las parafinas con 4 o más átomos de carbono pueden existir en más de una forma, es posible formar 2 o más estructuras diferentes usando el mismo número de átomos de carbono e hidrógeno, esto se debe a que el carbono puede formar cadenas ramificadas sencillas o dobles formando isómeros con propiedades distintas.

En la Figura 2 se muestran las tres diferentes moléculas que se pueden formar con la molécula de pentano (C_5H_{12}), en todas ellas hay 5 átomos de carbono y 12 de hidrogeno, pero su arreglo es diferente.

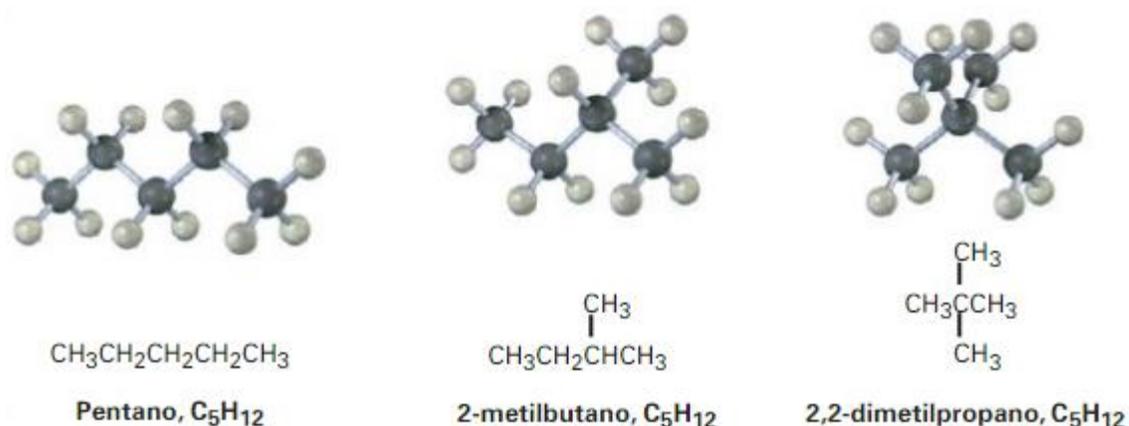


Figura 2 Estructura química de los isópentanos.

1.1.3 Olefinas

Son compuestos insaturados que tienen dos hidrógenos menos que los alcanos, su estructura es similar a la de las parafinas pero por lo menos dos de los átomos de carbono están unidos por un doble enlace, su formula general es C_nH_{2n} . Las olefinas son indeseables en el crudo debido a que sus dobles enlaces les proporcionan alta reactividad, provocando que los compuestos se oxiden y polimericen fácilmente.

El primer miembro de la familia es el etileno. En la Figura 3 se muestran las estructuras químicas de los primeros 3 compuestos olefinicos.

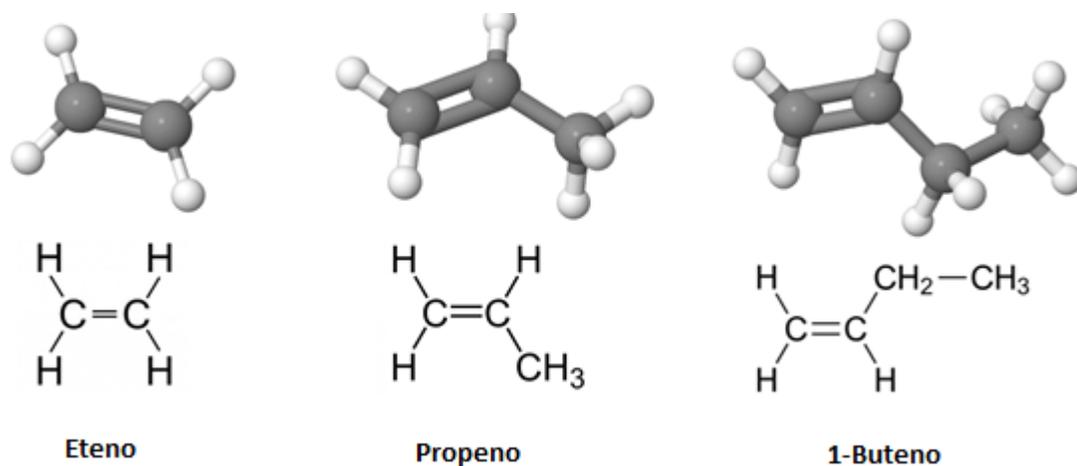


Figura 3 Estructura química de algunas olefinas.

Algunas de sus características son:

- Son insolubles en agua pero solubles en líquidos no polares.
- Su punto de ebullición aumenta con el número creciente de carbonos.
- Tienen mayor reactividad que las parafinas.

En la Tabla 3 se muestran algunos tipos de olefinas con sus propiedades.

Tabla 3 Propiedades físicas de algunas olefinas

Carbonos	Nombre	Formula	Punto de fusión C	Punto de ebullición C
2	Eteno	C ₂ H ₄	-103.7	-169.2
3	Propileno	C ₃ H ₆	-185.3	-47.7
4	1-Buteno	C ₄ H ₈	-185.4	-6.3
5	1-Penteno	C ₅ H ₁₀	29.9	29.9

1.1.4 Naftenos

Son compuestos orgánicos cíclicos, es decir sus átomos de carbono forman un anillo, en los que todos los enlaces disponibles están saturados con hidrogeno. Todos los átomos de carbono están unidos por un enlace simple. También son conocidos como cicloalcanos y tiene el doble de átomos de hidrogeno que de carbono, siendo su formula general C_nH_{2n}. En la Figura 4 se muestran las estructuras químicas del ciclopentano y ciclohexano.

Se asemejan a los alcanos acíclicos de cadena abierta, son no polares, relativamente inertes, con punto de ebullición y fusión dependiente de sus pesos moleculares.

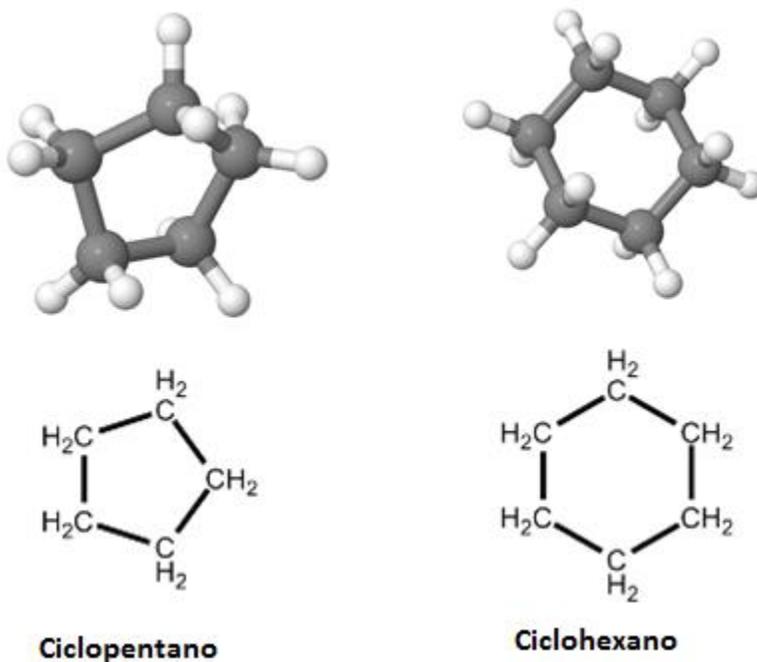


Figura 4 Estructura química de dos estructuras naftenicas.

1.1.5 Aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos polinsaturados, estos poseen un anillo bencénico no saturado pero que es muy estable, cuya formula general es C_nH_{2n-6}. En la Figura 5 se muestran algunos compuestos aromáticos. Los primeros compuestos (benceno, tolueno, xileno) son materias primas

fundamentales en la industria petroquímica, mientras que los homólogos superiores causan problemas de medio ambiente, deterioran la actividad catalítica

Poseen mayor densidad y menor gravedad API, son estables bajo calentamiento y químicamente activos, contienen mayor proporción de carbón lo que les da la tendencia a humear, algo indeseable en los combustibles.

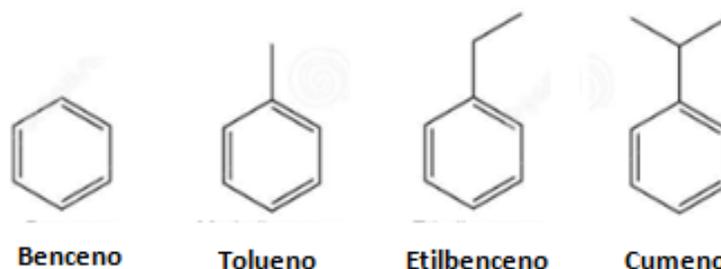


Figura 5 Estructura química de algunos compuestos aromáticos.

Otro tipo de compuestos no hidrocarburos pueden encontrarse en el petróleo crudo siendo los más importantes los siguientes:

- Compuestos de azufre
- Compuestos de nitrógeno
- Compuestos de oxígeno
- Compuestos metálicos

1.1.6 Azufre

Es el heteroátomo más abundante en el petróleo crudo, su concentración va de 0.1 a 8% en peso, la cual varía de acuerdo al tipo de petróleo, el contenido de azufre aumenta a medida que el petróleo es más pesado [8]. En la Tabla 4 se muestran la concentración de azufre según el tipo de crudo.

Tabla 4 Concentración de azufre de acuerdo al tipo de crudo.

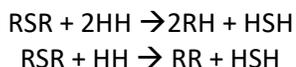
Propiedad	Tipo de crudo				
	Superligero	Ligero	Mediano	Pesado	Extrapesado
API	70-57	57-37	37-20	20-10	<10
S %peso	< 0.1	0.1-1.5	1.5-4	>4	>4

El azufre no se encuentra en el crudo en forma elemental, sino formando compuestos, siendo los más típicos:

- Acido sulfhídrico (H₂S): Es un producto natural que se encuentra disuelto en los gases del petróleo, resulta del proceso de descomposición de los mercaptanos, es muy peligroso y mortal incluso en pequeñas dosis. Se puede eliminar de forma parcial por calentamiento.
- Tioles o Mercaptanos: Se encuentran en los gases petrolíferos y se caracterizan por tener un olor muy desagradable y penetrante. Son compuestos que poseen la estructura R-SH,

donde “R” es un grupo hidrocarburo cualquiera y “SH” es el grupo sulfhídrico formado por un átomo de azufre y uno de hidrogeno.

- Sulfuros: La unión de dos cadenas hidrocarbурadas a un mismo átomo forma una serie de compuestos denominados sulfuros, los cuales tienen la fórmula general RSR', estos pueden ser de dos tipos:
 - Acíclicos: Son compuestos donde R y R' son radicales acíclicos y su grupo funcional es el sulfuro -S-. Pueden ser removidos por hidrogenación de petróleo



- Cíclicos: Son especies con estructuras tiofénicas, se encuentran principalmente en fracciones pesadas.

- Polisulfuros: (RSSR) son compuestos de azufre más complejos, pueden ser removidos por hidrogenación.

En la Figura 6 se muestran algunos de los compuestos de azufre que se encuentran en el petróleo.

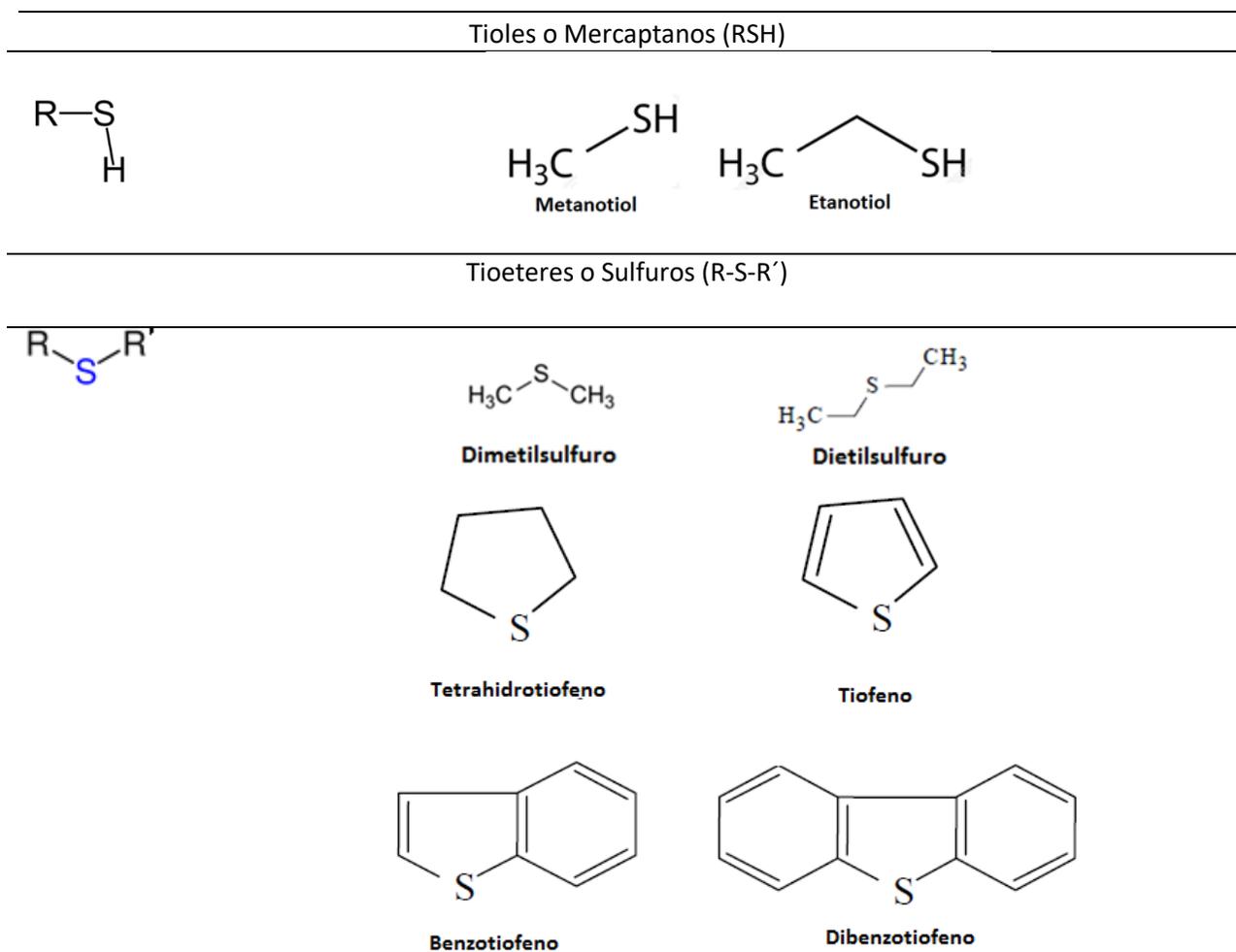


Figura 6 Estructura química de compuestos de azufre.

Con el aumento de la gravedad API el contenido de azufre disminuye, generalmente los crudos ligeros tienen bajos contenidos de azufre, mientras los crudos viscosos y pesados tienen altos contenidos. Los compuestos de azufre están más concentrados en los residuos dado que son compuestos con alto peso molecular.

Los petróleos crudos con alto contenido de azufre son los menos demandados en el mercado y la industria debido al alto costo en su tratamiento; este tipo de crudos presenta un efecto corrosivo en las unidades de transferencia, almacenamiento y proceso, efecto que aumenta con la cantidad de azufre. Los principales problemas ocasionados por la presencia de azufre en el petróleo son:

- **CORROSION:** Muchos de los compuestos organosulfurosos no son térmicamente estables, estos compuestos forman dióxido y trióxido de azufre (SO_2 y SO_3) los cuales al oxidarse con el oxígeno y la humedad forman ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sulfhídrico (H_2S), ácidos que provocan corrosión en contacto con los metales expuestos de las unidades de proceso, almacenamiento y distribución. Los metales tienen alta afinidad a los gases sulfurosos. En la Figura 7 se muestra el efecto de la corrosión en un ducto.



Figura 7 Corrosión generada por la presencia de azufre en un ducto de distribución de crudo.

- **CONTAMINACION:** La presencia de azufre en el crudo provoca la disminución de la calidad del aire por contaminación. La combustión convierte el azufre a dióxido de azufre (SO_2).
- **DISMINUCION DEL PODER CALORIFICO:** La presencia de azufre produce menor calor que la quema del hidrocarburo libre, entre mayor sea la presencia de azufre en el crudo menor valor tendrá el calor que libera (poder calorífico).

El azufre en el petróleo crudo puede ser eliminado mediante procesos de hidrotreatmento, el cual en lo general consiste en inyectar hidrógeno para que este reaccione con el azufre presente y de esta manera formar ácido sulfhídrico. En la Tabla 5 se muestran las reacciones de hidrodesulfuración de algunos compuestos presentes en el petróleo crudo:

Tabla 5 Reacciones comunes de hidrodesulfuración

	ΔH (kJ/mol)
Mercaptanos	
$\text{CH}_3\text{-SH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	-72
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-59
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	78
Tiofenos	
Tiofeno + 4H ₂ ↔ n-C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	-262
2-metiltiofeno + 4H ₂ ↔ n-pentano + H ₂ S	-250
3metiltiofeno + 4H ₂ ↔ 2-metilbutano + H ₂ S	-258
Benzotiofeno	
Benzotiofeno + 3H ₂ ↔ etilbenceno + H ₂ S	-203

1.1.7 Nitrógeno

El nitrógeno esta presente en el crudo en forma de compuestos heterocíclicos los cuales se encuentran usualmente en bajas concentraciones, entre el 0.1 y 0.9%. Estos compuestos se clasifican como:

- Básicos: Son compuestos derivados de la piridina que tienden a existir en las fracciones más pesadas y residuos. Estos compuestos son indeseables ya que neutralizan los sitios ácidos de los catalizadores usados en procesos de conversión (Figura 8).

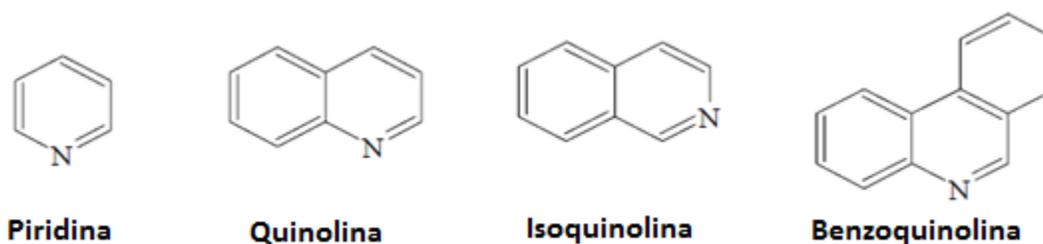


Figura 8 Compuestos básicos de nitrógeno contenidos en petróleo crudo.

- No básicos: Son compuestos derivados del pirrol, indol y carbazol (Figura 9).

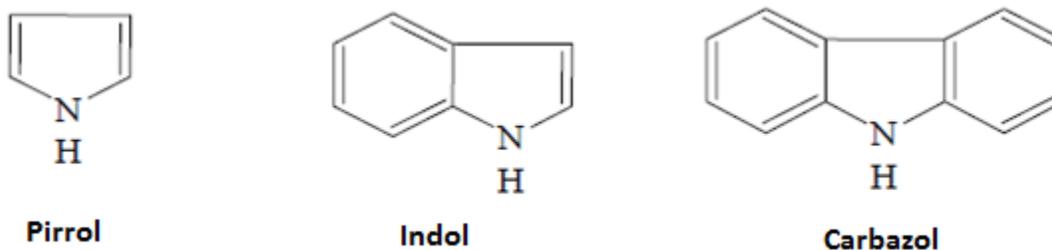


Figura 9 Compuestos no básicos de nitrógeno contenidos en petróleo crudo.

Los compuestos de nitrógeno son más estables que los compuestos de azufre y son responsables del envenenamiento de catalizadores y la formación de gomas en algunos productos [10].

El nitrógeno en el petróleo crudo puede ser eliminado mediante hidrotratamiento produciendo amoníaco. En la Tabla 6 se muestran las reacciones de hidrogenitrogenación de algunos compuestos presentes en el petróleo crudo.

Tabla 6 Reacciones comunes de hidrogenitrogenación

	ΔH (kJ/mol)
Pirrol + 4H ₂ \leftrightarrow n-butano + NH ₃	-288
Indol + 3H ₂ \leftrightarrow etilbenceno + NH ₃	-49
Carbazol + 2H ₂ \leftrightarrow bifenil + NH ₃	-126
Piridina + 3H ₂ \leftrightarrow n-pentano + NH ₃	-362
Quinolina + 4H ₂ \leftrightarrow propilbenceno + NH ₃	-272

1.1.8 Oxígeno

El contenido de oxígeno en el petróleo es usualmente menor a 2%. No se conoce con exactitud la estructura química de los compuestos oxigenados, pero se ha demostrado que existen la presencia de oxígeno en forma de asfaltos, fenoles y ácidos nafténicos.

- Fenoles: son compuestos orgánicos cuyas estructuras moleculares contienen por lo menos un grupo fenol, un anillo aromático unido a un grupo hidroxilo, en la Figura 10 se muestran las estructuras químicas de algunos fenoles. Su formación se debe a la descomposición de resinas de alto peso molecular.
- Ácidos nafténicos: son de estructura cíclica simplificada conteniendo un grupo funcional carboxílico que le da acidez. Se encuentran en los crudos en concentraciones pequeñas y tienden a concentrarse en los crudos más pesados [11]. A altas temperatura sufren descomposición térmica.

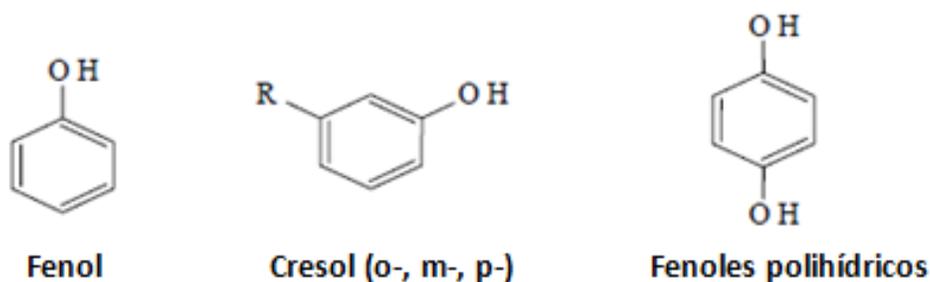


Figura 10 Estructura química de los fenoles.

1.1.9 Metales

Los metales en el crudo se encuentran en forma de sales inorgánicas, en combinación con ácidos naftenicos y en forma de compuestos organometálicos tales como metalporfirinas (Figura 11). Su contenido varía de unas cuantas partes por millón a más de 1000 ppm, siendo su concentración mayor en los crudos pesados. Estos son extremadamente difíciles de remover y causan severos problemas envenenando los catalizadores usados para la remoción de azufre y nitrógeno. Su contenido se puede reducir mediante hidrotratamiento.

Los metales comúnmente encontrados son sodio, potasio, calcio, estroncio, litio, cobre, plata, vanadio, níquel, cobalto, oro, cromo. De todos los mencionados los más abundantes e indeseables son el níquel y el vanadio, la concentración de vanadio llega a alcanzar las 1200 ppm mientras que el níquel 200 ppm, estos metales se aglomeran en los asfáltenos en forma de compuestos de porfirina [12].

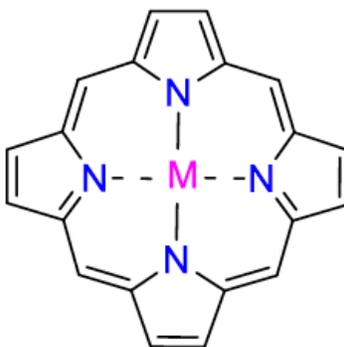


Figura 11 Estructura de la porfirina metálica.

1.2 Extracción de Crudo

De acuerdo a la teoría orgánica del petróleo la formación de los yacimientos involucra primero la acumulación y entierro de restos de vida terrestre y marina, en lodos y materiales sedimentarios. Esto es seguido por la descomposición de estos restos bajo condiciones que recombinaron el hidrogeno y carbono. Al pasar de los años la presión, temperatura, bacterias y otras reacciones causaron la formación de petróleo y gas. El gas se forma a altas temperaturas, mientras que el crudo a condiciones de baja temperatura. Finalmente el petróleo formado es atrapado dentro de rocas porosas.

El petróleo gas y agua salada. Debido a la diferencia de densidades el gas, crudo y agua se separan, ocupando el gas la parte superior del yacimiento, el agua el fondo y el petróleo quedando entre estos dos. La estructura geológica en la cual el petróleo esta atrapado y acumulado se le llama yacimiento (Figura 12).

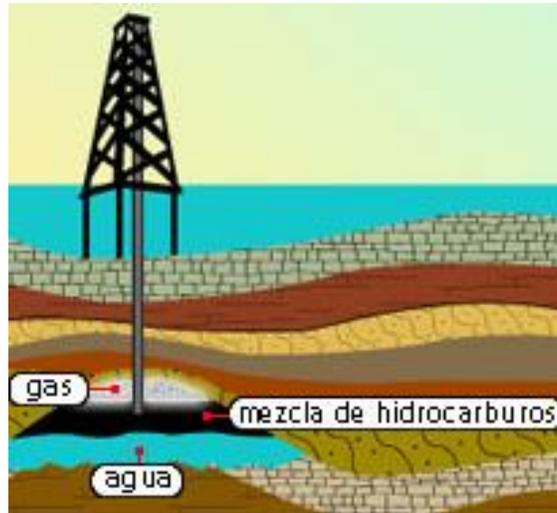


Figura 12 Estructura geológica de un yacimiento.

El proceso de extracción del petróleo se hace de acuerdo a las características específicas de cada yacimiento. La explotación de un yacimiento se realiza en tres periodos de recuperación:

- Recuperación primaria: Es cuando el petróleo surge naturalmente, impulsado por la presión del gas o el agua de la formación.
- Recuperación secundaria: consiste en inyectar dentro del yacimiento un fluido, para mantener un gradiente de presión [13].
- Recuperación terciaria (mejorada): con el objetivo de alcanzar una recuperación mayor de petróleo se interviene en el yacimiento alterando las fuerzas motrices mediante varias técnicas conocidas como métodos de recuperación mejorada.

1.2.1 Recuperación primaria

Es el primer método de producción de crudo en un pozo, depende de la energía motriz natural del yacimiento, esta energía motriz puede derivarse de la expansión del líquido o gas, afluencia de agua, gravedad o combinación de estos factores.

En el tiempo en el que el petróleo se fue formando y acumulando en el yacimiento, la energía de presión del gas asociado y el agua también fue almacenada. Cuando un pozo es perforado la energía del gas, del agua o de ambos desplazará el petróleo y lo elevará a la superficie de forma natural con la energía propia del yacimiento.

Los yacimientos tienen 3 tipos principales de empuje natural:

- Empuje por gas disuelto (dissolved-gas drive). Existe gas disuelto dentro del petróleo, el cual se expande y empuja al crudo ayudándolo a elevarse hacia la superficie (Figura 13). Es el mecanismo menos efectivo recuperando entre 15% y 25% del petróleo del yacimiento.

La fuerza propulsora es el gas disuelto en el petróleo que tiende a escapar y expandirse por la disminución de presión [14].

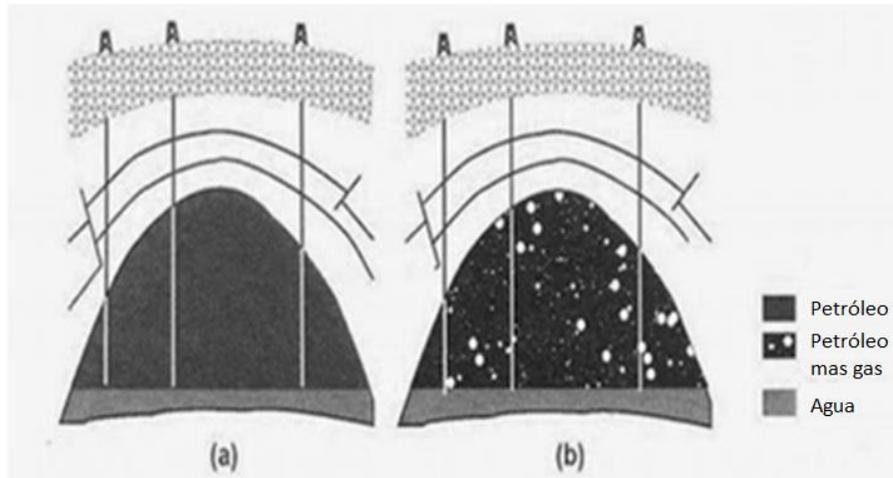


Figura 13 Mecanismo de empuje por gas disuelto.

- Empuje de una capa de gas (gas-cap drive). Muchos yacimientos tienen gas libre formando una capa sobre el crudo, la formación de esta capa de gas se debe a que su cantidad es mayor a la que puede estar disuelta en el crudo a la presión y temperatura del yacimiento. Por diferencia de densidad este gas ocupa la parte alta del yacimiento (Figura 14). En estos yacimientos el petróleo es producido por la expansión del gas lo cual empuja el crudo. Este tipo de empuje puede producir recuperaciones entre 25% y 50% del petróleo en el yacimiento.

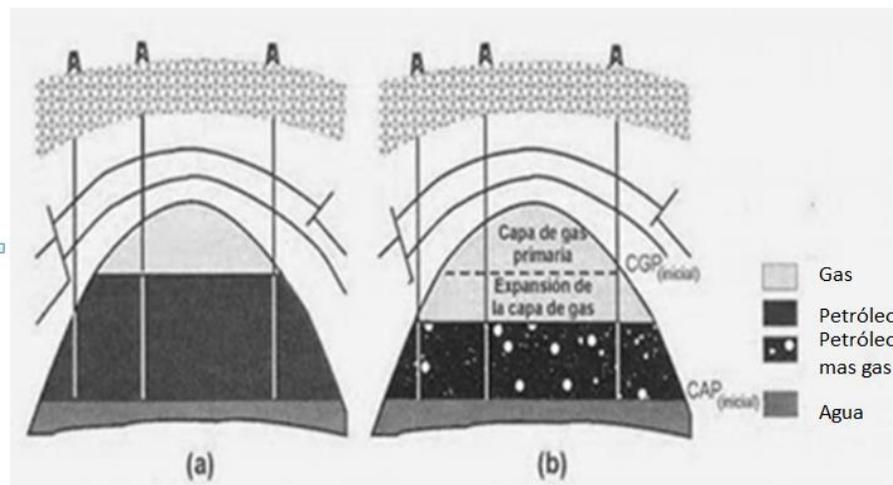


Figura 14 Mecanismo de empuje de una capa de gas.

- Empuje hidrostático (water drive). La fuerza impulsora más eficiente para provocar la expulsión del petróleo del yacimiento es el empuje del agua acumulada debajo del petróleo. En algunos yacimientos se tiene que el petróleo y gas ocupan solo una pequeña porción de la formación mientras que la mayor proporción esta ocupada por agua salada a alta presión (Figura 15). El agua salada se expande moviéndose hacia arriba desplazando el

petróleo y el gas. La recuperación en un yacimiento con este tipo de empuje explotado racionalmente puede llegar al 60%.

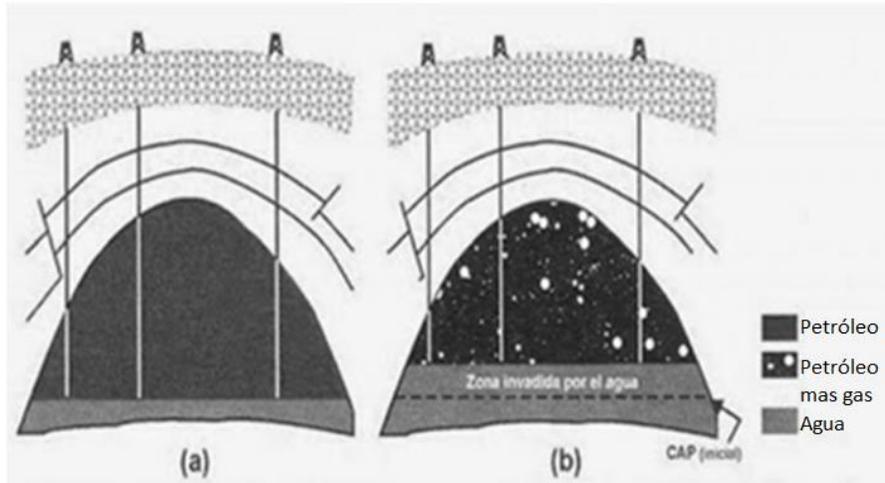


Figura 15 Mecanismo de empuje hidrostático.

Para la recuperación primaria no se requiere equipo de bombeo; nada es agregado al yacimiento para incrementar o mantener la energía del yacimiento o para empujar el crudo hacia el pozo; y el ritmo de producción tiende a declinar.

1.2.2 Recuperación secundaria

Como ya se menciona con anterioridad durante la recuperación primaria, el hidrocarburo es producido con la energía natural del yacimiento, sin embargo, conforme se produce el petróleo la presión del yacimiento declina disminuyendo su capacidad de producción. Cuando la presión en el yacimiento disminuye a tal punto que ésta no proporciona un empuje suficiente para mover a los fluidos hacia los pozos productores, entonces otros fluidos como agua o gas pueden ser inyectados para aumentar y mantener la presión existente en el yacimiento al nivel deseado.

La recuperación secundaria involucra la introducción de energía dentro de un yacimiento para producir más petróleo, por ejemplo la adición de materiales para reducir la tensión superficial y la aplicación de operaciones de bombeo.

Este proceso de recuperación agrega energía a la que naturalmente contiene el yacimiento con el fin de proveer un empuje adicional al yacimiento mediante la inyección de fluidos en forma inmisible (gas, agua y combinación agua-gas).

Al implementar un proceso de recuperación secundaria se busca remplazar, total o parcialmente, un mecanismo primario por uno secundario, basado en un desplazamiento inmisible

1.2.3 Recuperación mejorada

La viscosidad del petróleo es un factor importante que debe ser tomado en cuenta cuando los crudos pesados son recuperados de un yacimiento. Ciertos tipos de yacimiento como los de crudos muy viscosos y los de baja permeabilidad responden pobremente a las técnicas convencionales de recuperación secundaria. Tal es el caso de los aceites pesados, extra pesados e hidrocarburos de arenas bituminosas, ya que tienen la característica de tener alta viscosidad y en muchos casos bajo contenido de gas en solución. En estos yacimientos, la recuperación primaria es muy baja, del orden de 5 por ciento del volumen original, por lo que se requieren procesos alternativos de producción, que incluyan métodos térmicos o no-térmicos, para extraer el aceite. En estos yacimientos se aplican las operaciones de recuperación mejorada o terciaria.

Para yacimientos convencionales, el porcentaje de recuperación de aceite al final de los procesos de recuperación primaria y secundaria se puede ubicar en un rango de entre 20 y 50 por ciento.

La recuperación mejorada se refiere a la recuperación de aceite obtenida al inyectar materiales que normalmente no están presentes en el yacimiento, o materiales que comúnmente están en el yacimiento pero que son inyectados a condiciones específicas con el fin de alterar considerablemente el comportamiento físico-químico de los fluidos del yacimiento. Existen casos en donde el factor de recuperación ha superado el 70 por ciento del volumen original in-situ.

MÉTODOS QUIMICOS: Consisten en inyectar químicos al pozo como por ejemplo: surfactantes, solventes, emulsiones, polímeros, los cuales interactúan con el sistema roca-fluido a fin de crear condiciones favorables para la recuperación.

- Inundación con polímeros:
- Inundación con surfactantes
- Inundación alcalina

METODOS MISCIBLES: Consiste en desplazar el petróleo en un yacimiento por la inyección de un solvente que se disuelva completamente en el petróleo. El solvente puede ser un alcohol, una cetona, hidrocarburos refinados, condensados de gas de petróleo, gas natural, dióxido de carbono.

METODOS TERMALES: Consisten básicamente en inyectar agua caliente o vapor directamente al yacimiento con el fin de reducir la viscosidad del crudo debido al efecto de la temperatura.

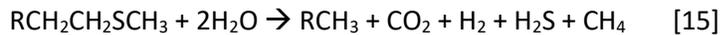
- Inyección de vapor: Se inyecta vapor dentro del pozo durante un tiempo de aproximadamente un mes, posteriormente el pozo es aislado durante unos días. El vapor inyectado calienta el yacimiento causando una reducción significativa en la viscosidad. El pozo es puesto en producción durante un periodo de tiempo hasta que el flujo decline. El proceso se repite en el mismo ciclo.
- Combustión in situ: Se inyecta aire bajo condiciones que inicien la ignición del petróleo cerca de la formación. La zona de combustión crea un frente de destilados, vapor y gases. La inyección continua de aire mueve el frente hacia los pozos de producción. La

combinación de calor y el desplazamiento por vapor, gases y condensados mejora la recuperación de petróleo.

- Acuatermolisis catalítica: Consiste en la inyección de vapor a alta temperatura y presión junto con un catalizador directamente al pozo de extracción, generando el rompimiento termal de moléculas grandes. Este proceso tiene efecto en la disminución del peso molecular, viscosidad, contenido de azufre y reducción de cadenas.

Los componentes pesados se disocian en fragmentos mas pequeños (crudo super pesado), incrementando la relación H/C, aumentando la cantidad de compuestos saturados y aromáticos y disminuyendo la cantidad de resinas y asfáltenos (crudo egipcio); Los enlaces C-S se disocian para formar organosulfuros ligeros; además de el rompimiento de enlaces C-N, C-O, C-C.

La reacción general de la acuatermolisis es la siguiente:



1.3 Clasificación

1.3.1 Contenido De Azufre

El azufre es uno de los componentes que están presentes en los hidrocarburos su presencia implica la necesidad de mayores procesos de refinamiento, y por ende un mayor costo final, razón por la cual la presencia de azufre es un determinante del valor comercial del petróleo. De acuerdo al contenido de azufre los crudos se clasifican en:

- Petróleo Dulce (sweet crude oil): contiene menos de 0.5% de azufre.
- Petróleo Amargo (sour crude oil): Aquel que contiene menos del 0.5 % de sulfuro. El costo de procesamiento es mayor.

1.3.2 Gravedad API

En el mercado internacional se establece una clasificación tomando en cuenta los grados API (American Petroleum Institute), para tener una clasificación estandarizada. Las unidades de densidad API son grados API (°API) y pueden ser calculados a partir del peso específico mediante la siguiente ecuación [2]:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{peso específico}} - 131.5$$

El peso específico y la densidad API se refieren al peso por unidad de volumen a 60 °F.

Con los valores de gravedad API el petróleo crudo se puede clasificar como se muestra en la Tabla 7:

Tabla 7 Clasificación del petróleo crudo por su gravedad °API

Tipo	Gravedad API
Extrapesado	10
Pesado	10.0 – 22.3
Mediano	22.3 – 31.1
Ligero	31.1 – 39
Superligero	>39

La gravedad API de un crudo puede brindar mucha información

- Baja gravedad API: crudo mas pesado, mayor viscosidad, alto contenido de carbón residual, alto peso molecular, menor calor de combustión, menor contenido de hidrogeno, mayor contenido de carbono.
- Alta gravedad API: crudo mas ligero, menor viscosidad, bajo contenido de carbón residual, bajo peso molecular, mayor calor de combustión, mayor contenido de hidrogeno, menor contenido de carbono.

1.3.3 Por el método Sachanen

Clasifica los petróleos crudos considerando sus fracciones y residuo en base al análisis de grupos estructurales y la proporción de clases de hidrocarburos y compuestos asfálticos [16].

- PARAFINICOS: con un contenido mayor o igual al 70% de parafinas. Son fluidos y de bajo peso molecular.
- NAFTENICOS: con un contenido mayor o igual al 70% de naftenos.
- AROMATICOS: con un contenido mayor o igual al 50% de aromáticos.
- ASFALTICOS: con un contenido mayor o igual al 60% de aromáticos y resinas. Contiene altas cantidades de residuos, azufre, metales y presentan alta viscosidad.

1.4 Prospectivas de producción en México

La exploración y producción del petróleo a nivel mundial muestra una declinación progresiva en la extracción de crudos ligeros, y una mayor proporción de extracción de crudos pesados y extrapesados. Como puede ser observado en la Tabla 8, para el año 2016 en nuestro país las reservas probadas de aceite crudo alcanzaron 7,640.7 mmb, de los cuales el aceite pesado tiene la mayor contribución con un 47.3%, el aceite ligero aporta el 20.4%, el mediano el 16.2%, el extra-pesado 10.1% y el súperligero 6.0%. [17].

Tabla 8 Composición de las reservas remanentes por tipo 2012-2016

Tipo	Datos anuales					tmca
	2012	2013	2014	2015	2016	2012-2016
Extra-pesado	222.1	228.7	262.5	318.5	772.0	36.5
Ligero	2,004.9	2,008.0	1,932.1	2,025.6	1,559.3	-6.1
Mediano	1,574.0	1,600.0	1,586.2	1,571.6	1,241.5	-5.8
Pesado	5,398.0	5,425.2	5,275.9	5,156.0	3,612.1	-9.6
Súper-ligero	826.1	811.3	755.4	639.2	455.8	-13.8
Total	10,025.2	10,073.2	9,812.1	9,711.0	7,640.7	-6.6

En el periodo comprendido del año 2012 a 2016, en nuestro país la producción de crudos ligeros y superligeros registran una declinación acelerada de producción presentado tasas medias anuales de crecimiento (tmca) con valores negativos; por el contrario la producción de crudos extrapesados va en aumento siendo su tmca de 36.5%, estos datos se muestra en la Tabla 8.

El escenario a futuro no es alentador, en la Figura 16 se muestra la producción estimada de petróleo para el periodo 2016-2030, donde se observa que la producción acumulada de petróleo se concentra principalmente en la obtención de petróleo extrapesado y ligero, siendo la producción del primero mayor.

Este panorama muestra la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías a emplear en la recuperación mejorada del petróleo, algunas propiedades de los crudos pesados y extrapesados se pueden mejorar mediante la inyección de catalizadores.

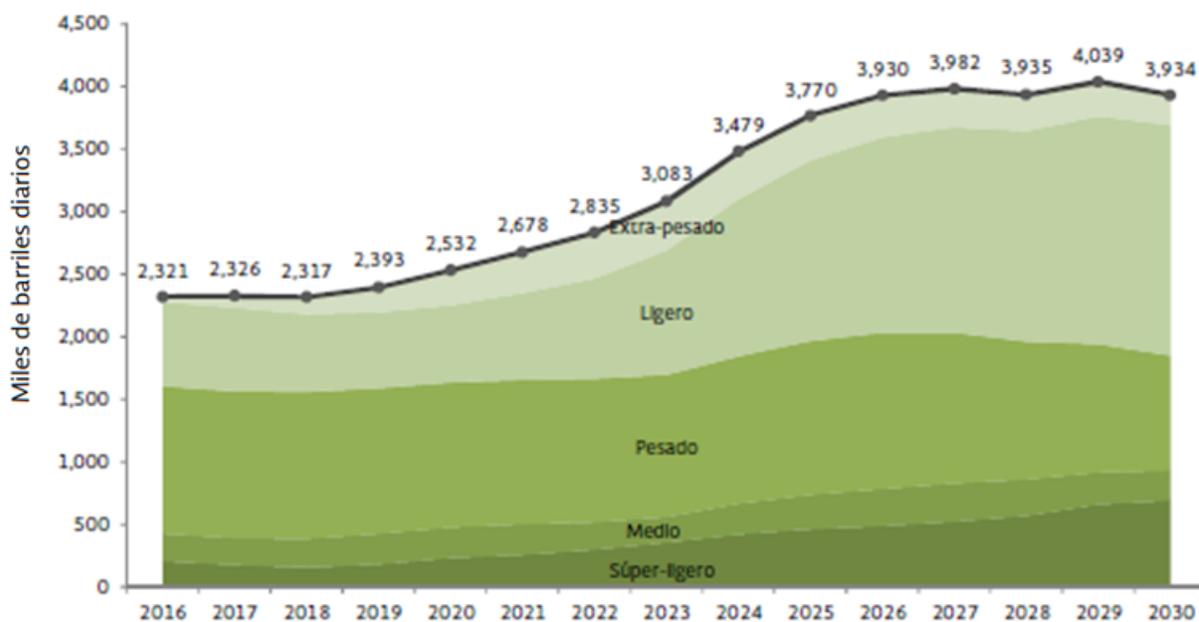


Figura 16 Producción estimada de petróleo por tipo 2016-2030.

Capítulo II

Síntesis de nanomateriales

Un nanomaterial es un material con una o más dimensiones en escala nano, de 1 a 100 nm, que debido a su tamaño reducido se modifican sus propiedades que difieren del mismo material con dimensiones de sólido volumétrico, de moléculas y átomos. Existen diferentes tipos de nanomateriales, por ejemplo: cerámicos, metálicos, poliméricos, magnéticos y biológicos; los cuales se presentan en nanocompuestos, nanopartículas, nanotubos y nanocapas.

Los métodos de síntesis de nanopartículas se clasifican en dos categorías que son: “bottom up” (desde lo micro hacia lo macro) y “top down” (desde lo macro hacia lo micro).

- Top-down: Consiste en la división de sólidos másicos en proporciones más pequeñas.
- Bottom-up: Consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución.

En la Tabla 9 se presentan algunos ejemplos de los tipos de síntesis [18].

Tabla 9 Métodos de síntesis de nanopartículas

Categoría	Método	Descripción
Top down	Evaporación térmica	Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar.
	Deposito químico en fase vapor	Consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada.
	Molienda mecánica	Molienda de partículas por medio de molinos de alta eficiencia.
Bottom up	Reducción fotoquímica y radioquímica	Se da por medio de altas energías asociado con la generación de reductores altamente activos.
	Irradiación con microondas	Se utiliza la radiación en el espectro de microondas como herramienta térmica para la síntesis de los materiales.

2.2 Aleado mecánico

Es una técnica de procesamiento de polvos en estado sólido que involucra la repetida soldadura y fractura de partículas en un molino de bolas de alta energía, que permite la producción de materiales homogéneos iniciando desde mezclas de polvos elementales [19]. Esta técnica presenta los siguientes atributos:

- Extensión de los límites de solubilidad sólida.
- Refinamiento del tamaño de grano bajo rangos nanométricos.
- Síntesis de fases cristalinas y cuasicristalinas.
- Desarrollo de fases amorfas (vidriosas).
- Posibilidad de aleado de elementos difíciles de alear.
- Inducción de reacciones químicas a temperatura ambiente y más bajas de las requeridas.
- Procesos escalables.

El proceso de molienda inicia con una mezcla de polvos elementales, los cuales se introducen junto con un medio de molienda (balines) dentro de un contenedor para ser cargados en un molino. Es común el uso de un agente de control con el objetivo de inhibir la aglomeración y mejorar la dispersión del material. Las características de los elementos involucrados en la molienda mecánica son las siguientes:

- Polvos elementales: Su tamaño de partícula debe ser menor al del medio de molienda, pueden ser metales puros, aleaciones, polvos prealeados y materiales refractarios.
- Contenedor de molienda: La selección del material del que está fabricado es muy importante ya que debido al impacto del medio de molienda en sus paredes parte de él puede ser desprendido incorporándose y contaminando los polvos. Generalmente son de acero inoxidable, acero templado o cromado (Figura 17).
- Medio de molienda: Los materiales más comunes son acero inoxidable, acero templado o cromado. El tamaño del medio de molienda tiene influencia en la eficiencia de la molienda, se ha reportado que la mayor energía de colisión puede ser obtenida si se utilizan medios de molienda de diferentes tamaños [20].
- Molino: Se utilizan diferentes tipos de molino para la obtención de polvos aleados mecánicamente, los cuales varían en base a su capacidad, eficiencia, energía, etc.
- Agente de control: Se usa de 1 a 5% en peso del total de los polvos; por lo general es ácido esteárico, hexano, metanol y etanol.



Figura 17 Recipientes y medios de molienda usados en AM.

2.3 Catalizadores

Es una sustancia que puede incrementar o disminuir la velocidad de una reacción química sin llegar a formar parte de los productos de reacción. Un catalizador sólido suele estar conformado por 3 componentes:

- **Soporte:** Su función es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa. Debe tener una elevada área superficial, buena distribución de tamaño de poro y estabilidad térmica.
- **Promotor:** Incrementa la actividad y selectividad catalítica.
- **Fase activa:** Su función es catalizar la reacción química.

Los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen:

Metales: Los catalizadores metálicos pertenecen al grupo de los elementos de transición ya que solo estos elementos son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica. Su acción se funda en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales d disponibles. Su mayor aplicación se da en reacciones de adición o eliminación de hidrógeno [21].

Óxidos metálicos (semiconductores): este grupo de catalizadores está integrado por la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición, cuya facilidad con la que intercambian oxígeno superficial les proporciona excelentes propiedades catalíticas en procesos de oxidación parcial o total.

Óxidos estequiométricos: Presentan buena conductividad eléctrica y excelentes propiedades catalíticas en procesos de oxidación debido a su facilidad con que intercambian oxígeno superficial.

Óxidos que ganan o pierden oxígeno de su superficie:

- **Salas metálicas:** Las sales más usadas desde el punto de vista catalítico son los sulfuros y cloruros.
 - **Sulfuros:** Se utilizan principalmente en procesos de remoción de azufre, siendo los de mejor actividad los sulfuros de cobalto, níquel, molibdeno y tungsteno, dado que son los más estables en atmósferas reductoras.
 - **Cloruros:** Se utilizan en procesos de oxiclación, presentando mejor actividad catalítica los cloruros de cobre, hierro, vanadio, molibdeno y titanio.
- **Bifuncionales:** En estos catalizadores el soporte y la fase soportada activan distintos pasos elementales de la reacción química siguiendo esquemas catalíticos distintos. Las reacciones solamente tienen lugar cuando se emplean ambos, ya que el uso de cualquiera de ellos por separado daría lugar a productos diferentes.
- **Carburos metálicos**

2.4 Carburos metálicos

El término carburo es aplicado a los compuestos formados por carbón y otro elemento de menor o igual electronegatividad [22]. Los carburos son resistentes al desgaste, duros, tienen altos puntos de fusión y son químicamente inertes. En la Tabla 10 se muestra su clasificación:

Tabla 10 Clasificación de los carburos metálicos

Tipo de carburo	Características
Intersticial	Se caracterizan por que los átomos de carbón tienen un tamaño mucho menor que el otro átomo, permitiéndole encajar en los sitios intersticiales de la red.
Covalente	Los átomos de carbón son ligeramente más pequeños que el otro átomo y están unidos por enlaces covalentes.
Intermedio	Son formados por algunos metales de transición pero su radio atómico es demasiado pequeño para acomodar los átomos de carbono en sus sitios intersticiales. Los átomos de carbono están lo suficientemente cercanos para formar enlaces carbono-carbono.
Salino	Se forman a partir de elementos de los grupos I y II de la tabla periódica los cuales son muy electropositivos, tienen las características de una sal.

2.4.1 Hibridación del carbono

La estructura atómica del carbono (Figura 18) es $1s^2 2s^2 2p^2$, esto indica que su capa "K" es estable y está llena, por lo cual sus 2 electrones no toman parte en la formación de enlaces, debido a que los electrones localizados en el orbital más externo son los únicos disponibles para enlazarse con otros átomos, a estos electrones se les conoce como electrones de valencia. La capa "L" (que se llena con 8 electrones) de este elemento contiene 4 electrones, distribuidos en las subcapas "s" y "p", siendo sus electrones de valencia los 2 del orbital $2p^2$.

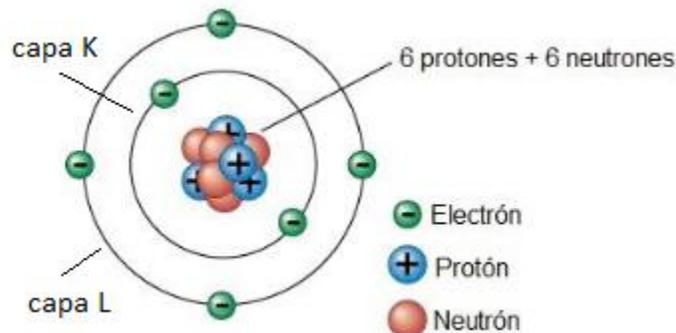


Figura 18 Estructura atómica del átomo de carbono.

La configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ no es apropiada para la formación de enlaces en carburos. Esta configuración es alterada a un estado que aumenta los electrones de valencia de 2 a 4, cada uno

con orbitales separados, resultado de la formación de orbitales atómicos híbridos, esta hibridación puede ser sp^3 , sp^2 o sp , siendo la sp^3 la que forma enlaces en los carburos, en la Figura 19 se muestra el diagrama del estado fundamental e hibridado del átomo de carbono.

En esta configuración se combinan los enlaces 2s y 2p, se conoce como sp^3 debido a que se forma por un orbital s y 3 orbitales p, su estado de valencia cambia de 2 a 4, esto quiere decir que puede aceptar 4 electrones de otro átomo.

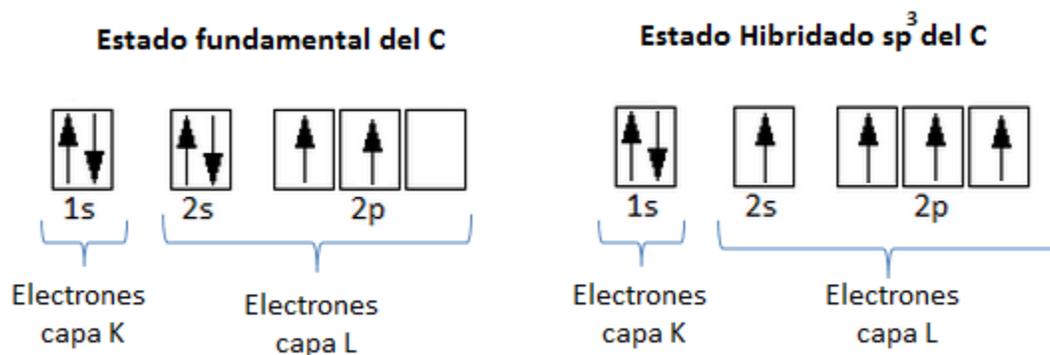


Figura 19 Diagrama del átomo de carbono en estado fundamental y en estado hibridado.

2.5 Metales de transición

Estos metales pertenecen a una clase de elementos conocidos como elementos de transición caracterizados por su arreglo electrónico (Figura 20), el cual puede presentar capas internas parcialmente ocupadas. En estos elementos la capa d (la cual puede tener máximo 10 electrones) es una capa interna ocupada parcialmente por lo que sus electrones de valencia incluyen los de la capa mas externa además de los de la capa d sin ocupar.

Elemento	Z	K		L		M		N				O			P
		1s	2s	3s	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s
Ti	22	2	8	8	2	2									
V	23	2	8	8	3	2									
Cr	24	2	8	8	5	1									
.....															
Zr	40	2	8	8	10	2	6	2	-	2					
Nb	41	2	8	8	10	2	6	4	-	1					
Mo	42	2	8	8	10	2	6	5	-	1					
.....															
Hf	72	2	8	8	10	2	6	10	14	2	6	2	-	2	
Ta	73	2	8	8	10	2	6	10	14	2	6	3	-	2	
W	74	2	8	8	10	2	6	10	14	2	6	4	-	2	

Figura 20 Configuración electrónica de los metales de transición.

Los carburos presentan enlaces covalentes M-M y M-C resultante de la interacción entre el estado 2p del carbono y el d del metal, los electrones de valencia se hibridan favoreciendo los enlaces C-M.

Capítulo III

Metodología experimental

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental mediante el cual se obtuvo el carburo bimetálico. La metodología experimental que fue empleada se divide en las siguientes tres partes:

- Síntesis.
- Caracterización.
- Evaluación catalítica.

En la primera etapa, síntesis, se prepararon los catalizadores mediante aleado mecánico, en la etapa de caracterización, se estudió la evolución microestructural, morfológica y composicional del material en función del tiempo de molienda y finalmente en la etapa de la evaluación catalítica se analizó el efecto del nanocatalizador en la reducción del contenido de azufre de un crudo UTSIL extrapesado mediante la simulación del proceso de acuatermolisis catalítica.

En la Figura 21 se muestra el diagrama de flujo de la metodología experimental.

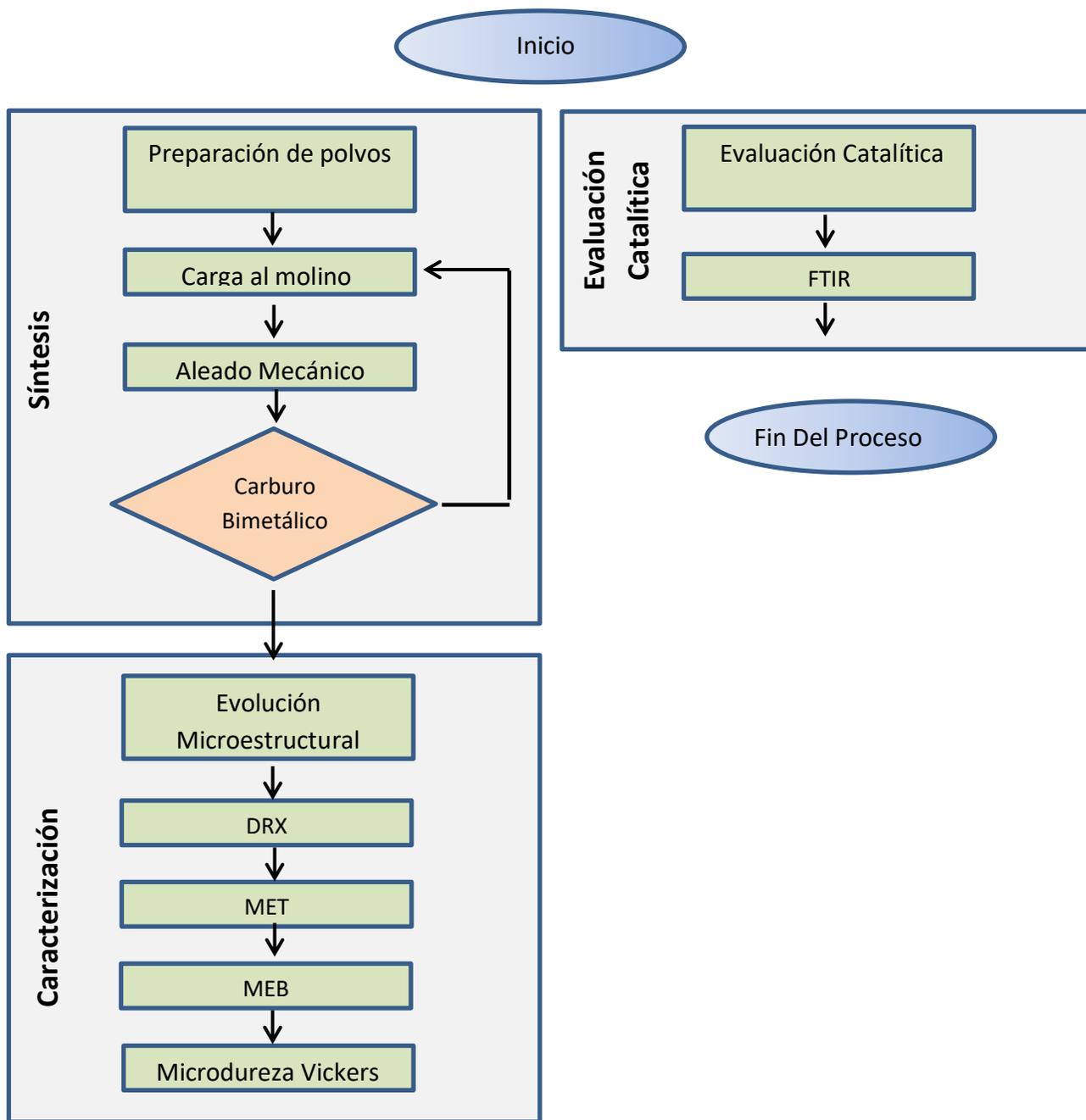


Figura 21 Diagrama de flujo metodología experimental.

3.1 Síntesis

En esta etapa se utilizaron como polvos iniciales grafito (C), tungsteno (W) y molibdeno (Mo), todos de la marca sigma Aldrich, cuyas propiedades físicas principales se muestran en la Tabla 11:

Tabla 11 Propiedades físicas de los polvos iniciales

	Grafito	Molibdeno	Tungsteno
Símbolo	C	Mo	W
Pureza	99.99%	99.8%	99.9
Peso molecular	12.01	95.94	183.84
Densidad	2090	10280	19250
Punto de fusión	3527 °C	2623 °C	3422 °C
Punto de ebullición	4827 °C	4639 °C	5930 °C

Se preparó una mezcla de 10 grs. de polvos elementales de grafito, tungsteno y molibdeno con una composición en peso de W (15%), Mo (60%) y C (25%). La mezcla de polvos fue introducida en un contenedor de acero inoxidable de 125 ml de capacidad con balines de molienda de acero inoxidable de dos tamaños diferentes (12.7 x 12.7 mm y de 9.5 x 9.5 mm) la relación balines-polvo para toda la molienda fue de 10:1. Se añadió metanol como agente de control, el cual inhibe la aglomeración y contribuye a la dispersión del material. El contenedor junto con la mezcla de polvos se introdujo en una caja de guantes para someterla a vacío y posteriormente introducirle gas argón de alta pureza, para evitar la oxidación y contaminación.

La etapa de síntesis fue realizada en dos molinos uno de baja energía y otro de media. El contenedor fue montado en un molino de baja energía SPARTAN y se sometió la muestra a 0, 25, 50 y 75 horas de molienda a una velocidad de 500 rpm; posteriormente se cambió la muestra a un molino horizontal de media energía de la marca Heiko, (Figura 22), y se sometió la muestra a molienda durante 125, 150 y 200 horas a una velocidad de 1500 rpm. La Tabla 12 muestra los detalles experimentales de la síntesis.



Figura 22 Molino horizontal Heiko (izquierda) y molino vibratorio Spartan (derecha).

Tabla 12 Datos experimentales del proceso de síntesis por molienda mecánica

Referencia	Características	
Tipo de molino	Baja energía	Media energía
Velocidad rotacional	500 rpm	1500 rpm
Tiempo de molienda	0, 25, 50, 75 horas	125, 150, 200 horas
Medio de molienda	Acero inoxidable (Fe)	
Tamaño medio de molienda	12.7 x 12.7 mm, 9.5 x 9.5 mm	
Relación balines polvo	10:1	
Contenedor	Acero inoxidable	
Agente de control	Metanol	
Atmosfera	Argón	
Cantidad de polvos	10 gramos	
% peso de los polvos	60% Mo, 15% W, 25% C	

3.2 Caracterización

Para el estudio de la evolución del material se tomaron muestras a 25, 50, 75, 125, 150 y 200 horas de molienda.

3.2.1 Difracción de rayos X

Esta técnica se utilizó para el análisis de la evolución estructural y morfológica. Las muestras fueron analizadas por la técnica de rayos X, en un difractómetro de marca Buker AXS D8 Focus usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en un intervalo 2θ de 20° a 110° y una velocidad de corrida de 4°min^{-1} . Para indexar los espectros se utilizó la base de datos del centro internacional de datos de difracción ICDDPDF-2(2003). La difracción de rayos X nos ayuda a identificar las estructuras de los sólidos cristalinos.

3.2.2 Microscopias electrónicas de barrido y transmisión

La microscopia electrónica de barrido (MEB) se realizó con un microscopio de la marca JEOL JSM 6701F, el voltaje de operación fue de 15 kV con una corriente de 0.58 nA y una distancia de trabajo de 5.1 mm en el modo de electrones secundarios. Se llevó a cabo un microanálisis elemental utilizando un detector de estado sólido con amplificaciones de 500 a 100 000 X.

La técnica de microscopia electrónica de transmisión (MET) se realizó en un microscopio de la compañía FEI Tecnai marca G-20, el voltaje de operación fue de 200 kV y una resolución de 1.9 Å.

3.2.3 Microdureza Vickers

Para evaluar la evolución de la microdureza Vickers los polvos obtenidos fueron comprimidos en forma de pastillas de un diámetro de 13 mm con la ayuda de una prensa hidráulica utilizando cargas de 3 a 4 toneladas. La microdureza fue medida en el equipo microhardness tester FM de la marca Future-Tech (Figura 23), utilizando un indentador de diamante aplicándole cargas de 50 a 200 grs. por un tiempo de 10 segundos. Las indentaciones fueron hechas en un patrón de tres líneas paralelas con tres puntos cada uno, se promediaron los valores obtenidos para cada pastilla.

Para las pruebas se siguió el procedimiento establecido por las normas ASTM E 92 – 82 y E 384.



Figura 23 Equipo microhardness tester FM de la marca Future-Tech.

3.3 Evaluación Catalítica

Para realizar la evaluación catalítica del material se simuló un proceso de acuatermolisis catalítica utilizando el crudo extrapesado UTSIL de 11 API. Se preparó una mezcla con la relación en peso 1:1 de agua de mar y crudo Utsil, añadiéndole 1% en peso de nanocatalizador; la muestra se calentó en una parrilla eléctrica a 50°C, 100°C, 150°C y 200°C. En cada temperatura se dejó reaccionar por un tiempo de 24 horas.

Al finalizar la reacción se tomo una muestra y se analizó mediante la técnica FTIR, para observar el cambio de los grupos funcionales en el crudo durante la reacción de acuatermolisis

3.3.1 Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier (FTIR)

Esta técnica se utilizó para identificar los grupos funcionales que conforman a los materiales sintetizados, para su realización se utilizó un espectrómetro UAT-IR de la marca Perkin Elmer Spectrum Two con un cristal de seleniuro de zinc (ZnSe), con un rango de barrido de 4000 a 650 cm^{-1} con 2, 5 y 10 segundos de conteo. Para el análisis de datos se utilizó el software Frontier Spectrum 10 de Perkin Elmer.

El principio en el que se fundamenta la espectroscopia infrarroja se basa en la excitación, vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de diferentes longitudes de onda, con la cual podrá ser identificada.

Capítulo IV

Análisis de resultados

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización para el carburo bimetálico, además se analiza el efecto del material en la reducción de azufre mediante un proceso de acuatermólisis catalítica.

Caracterización estructural y morfológica

4.1 Difracción de rayos X

En la Figura 24 se muestran los patrones de difracción de rayos X que corresponden a los polvos iniciales C, Mo y W. El grafito (C), cuyos planos son (002) y (004), presenta una estructura cristalina hexagonal, con parámetros de red $a=2.464\text{nm}$ y $c=6.711\text{nm}$ y grupo espacial P63/mmc; para su indexación se empleó la carta PCPDFWIN 12-02112.

Los metales tungsteno y molibdeno presentan la misma estructura cristalina BCC (Body Center Cubic), ambos elementos poseen los mismos planos cristalográficos (110), (200), (211), (220), (310) y (222), el grupo espacial y parámetro de red son: $Im\bar{3}m$, 0.3147nm y $Im\bar{3}m$, 0.3164nm para el molibdeno y tungsteno respectivamente. Para la indexación del molibdeno se empleo la carta (PCPDFWIN 42-1120) que presenta un porcentaje de error del 0.27% y para el tungsteno PCDFWIN 04-0806.

En los patrones de difracción no fue detectada la presencia de otras fases distintas a las de interés por lo que se confirma la pureza de los materiales.

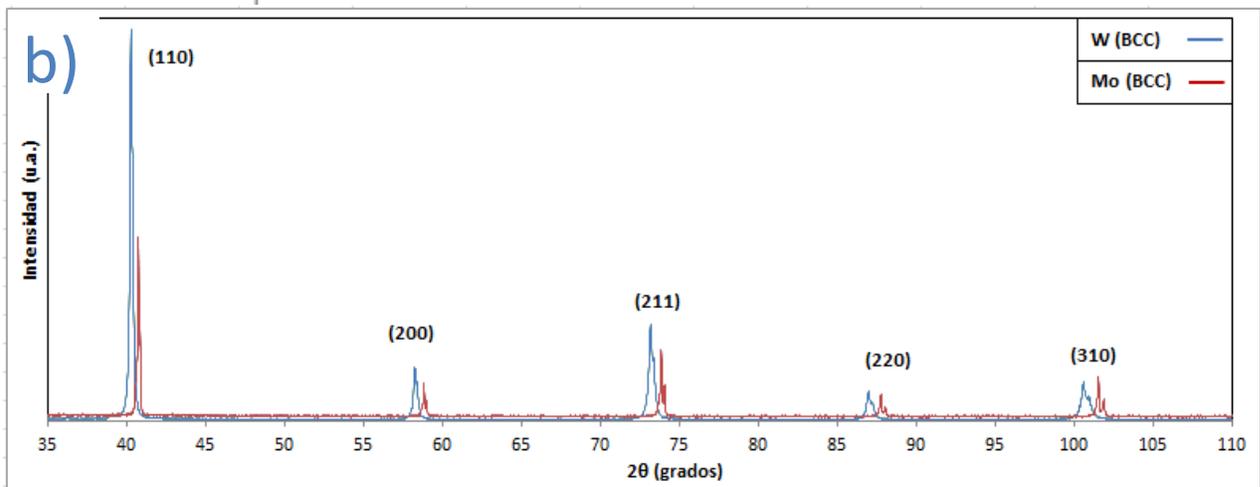
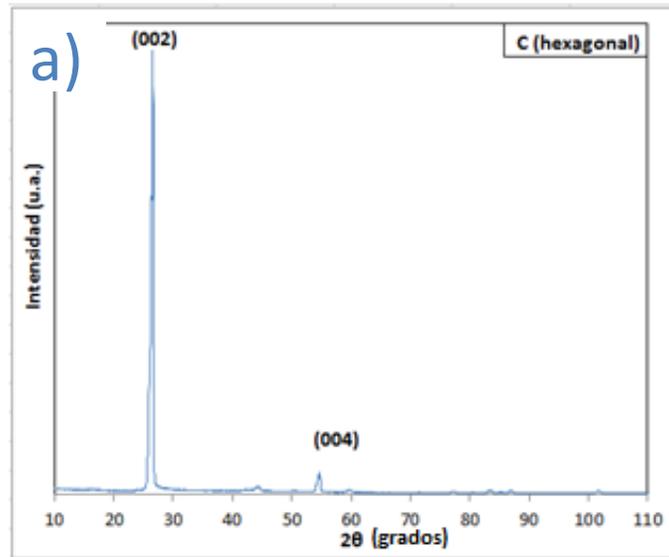


Figura 24 Patrones de difracción de los polvos elementales a) grafito y b) metales.

Para la preparación del catalizador se inicio con una mezcla de polvos con una composición inicial de 50% en peso de grafito y 50% en peso de metales, manteniendo una relación de 4:1 de molibdeno – tungsteno. Dicha mezcla se sometió a aleado mecánico por un periodo de 100 horas recogiendo muestras para su análisis cada 25 horas de molienda. En la Figura 25 se muestra el difractograma de rayos X de esta mezcla, el pico correspondiente al grafito (002) es el de mayor intensidad y no presenta variación significativa respecto al tiempo de molienda, de 25 a 50 horas de molienda el pico de grafito presenta una reducción del 0.6%; al pasar de 50 a 75 horas hay una reducción del 37.6 % de grafito, sin embargo, al llegar a las 100 horas de molienda el pico (002) vuelve a aumentar su intensidad.

Desde las primeras 25 horas de molienda se promueve la formación de la aleación WMo, sin embargo esta se da de una forma parcial, ya que, durante todas las etapas de molienda también son detectados los picos correspondientes al molibdeno y tungsteno de forma individual. Se infiere que la cantidad de grafito en la mezcla es demasiada y no permite la formación de otras fases.

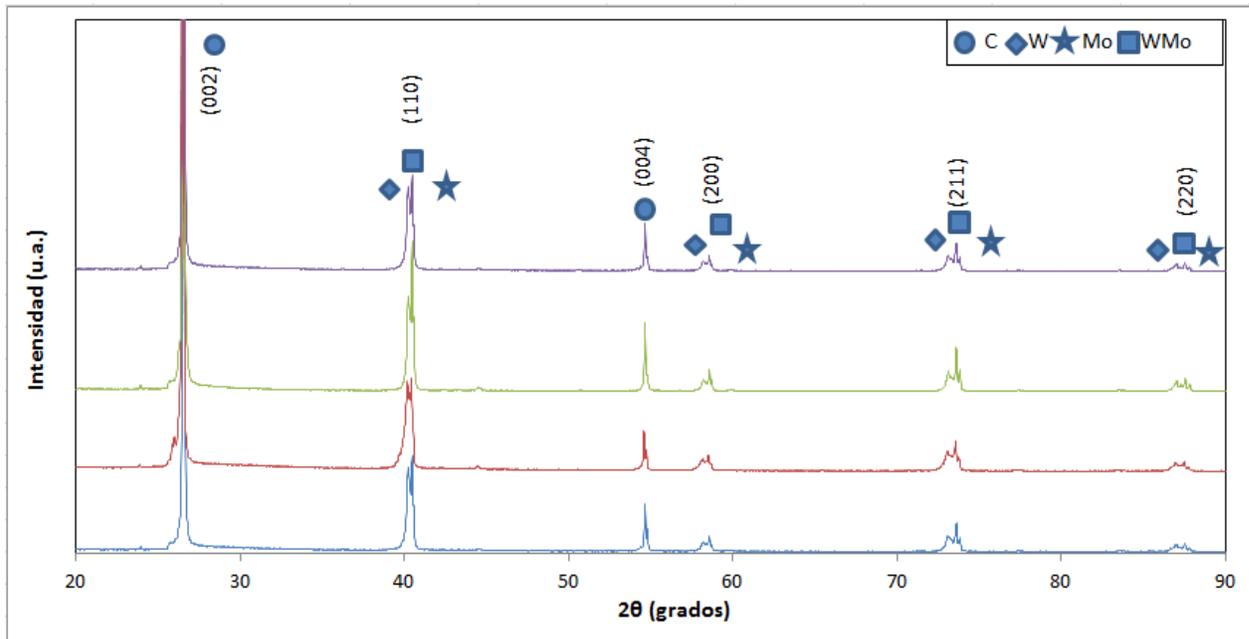


Figura 25 Patrones DRX de la mezcla MoWC (50% C-50% metales) a diferentes horas de molienda en un molino de baja energía.

Al no obtener los resultados esperados se procedió a cambiar la composición de la mezcla de polvos, reduciendo la cantidad de grafito a 25% en peso y aumentando la concentración de los metales a 75%, siempre manteniendo la relación en peso 4:1 molibdeno - tungsteno.

En la Figura 26 se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos sometidos a aleado mecánico en tiempos de 25, 50 y 75 horas en el molino de baja energía. En los tres tiempos de molienda se observan los picos correspondientes al grafito (002) y (004) siendo el primero el de mayor intensidad.

Como podemos observar al aumentar el tiempo de molienda los picos pierden intensidad, esto esta asociado al refinamiento microestructural y la incorporación de defectos cristalinos debido al proceso de molienda mecánica [24]:

De 25 a 50 horas de molienda el pico de grafito (002) pierde intensidad siendo su disminución de 62.71%, de 50 a 75 horas de molienda dicho pico (002) disminuye su intensidad en 45.14%.

A las primeras 25 horas de molienda se aprecia la formación de la aleación WMo cuyos planos son (110), (200), (211) y (220), con estructura cristalina BCC, parámetro de red $a=3.15\text{nm}$ y grupo espacial $Im\bar{3}m$. Esta fase se indexó utilizando la carta PDF 01-071-9828.

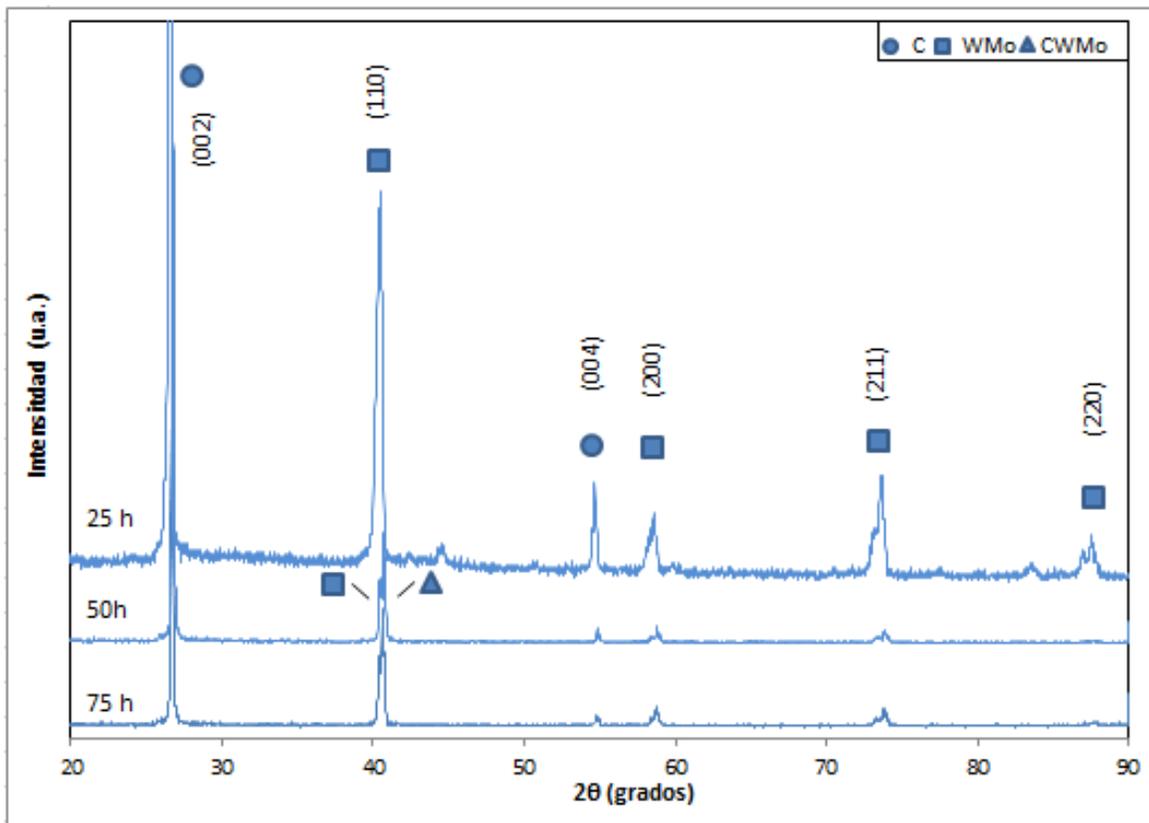


Figura 26 Patrones DRX de la mezcla MoWC (25% C-75% metales) a diferentes horas de molienda en un molino de baja energía.

La fase WMo es una aleación isoelectrónica la cual forma una solución sólida completa para todo el rango de composiciones de acuerdo a su diagrama de fase [25]; esta aleación es una solución sólida del tipo sustitucional; para que este tipo de aleación ocurra se deben satisfacer ciertas condiciones conocidas como las reglas de Hume – Rothery [26] las cuales se enuncian a continuación:

1. **Factor de tamaño:** Los átomos deben ser de tamaño similar, con no más del 15% de diferencia entre los radios atómicos. Los radios atómicos del W y el Mo son de 0.139nm y 0.1385nm [27] respectivamente, con una diferencia de tamaño del 0.359 %, valor mucho menor al 15% establecido en la regla.
2. **Estructura cristalina:** Los materiales deben tener la misma estructura cristalina, para este caso ambos materiales presentan una estructura BCC.
3. **Valencia:** Los átomos deben tener la misma valencia, ambos elementos presentan valencias de 2, 3, 4, 5 y 6.

El cumplimiento de estas reglas indica que la aleación WMo presenta solubilidad sólida ilimitada.

De acuerdo a la carta con la que fue indexada la aleación WMo el pico característico de esta fase se encuentra en el ángulo 40.46, valor que coincide perfectamente con el obtenido del análisis

realizado mediante difracción de rayos X, sin embargo, a 50 horas de molienda se observa la aparición de otro pico independiente de mayor intensidad que el de la aleación ubicado en el ángulo 40.67 y que a las 75 horas de molienda se desplaza al ángulo 40.63, como se muestra en la Figura 27.; dicho pico tampoco corresponde a los elementos W ni Mo, por lo cual se supone pertenece a una fase diferente. Los ángulos de estas fases se muestran en la Tabla 13.

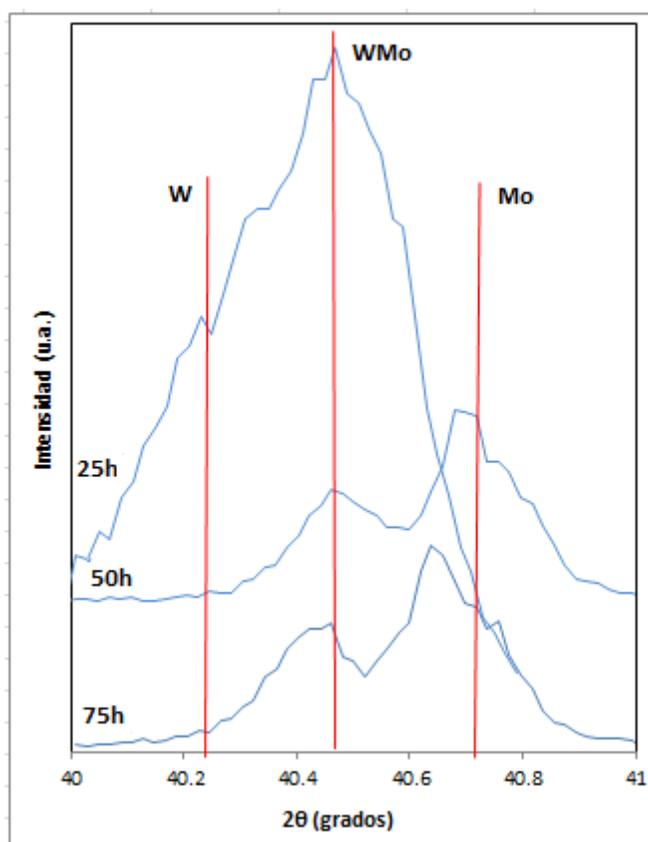


Figura 27 Patrón DRX de la mezcla MoWC a diferentes horas de molienda en un molino de baja energía, en la región de 40° a 41°.

Tabla 13 Valores 2θ de las fases W, WMo, CWMo y Mo

Tiempo de molienda	W	WMo	CWMo	Mo
25			No aparece	
50	40.26	40.46	40.63	40.72
75			40.67	

Tomando en cuenta la gran disminución que presenta el pico (002) correspondiente al grafito, se hace la asunción de que el grafito ha comenzado a entrar a la red metálica de la aleación y formado la fase de un carburo bimetálico, aumentando su contenido en la fase conforme aumenta el tiempo de molienda, lo que provocó el desplazamiento del pico al pasar de 50 a 75 horas de molienda.

En la Figura 28 se muestra el difractograma de rayos X de los polvos sometidos a aleado en el molino de media energía a 125 y 150 horas.

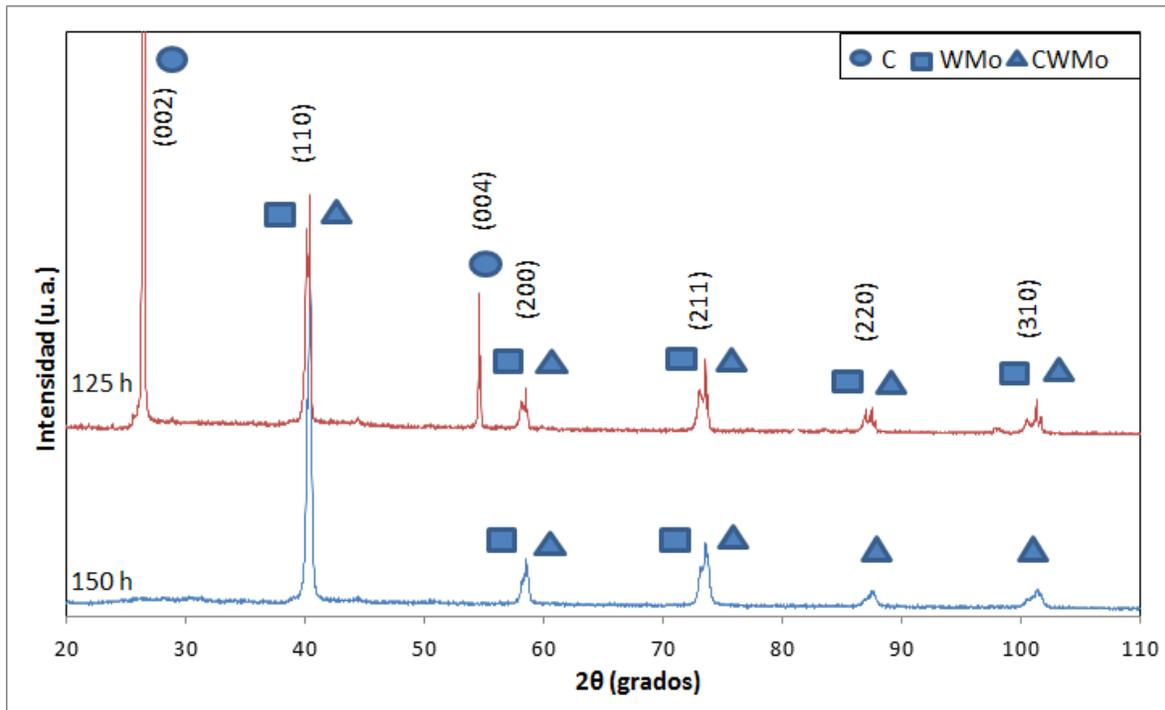


Figura 28 Patrones DRX de la mezcla MoWC (25% C-75% metales) a diferentes horas de molienda en un molino de alta energía.

A 125 horas de molienda se aprecian las fases grafito, MoW y el carburo bimetálico WMoC. A 150 horas de molienda, el pico de la fase MoWC es ahora el de mayor intensidad, además de la desaparición total del pico (004) correspondiente al grafito. Se puede apreciar claramente como la intensidad del pico correspondiente al grafito (002), al pasar de 125 a 150 horas, tiene una drástica disminución, siendo esta de 99.74%, además de que el pico de grafito (004) desaparece en su totalidad. La desaparición de estos picos con el aumento del tiempo de molienda se atribuye a que el grafito actúa como soluto y se incorpora en la red de la solución sólida W-Mo ocupando los sitios intersticiales, formando de esta manera el carburo bimetálico WMoC del tipo intersticial.

En la Figura 29 se observa el patrón de rayos X de la muestra molida a 150 horas, en la región de 40° a 41°, en el ángulo 40.63° se observa el pico correspondiente a la fase WMoC que es el de mayor intensidad, además cabe resaltar que la fase W-Mo aun sigue presente.

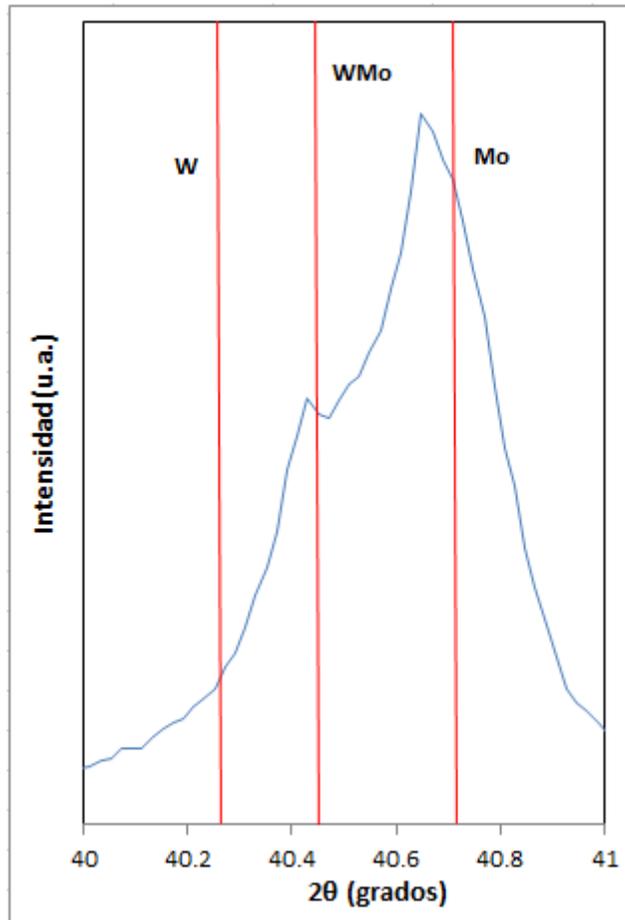


Figura 29 Patrón DRX de la mezcla MoWC a 150 horas de molienda en un molino de alta energía, en la región de 40° a 41°.

De acuerdo a la regla de Hägg la relación del radio del átomo intersticial y el radio del átomo del metal huésped debe ser menor a 0.59 para que una estructura intersticial sea formada [28]. El radio atómico para el grafito es de 0.067nm, lo que nos da una relación de radios C/W y C/Mo de 0.4820 y 0.4837 respectivamente, lo cual indica que el grafito puede acomodarse de manera adecuada en los sitios intersticiales de la red metálica WMo.

La red metálica WMo tiene una estructura cristalina BCC, en este tipo de estructuras existen 2 tipos de sitios intersticiales: Los tetraédricos situados en $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0$ (con sus sitios equivalentes) y los octaédricos situados en las caras del cubo en $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ (con sus sitios equivalentes), como se muestran en la Figura 30.

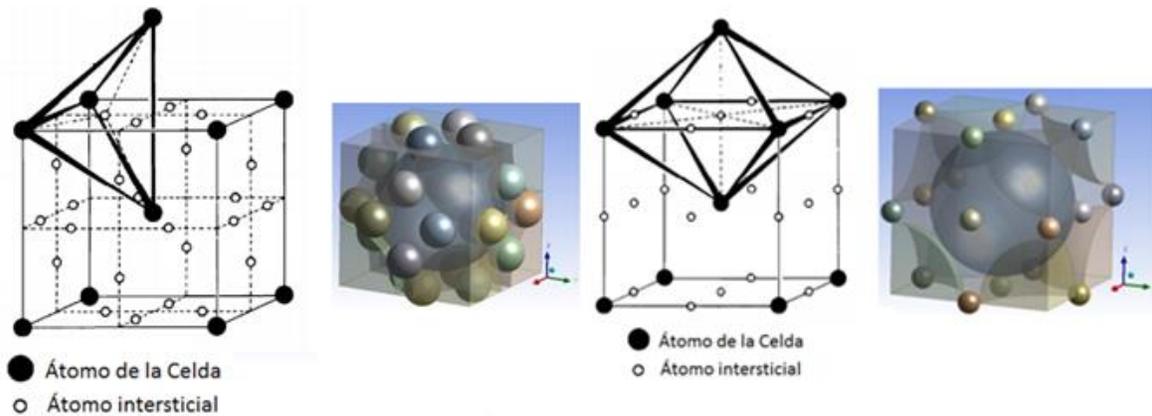


Figura 30 Sitios intersticiales a) tetraédricos y b) octaédricos en una estructura BCC.

Un átomo cuya relación de radio es mayor a 0.414 se introducirá en un sitio octaédrico [27], ya que se sabe que para los elementos de transición los sitios intersticiales tetraédricos de la estructura metálica son muy pequeños para acomodar grafito por lo cual solo se ocupan los sitios octaédricos [29], en la figura 31 se muestra la estructura propuesta del carburo bimetalico.

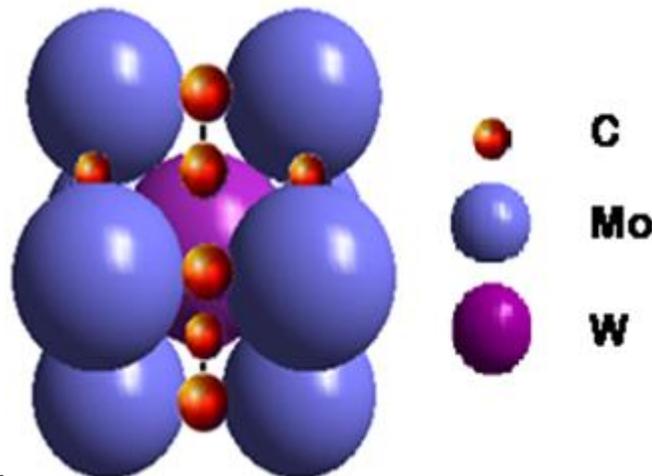
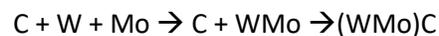


Figura 31 Estructura propuesta de la fase MoWC.

En resumen primero se da la formación de la aleación WMo que es una aleación del tipo sustitucional, posteriormente el grafito comienza a ocupar los sitios intersticiales de la aleación y forma la fase CMoW, fase correspondiente a un carburo intersticial. La secuencia de transformación de la fase con el tiempo de molienda fue:



Las fases obtenidas y características cristalográficas de los polvos molidos a distintas horas se presentan en la Tabla 14:

Tabla 14 Características cristalográficas de los polvos a diferentes tiempos de molienda

Fase	Estructura	Grupo espacial	Carta PCPDWIN	Parámetro de red a (nm)	c (nm)
0 horas					
C	Hexagonal	P63/mmc	12-02112	0.2464	0.6711
W	BCC	$Im\bar{3}m$	04-0806	0.3164	-
Mo	BCC	$Im\bar{3}m$	42-1120	0.3147	-
25 horas					
C	Hexagonal	P63/mmc	12-02112	0.2464	0.6711
W	BCC	$Im\bar{3}m$	04-0806	0.3164	-
Mo	BCC	$Im\bar{3}m$	42-1120	0.3147	-
WMo	BCC		071-9828	0.315	-
50 horas					
C	Hexagonal	P63/mmc	12-02112	0.2464	0.6711
W	BCC	$Im\bar{3}m$	04-0806	0.3164	-
Mo	BCC	$Im\bar{3}m$	42-1120	0.3147	-
WMo	BCC	$Im\bar{3}m$	071-9828	0.315	-
WMoC	BCC		-	0.3148	-
150 horas					
C	Hexagonal	P63/mmc	12-02112	0.2464	0.6711
WMo	BCC	$Im\bar{3}m$	071-9828	0.315	-
WMoC	BCC		-	0.3148	-

Para el carburo bimetálico WMoC no existe la carta de rayos X, se propone que el material mantiene una estructura cristalina BCC, esto fue corroborado mediante el método experimental propuesto por C. Suryanarayana para la determinación de estructuras cristalinas del tipo cubica, el cual explica que se puede determinar la correcta red de Bravais reconociendo la secuencia de las reflexiones de las redes cubicas [31] a partir de la relación:

$$\text{Sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Para la secuencia de cálculos se sigue el procedimiento que se muestra a continuación:

1. Identificar los picos de interés y determinar el valor del $\text{sen}^2\theta$ de cada uno.
2. Calcular la relación $\text{sen}^2\theta / \text{sen}^2\theta_{\min}$ y multiplicarlo por enteros apropiados.
3. Seleccionar de los resultados del paso anterior los valores que se aproximen más a números enteros. Estos serán los valores de $h^2+k^2+l^2$.
4. Comparar los resultados con la secuencia de valores $h^2+k^2+l^2$ para identificar la red de Bravais.

Primitiva	$h^2+k^2+l^2= 1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,14,16\dots$
BCC	$h^2+k^2+l^2= 2,4,6,8,10,12,14,16\dots$
FCC	$h^2+k^2+l^2= 3,4,8,11,12,16,19,20,24,27,32\dots$
Cubica diamante	$h^2+k^2+l^2= 3,8,11,16,19,24,27,32\dots$

En la Tabla 15 se muestran los cálculos realizados:

Tabla 15 Cálculos de la secuencia de reflexiones

Pico	2θ	sen ² θ	1 x $\frac{\text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta_{\text{min}}}$	2 x $\frac{\text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta_{\text{min}}}$	3 x $\frac{\text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta_{\text{min}}}$	h ² +k ² +l ²
1	40.63	0.120535	1.0000	2.0000	3.0000	2
2	58.55	0.239123	1.9998	3.9997	5.9995	4
3	73.6	0.358829	3.0010	6.0020	9.0030	6
4	87.57	0.478801	4.0043	8.0087	12.0130	8
5	101.44	0.599171	5.0110	10.0221	15.0331	10

Después de la realización de los cálculos correspondientes para el material se obtuvo una secuencia de reflexiones de 2, 4, 6, 8,10 secuencia correspondiente a la estructura BCC, con el mismo procedimiento se establecieron los planos para el material asignando los siguientes (110), (200), (211), (220) y (310). Una vez establecidos los planos se procedió a calcular el parámetro de red y las distancias interplanares, con las ecuaciones siguientes:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

En donde λ= 1.540562 Å.

En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 16 Cálculos del parámetro de red y distancias interplanares

Pico	h	K	l	h ² +k ² +l ²	d _{hkl} (Å)	a0 (Å)
1	1	1	0	2	2.227	3.149
2	2	0	0	4	1.575	3.149
3	2	1	1	6	1.285	3.149
4	2	2	0	8	1.113	3.147
5	3	1	0	10	0.995	3.146

El valor promedio del parámetro de red para el material es de 3.148 Å.

4.2 Microscopia Electrónica De Barrido

En la Figura 32 se muestran las micrografías de los polvos iniciales sin alejar, tomadas a las mismas condiciones de operación: voltaje de aceleración de 5 kV, distancia de trabajo de 8.7 mm, obtenidas a 3000 aumentos.

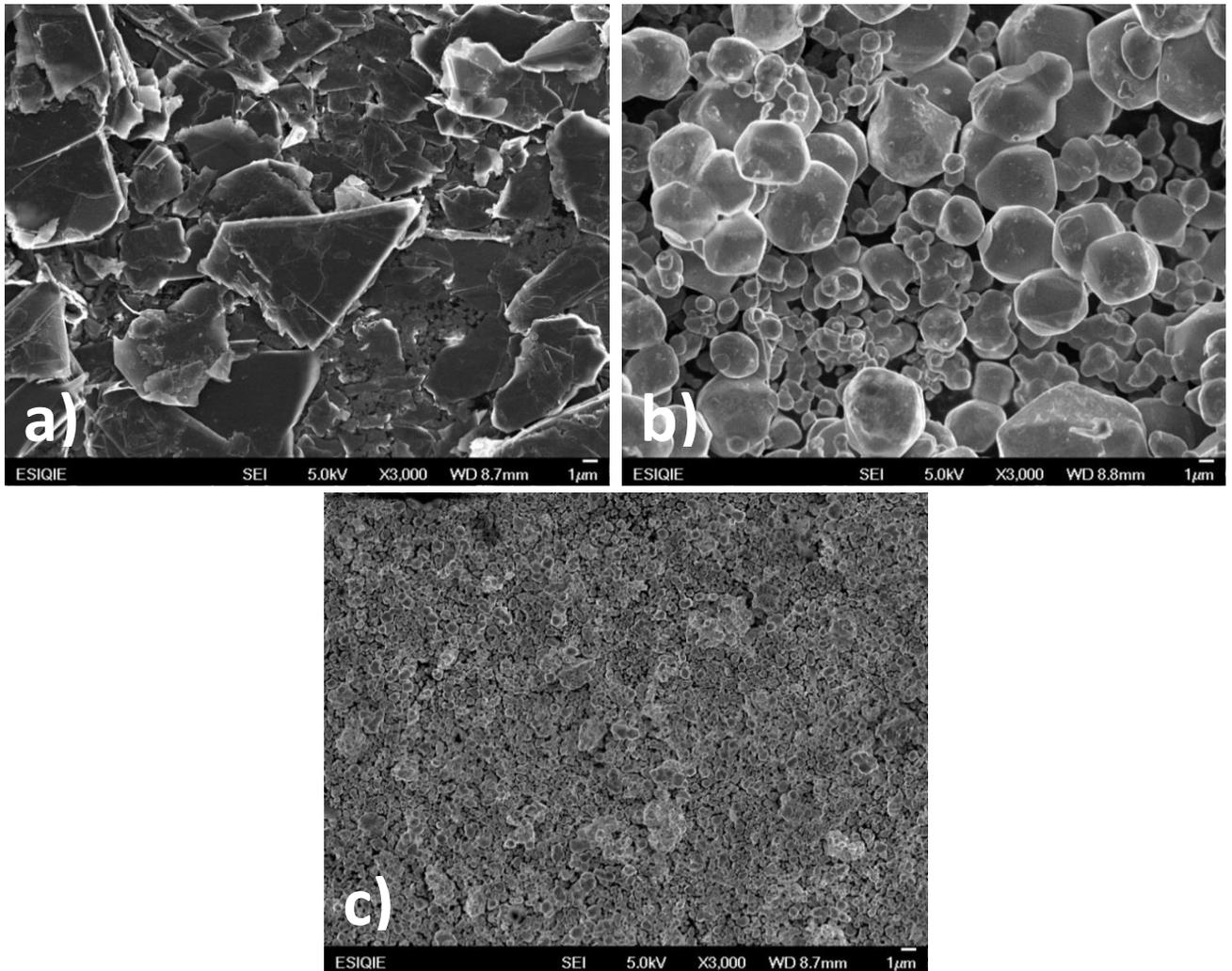


Figura 32 Micrografías de MEB de los polvos elementales a) Grafito, b) Molibdeno y c) Tungsteno.

La Figura 32.a) corresponde a la micrografía del grafito, elemento que se presenta en forma de hojuelas (flakes), las cuales están constituidas por partículas en forma de placas planas de forma irregular con bordes afilados y redondeados. Los átomos de carbono están fuertemente unidos en el plano mediante enlaces covalentes configurando capas (planos basales), estas capas se apilan y unen entre si mediante fuerzas de Van der Waals [32]. El tamaño promedio de las hojuelas es aproximadamente de 9.935 µm.

En la micrografía del molibdeno elemental (Figura 32.b)), se aprecia que sus partículas presentan la forma de granos equiaxiales, es decir que tienen aproximadamente las mismas dimensiones desde el eje hacia todos los bordes, exhibiendo una apariencia tipo polihedral. El tamaño de partícula promedio es de aproximadamente 5.24 μm .

En la Figura 32.c) se muestra la micrografía del tungsteno elemental, la morfología de las partículas es parecida a la que presenta el molibdeno de granos equiaxiales con una apariencia esferoidal, pero con un tamaño de partícula mucho menor, siendo este de aproximadamente 0.755 μm .

La Figura 33 corresponde a las micrografías de los polvos sometidos a 75, 125 y 150 horas de molienda, tomadas con un voltaje de aceleración de 5kV y 8 mm de distancia de trabajo, tomando como variable de operación el número de aumentos.

A 75 horas de molienda (Figura 33.b)) se aprecian una distribución de tamaños amplia, las partículas grandes en forma de hojuelas correspondientes al grafito, las cuales están rodeadas por partículas mas pequeñas con formas irregulares correspondientes a los metales, dichas partículas ya no presentan su morfología inicial característica de granos equiaxiales ahora son parecidas a materiales fracturados, esto se debe a que la molienda de partículas de metales dúctiles es conocida por aplanar su forma. En esta etapa de molienda el tamaño promedio de partícula aproximado es de 9.3 μm .

A 125 horas de molienda (Figura 33.c)) se aprecia una distribución de tamaños y de partículas totalmente heterogénea, este tipo de distribución es característico en la fractura por lo cual se asume que es el mecanismo dominante en esta etapa.

En los sistemas de molienda mecánica se han propuesto dos sistemas de rotura de partícula la fractura y la escisión: Durante la fractura las partículas grandes se rompen en partículas mas pequeñas lo que genera una distribución de tamaños mas amplia; Cuando ocurre una escisión una partícula se rompe en partículas de aproximadamente el mismo tamaño.

Se puede observar que la mayoría de las partículas son placas planas, las cuales se traslapan una sobre otra, estas placas corresponden al grafito y molibdeno; al aumentar el numero de colisiones entre las partículas de molibdeno y los balines de molienda, las partículas de molibdeno se deforman y su morfología cambia de poliedros irregulares a pequeñas placas delgadas [33]. Se aprecian además pequeñas partículas de tungsteno esparcidas, este es un material más frágil, por lo que requiere menor energía mecánica transferida para disminuir su tamaño de partícula en comparación con los otros dos elementos. El tamaño promedio de partícula aproximado es de 6.4 μm habiendo una disminución de 31.18 % respecto a las 75 horas de molienda.

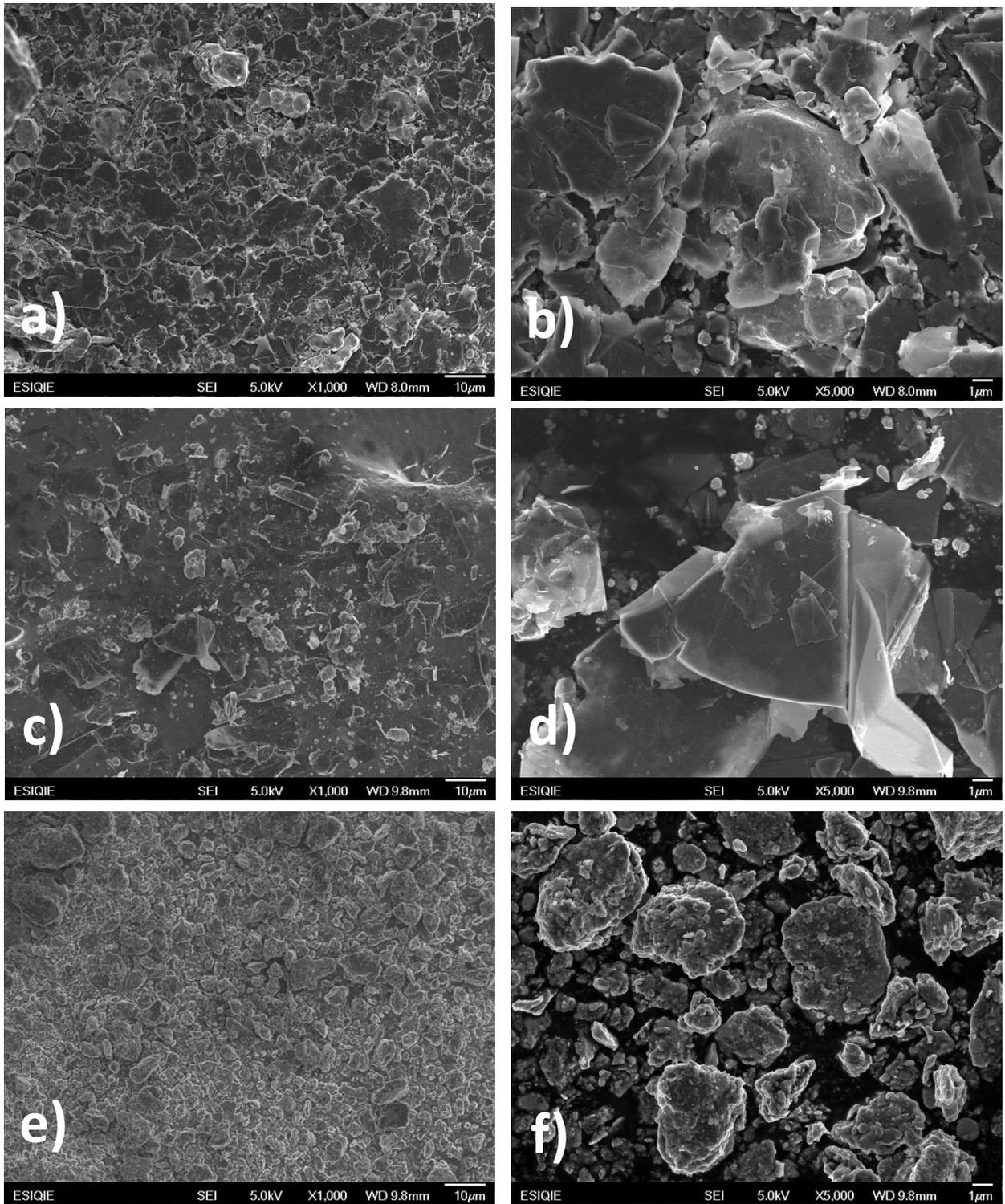


Figura 33 Micrografías de los polvos sometidos a molienda mecánica a 75 (a) y b)), 125 (c) y d)) y 150 (e) y f)) horas tomadas a diferentes aumentos.

A 150 horas de molienda (Figura 33.f) existe un cambio drástico de morfologías, las partículas ya no presentan el aspecto largo y aplanado observado en las muestras molidas a 75 y 125 horas. Se

da la formación del carburo bimetalico, pudiéndose distinguir la combinación de los elementos en forma de aglomerados, compuestos por molibdeno y grafito, con partículas pequeñas incrustadas correspondientes al tungsteno.

En esta etapa hay una distribución relativamente homogénea (Figura 33.e)), esto es debido a que en la síntesis por molienda mecánica se llega a un punto en el cual la estructura de las partículas únicamente se va refinando sin cambiar su tamaño hasta alcanzar un tamaño homogéneo.

A 150 horas se observan hojuelas cuyo tamaño promedio aproximado es de 4.8 μm habiendo disminuido 25 % respecto a la muestra de 125 horas de molienda, estas hojuelas están constituidas por láminas más pequeñas cuyos diámetros oscilan entre 20 y 250 nm. Los polvos elementales sufrieron una severa deformación plástica con la molienda debido a las colisiones de los balines, donde se da un continuo proceso de fractura, el cual es causante de la disminución en el tamaño de partícula [34]. Además la formación del carburo bimetalico tiene contribución en la reducción del tamaño de partícula ya que al existir carburos de tamaños micro pueden actuar como agentes de molienda y favorecer el refinamiento del tamaño de las partículas creando una gran cantidad de energía de tensión durante el proceso de molienda [35].

Después de 150 horas de molienda se observa la presencia de incrustaciones aglomeradas de tamaño nanométrico (Figura 34), los cuales presentan tamaños de partícula de 21 nm a 144 nm.

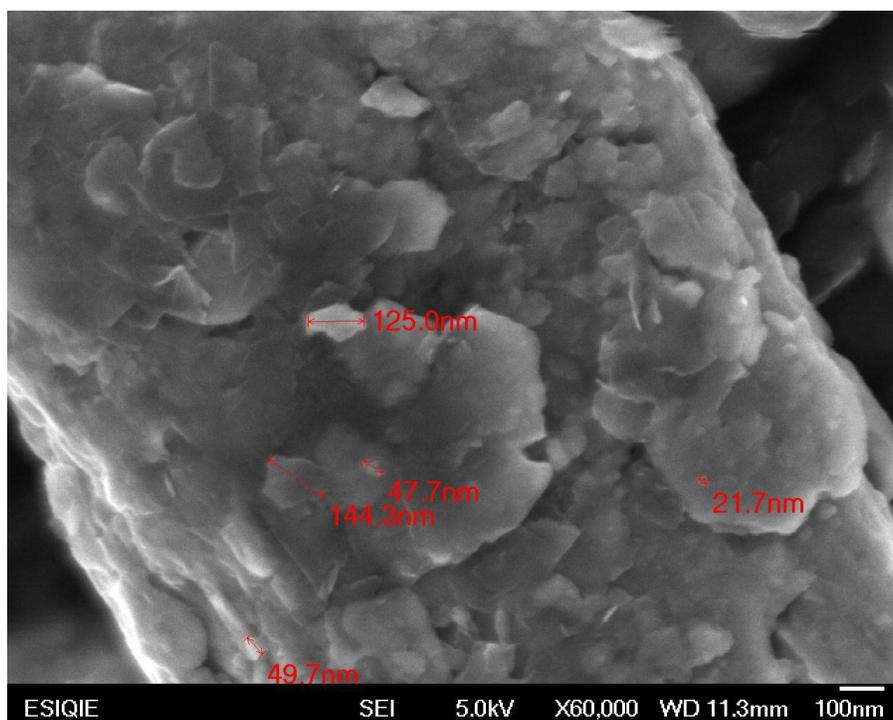
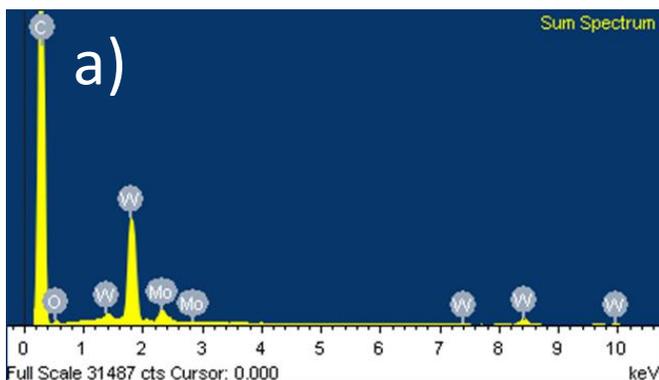


Figura 34 Micrografías de los polvos sometidos a 150 horas de molienda mecánica tomada a 60000 aumentos.

Con el propósito de identificar los elementos presentes en la muestra y su distribución se realizó el análisis cualitativo por medio del espectrómetro de rayos X y los mapeos elementales. Además se realizó un análisis semicuantitativo para analizar la composición química de la zona de interés.

En la Figura 35 se muestra el espectro de rayos X, los mapeos elementales y el análisis semicuantitativo de la muestra molida a 75 horas.



b)	% Peso	% Atómico
C-K	79.62	96.47
O-K	2.11	1.92
Mo-L	2.27	0.34
W-M	16	1.27

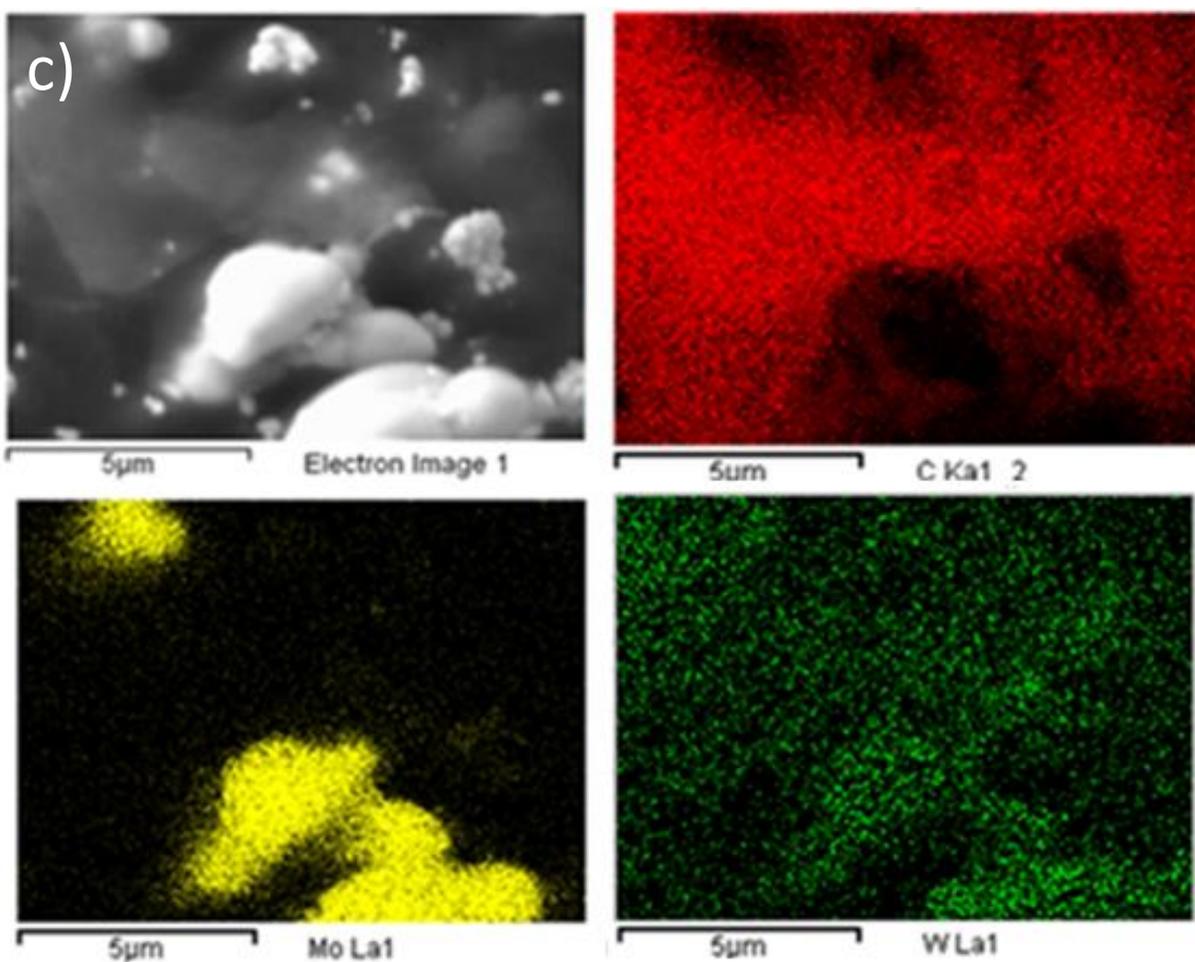


Figura 35 a) Espectro de rayos X, b) mapeos elementales y c) análisis semicuantitativo de la muestra molida a 75 horas.

En el espectro (Figura 35.a) se aprecian los picos característicos de los elementos iniciales, carbono, molibdeno y tungsteno, además se observa la presencia de oxígeno en la muestra, esta puede atribuirse a 2 factores:

- 1) El metanol usado como agente de control se desintegro liberando oxígeno.
- 2) Al momento de tomar la muestra y analizarla entro en contacto con el aire, lo que provocó la oxidación de los metales presentes.

Sin embargo en el análisis por DRX no se detectaron fases distintas a las de interés.

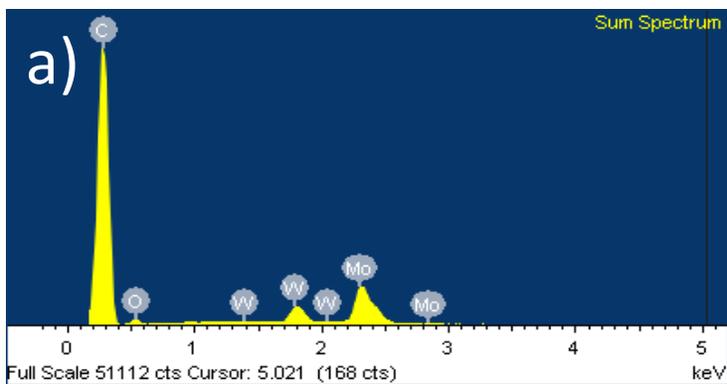
El análisis semicuantitativo (Figura 35.b) indica que el grafito es el elemento de mayor composición en la zona, seguido del tungsteno y molibdeno, valores que no corresponden a la composición inicial, sin embargo es un análisis local y no global.

El mapeo elemental de la zona (Figura 35.c) analizada muestra una distribución discontinua de los elementos se aprecia que la superficie esta compuesta por una capa de carbono, el cual aun presenta una morfología laminar; sobre él se encuentran de manera dispersas partículas medianas y pequeñas correspondientes al molibdeno y tungsteno respectivamente.

En la Figura 36 se muestra el espectro de rayos X, los mapeos elementales y el análisis semicuantitativo de la muestra molida a 125 horas. En el espectro (Figura 4.12.a) se aprecian los picos característicos de los elementos iniciales, carbono, molibdeno y tungsteno; en esta etapa nuevamente se da la presencia de oxígeno.

El análisis semicuantitativo (Figura 36.b) indica que el grafito es el elemento de mayor composición en la zona, dado que este material no es el de mayor concentración en la preparación inicial, se sugiere que es el que mejor dispersión presenta.

En el mapeo elemental de la zona (Figura 36.c) se observa una partícula conformada por los elementos de interés, esto sugiere que en esta etapa la inserción de los átomos de grafito dentro de los sitios intersticiales de la red metálica W-Mo se ha dado. La morfología de las partículas esta completamente deformada producto del largo tiempo de molienda.



b)

	% Peso	% Atómico
C-K	84.4	95.49
O-K	3.58	3.04
Mo-L	8.56	1.21
W-M	3.46	0.26

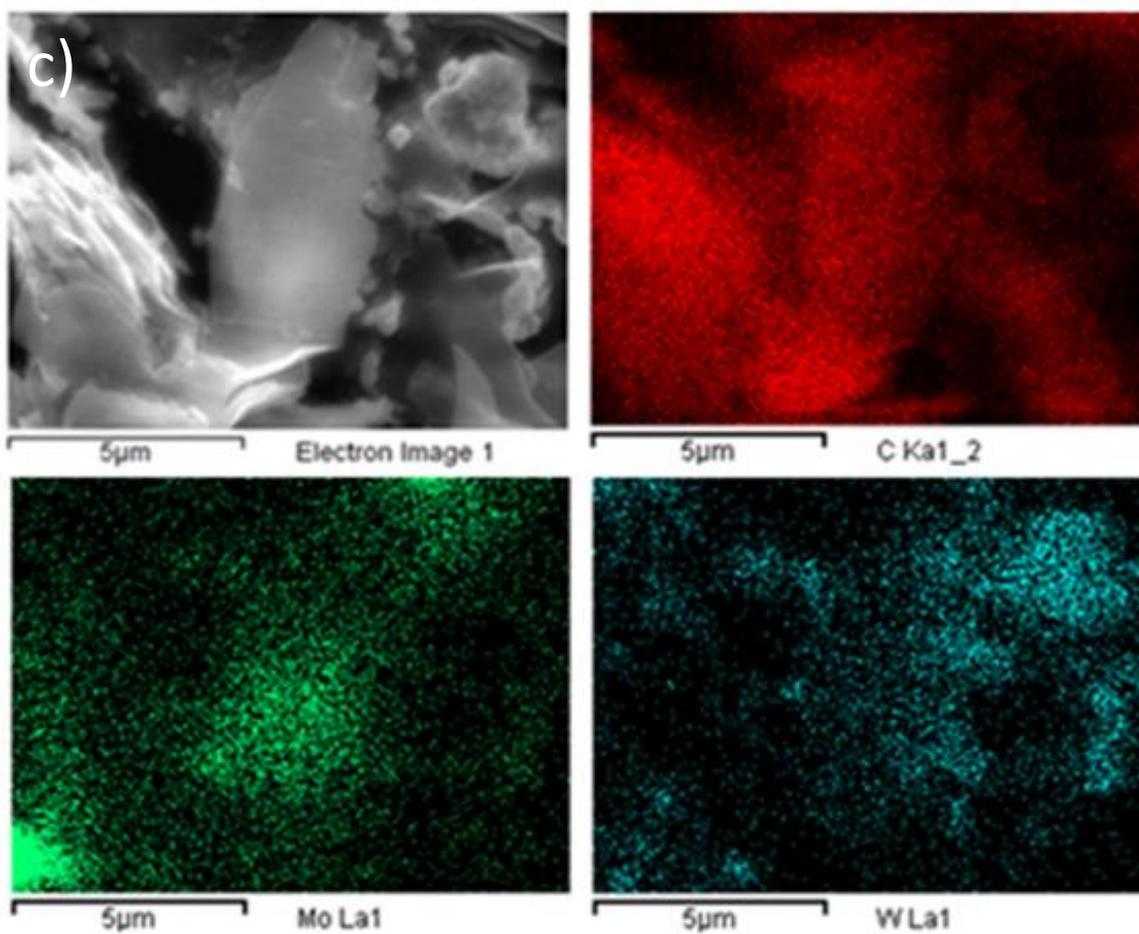
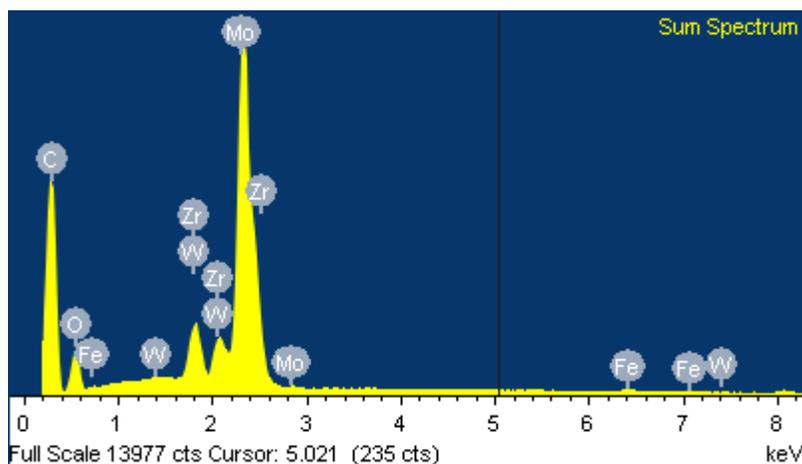


Figura 36 a) Espectro de rayos X, b) mapeos elementales y c) análisis semicuantitativo de la muestra molida a 125 horas.

En la Figura 37 se muestra el análisis semicuantitativo de la muestra molida a 150 horas. Como se puede apreciar en el microanálisis elemental se tienen los picos característicos de los elementos iniciales C, W, y Mo, los cuales representan la mayor concentración en la zona analizada; a este tiempo de molienda además de los polvos iniciales se detecta la presencia de los elementos O y Fe; las fases en las que se encuentran estos materiales no fueron detectados en el análisis por DRX, lo que es indicativo de que su concentración en la muestra es baja.



% PESO						% ATÓMICO					
C-K	O-K	Fe-K	Zr-L	Mo-L	W-L	C-K	O-K	Fe-K	Zr-L	Mo-L	W-M
54.59	5.18	4.32	0.73	26.11	9.09	86.56	6.16	0.90	0.25	5.18	0.94

Figura 37 Espectro de rayos X y análisis semicuantitativo de la muestra molida a 150 horas.

Una de las desventajas de la síntesis por molienda mecánica es la contaminación debida al desgaste, la presencia de hierro se debe a dos factores: al continuo choque entre el contenedor de acero inoxidable con los balines, y a la formación de los carburos metálicos de tamaños micro los cuales son materiales de carácter abrasivo y tendrían una función como agentes de molienda; sin embargo teóricamente el Fe puede interactuar con los asfaltenos causando la disminución de la fuerza de los enlaces C-C, C-N y C-S [36] por lo cual es un elemento comúnmente empleado en la síntesis de catalizadores para la hidrodesulfuración, tal es el caso de la hematita (FeO_3) que fue probada como un material con una excelente actividad catalítica en la reducción de viscosidad del petróleo pesado [37], por lo que su contribución no se considera como un contaminante.

De igual forma en esta etapa de molienda existe la presencia de oxígeno; en la industria petrolera son muy comunes los catalizadores de óxidos metálicos por lo cual se especula que pueda tener una contribución favorable en el comportamiento catalítico del material.

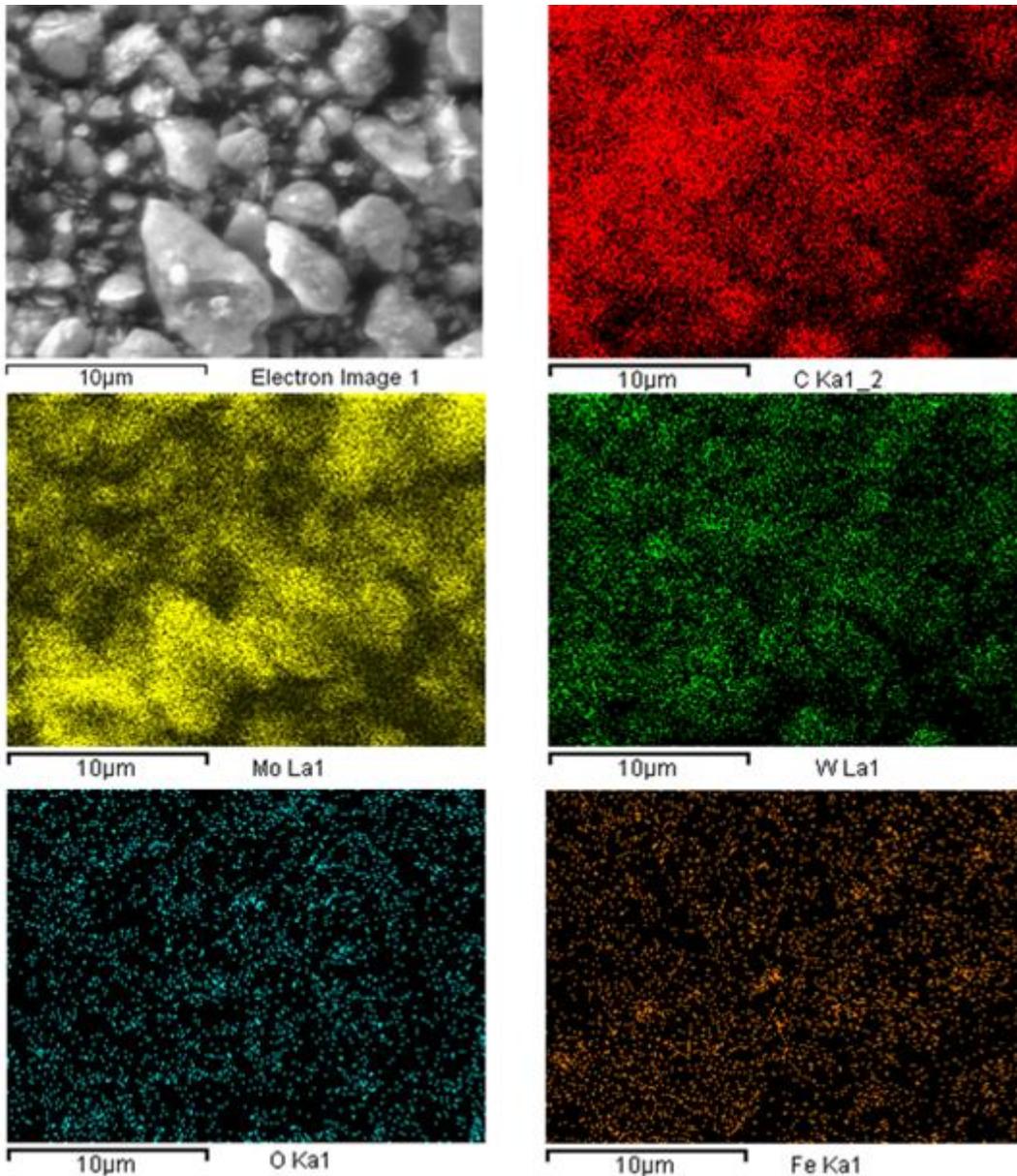


Figura 38 Mapeos elementales mostrando la distribución del C, W, Mo, O y Fe de la muestra sometida a 150 horas de molienda mecánica.

En esta etapa de molienda las partículas tienen una morfología subangular y angular, el mapeo elemental (Figura 38) nos muestra que estas partículas están constituidas principalmente de carbono y molibdeno, con una pequeña contribución de tungsteno, lo cual asume la presencia del carburo bimetálico W-Mo acentuando los resultados obtenidos por DRX.

Los mapeos elementales también muestran la presencia de Fe y O; estos materiales exhiben una distribución homogénea.

4.3 Microscopía Electrónica De Transmisión

En la Figura 39 a) se muestra la micrografía de los polvos molidos a 150 horas, tomada por la técnica HR MET (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) en la cual se observa una nanopartícula de un tamaño aproximado de 7 nm; con ayuda del software Digital Micrograph (D. M.) b) se midió y se encontró una distancia interplanar de 0.225 nm, la cual es asociada a la fase MoWC correspondiente a la reflexión 110, cuya distancia interplanar calculada es de 0.227 nm, existiendo un error absoluto de 0.88% entre la distancia interplanar calculada y la medida, el hallazgo de dicha zona confirma la existencia del carburo bimetálico.

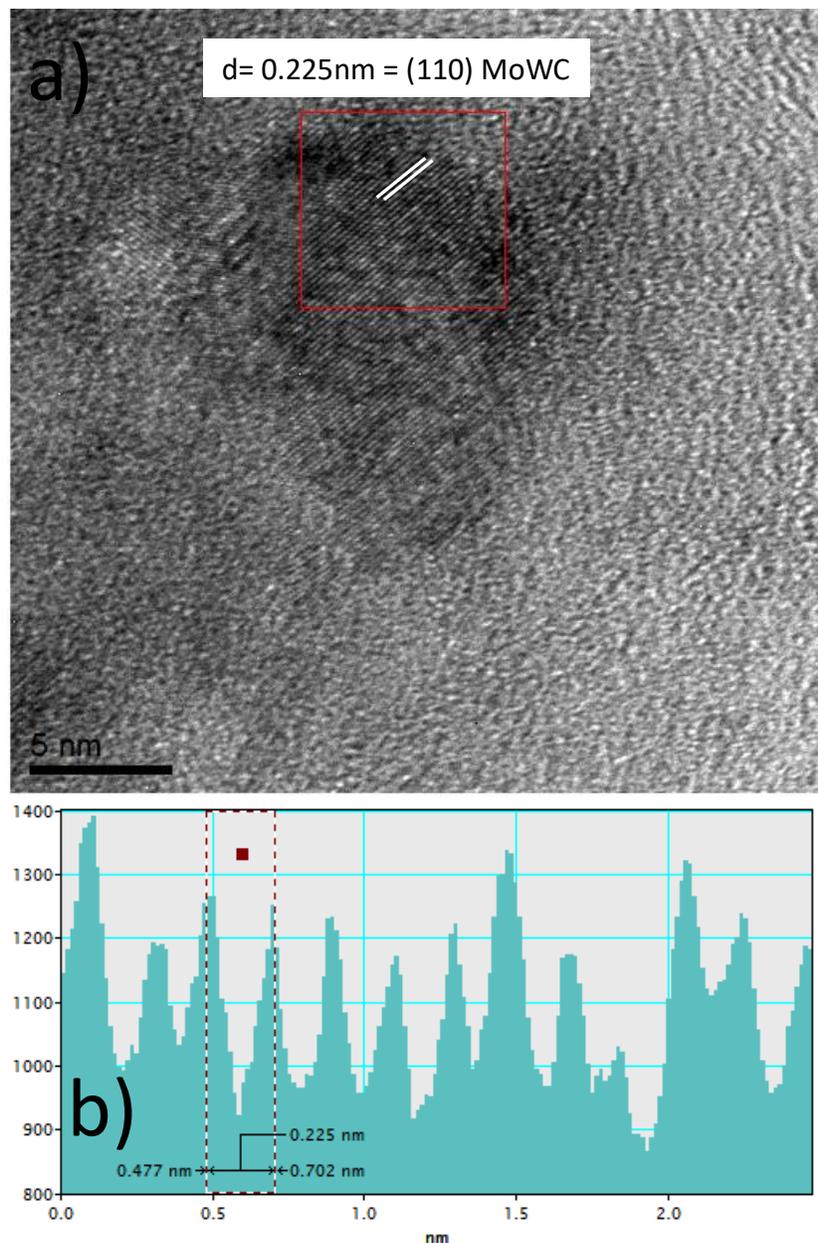


Figura 39 a) Micrografía MET de alta resolución de una partícula de la fase MoWC a 150 horas de molienda, b) imagen de la medición de la distancia interplanar.

En la Figura 40.a) se muestra la micrografía de una partícula con una morfología semiovalada, cuyo tamaño es de 25 nm aproximadamente, con el programa D.M. 40.b) se midieron las distancias interplanares $d = 0.232$ nm y $d = 0.161$ nm, que de acuerdo a los cálculos realizados corresponde a las reflexiones 110 y 200 de la fase MoWC, presentando un error absoluto del 2.17% y 4% según corresponde, dichas direcciones corresponden al plano de observación 002.

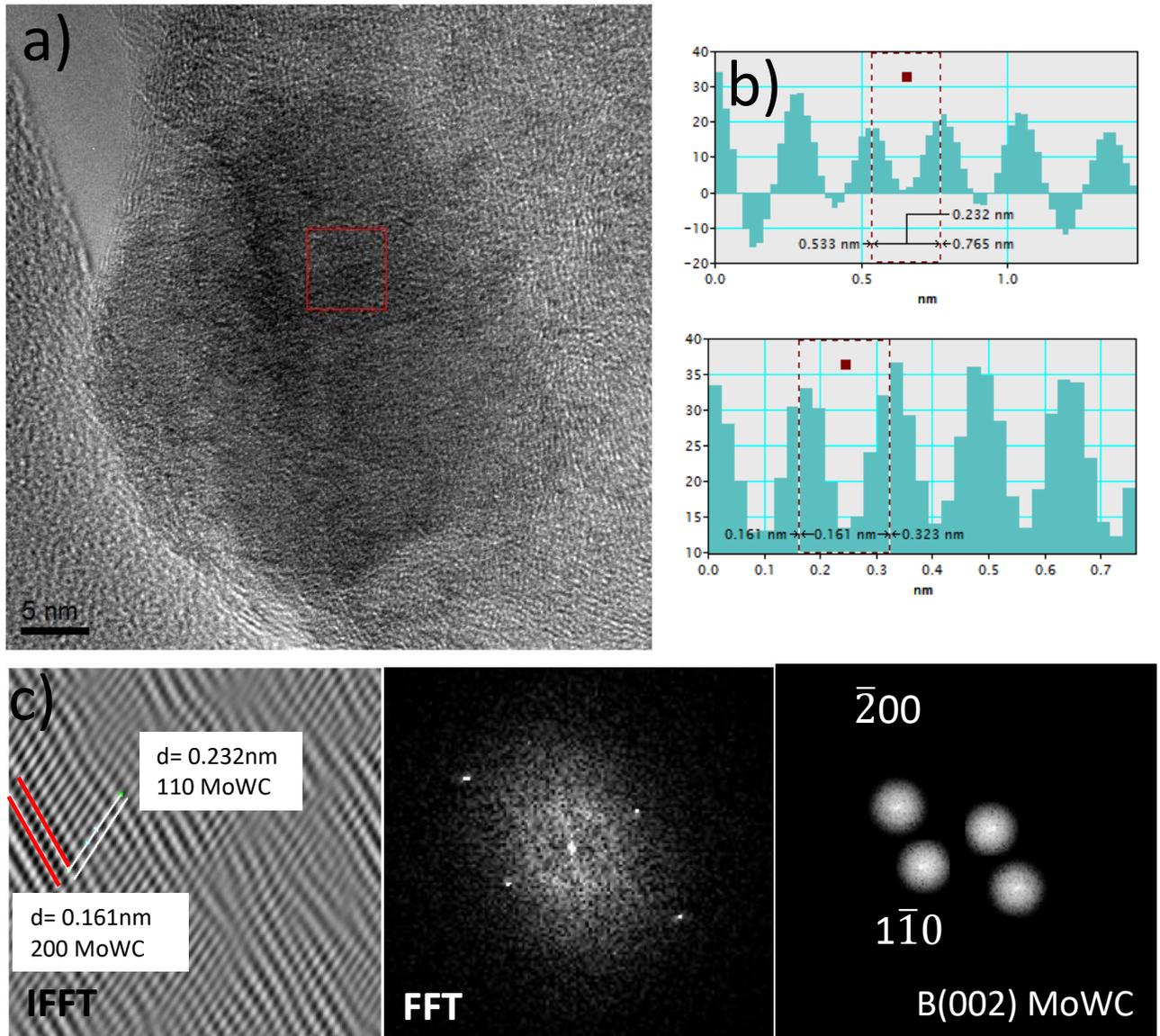


Figura 40 a) Micrografía METHR de una partícula perteneciente al sistema MoWC a 150 horas de molienda, b) medición de la distancia interplanar con el software D.M. b) imagen IFFT del área seleccionada, Transformada Rápida de Fourier simulada (FFT), e) máscara de FFT.

En 40.c) se muestra la Transformada Rápida de Fourier Inversa (IFFT) de la red del recuadro seleccionado en 39.a), se aprecia la formación de defectos cristalinos en el material tales como dislocaciones de borde y límites de grano, su formación se debe a la diferencia de tamaños entre los átomos del grafito y los metales presentes en la fase. Otra característica que se observa en el

material son los patrones de Moire, la formación de estos defectos de alineación es debida al apilamiento de distintos planos de cada elemento o fase.

La micrografía de la Figura 41.a) muestra dos partículas de los polvos molidos a 150 horas, ambas partículas presentan una morfología irregular, dentro de las cuales se aprecia la presencia de pequeñas partículas oscuras de forma ovalada, correspondientes al carbono.

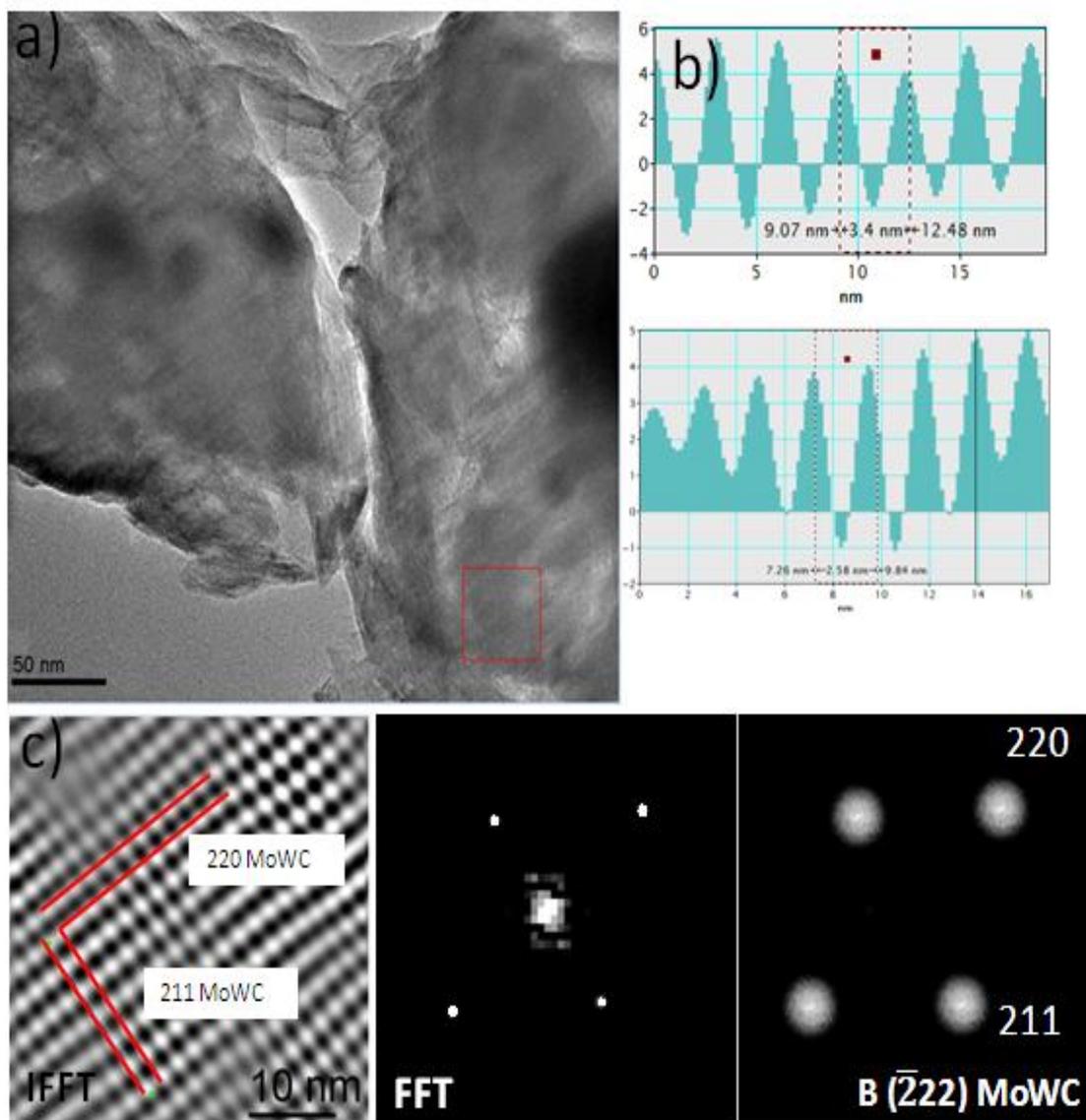


Figura 41 a) Micrografía MET de alta resolución del sistema MoWC a 150 horas de molienda, b) medición de las distancias interplanares con el software D.M., c) imagen IFFT del área seleccionada d) Transformada Rápida de Fourier simulada (FFT), e) mascara de FFT.

En 41.c) se muestra la IFFT calculada en el área seleccionada en 41.a), observándose la intercalación de planos, conocidos como patrones de Moire; al haber confirmado la presencia de

la fase MoWC el plano con el que se intercala se asume que es grafito remanente, dado que su presencia no es identificada en los patrones de rayos X se especula que su concentración es baja.

Con ayuda del software D.M. (Figura 41.b) se midieron las distancias interplanares $d=3.4$ nm y $d=2.58$ nm correspondientes a las reflexiones 211 y 220 del plano con eje de zona $[\bar{2}22]$, confirmando la presencia de la fase MoWC con estructura BCC. El eje de zona se calculó por medio del método de vectores, propuesto por Carter – Williams [38], como se muestra a continuación:

$$\begin{vmatrix} e_1 & e_2 & e_3 \\ 2 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 0 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 0 \end{vmatrix} = \bar{2}$$

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 0 \end{vmatrix} = 2$$

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 2 \end{vmatrix} = 2$$

4.4 Microdureza Vickers

Una de las principales características de los carburos metálicos es su dureza, para determinar su formación los polvos sintetizados se empastillaron y sometieron a pruebas de microdureza Vickers, siguiendo la norma ASTM E384. En la Tabla 17 se presentan los valores promedio de dureza Vickers obtenidos para cada muestra, y en la Figura 42 se muestra su comportamiento en función al tiempo de molienda.

Tabla 17 Microdureza Vickers de los polvos empastillados

Muestra (horas)	Dureza Vickers (GPa)
25	10.5
50	13.35
75	24.97
125	27.48

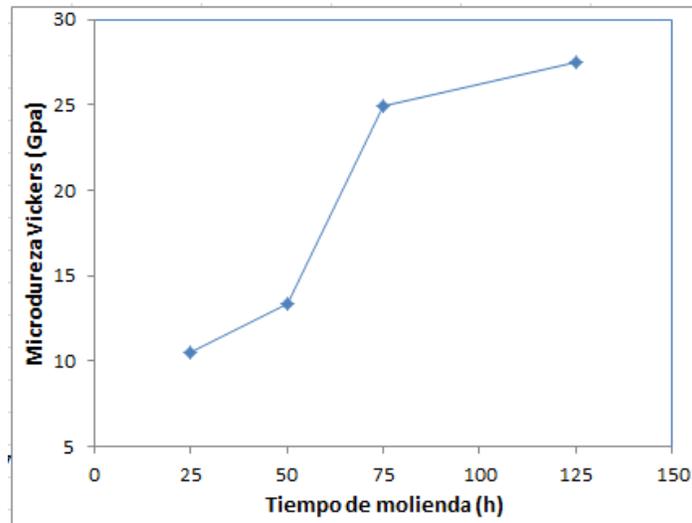


Figura 42 Variación de la microdureza Vickers en función al tiempo de molienda.

Como se puede observar en la Figura 42 la dureza es proporcional al tiempo de molienda. Al aumentar el tiempo de molienda la dureza se incrementa: de 25 a 50 horas existe un aumento de 27.4%, de 50 a 75 horas aumenta 87.04% y de 75 a 125 horas 10.05%. La microdureza aumenta en función a la reducción del tamaño de cristal, el refinamiento de la microestructura y la formación de una alta densidad de defectos en el polvo [39].

De la literatura se tienen las durezas individuales de los carburos, para el de molibdeno (Mo_2C) la dureza Vickers se encuentra entre los valores de 15.5 a 24.5 GPA y para el de tungsteno (W_2C) es de 22 GPA [40]; las muestras molidas a 25 y 50 horas presentan dureza por debajo de estos valores, a 75 horas de molienda la dureza es similar a la del (Mo_2C) y a 125 horas de molienda se tienen durezas superiores a las de los carburos individuales por lo que se asume que se trata de un nuevo material. La dureza a 150 horas no pudo ser realizada debido a que la muestra al ser indentada y aplicarle carga se fracturaba por lo que fue imposible medir esta propiedad, pero se sabe que la fragilidad es proporcional a la dureza por lo que se asume que esta propiedad es mucho mayor en esta muestra.

Evaluación catalítica

4.5 FTIR

Las pruebas de acuatermólisis catalítica fueron realizadas a temperaturas de 50 °C, 100 °C, 150 °C y 200 °C; para las muestras que se hicieron reaccionar a 50 °C no hubo una variación significativa en los espectros, mientras que a 100 °C, 150 °C y 200 °C los catalizadores obtenidos a mayor tiempo de molienda (125 y 150 horas) fueron los que presentaron mayor actividad catalítica, por lo cual son los únicos que se muestran.

En la figura 43 se muestran los espectros obtenidos después del proceso de acuatermólisis a 100 °C de las muestras de crudo: a) sin catalizador, b) con el catalizador molido a 125 horas y c) con catalizador molido a 150 horas.

Después de las reacciones de acuatermólisis no hay ningún cambio significativo respecto a las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales, C-H (saturados), C=C (alquenos) y S-S (sulfuros), características de los componentes presentes en el crudo.

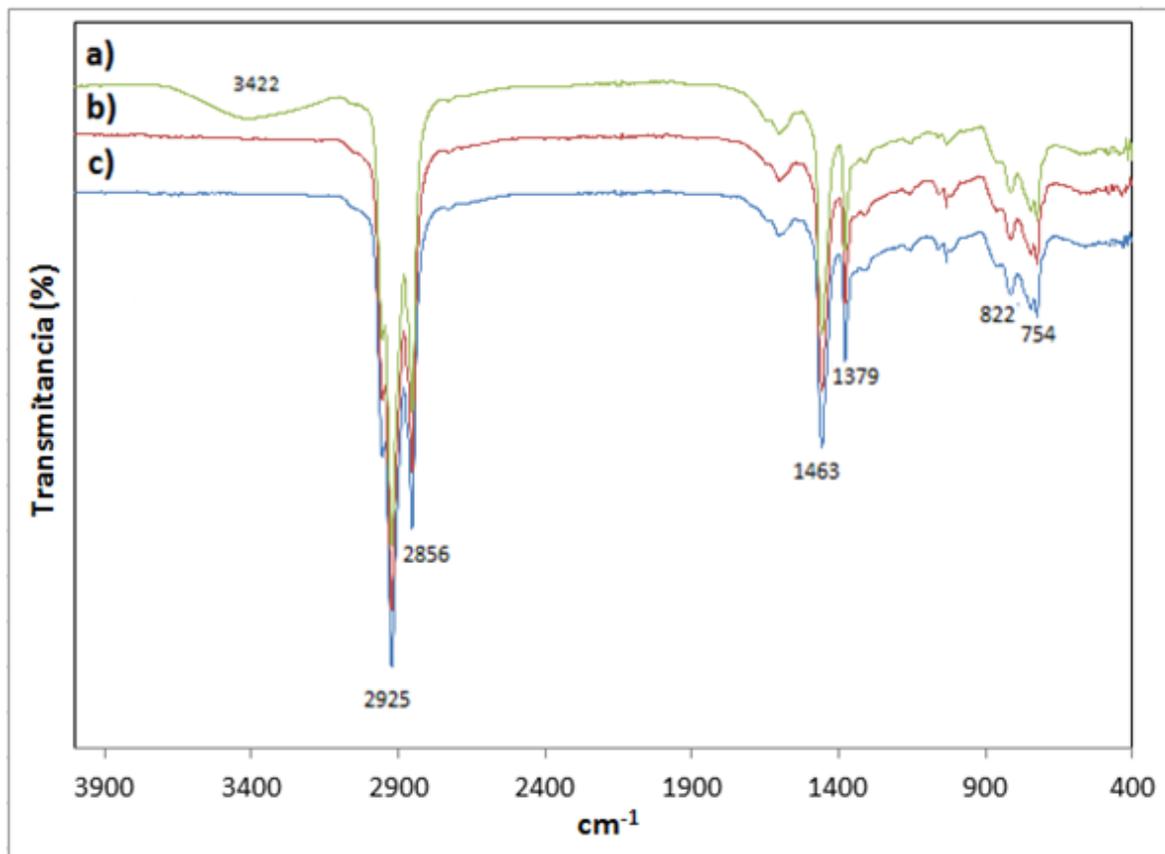


Figura 43 Espectroscopia de IR del crudo extrapesado sometido a acuatermólisis a 100 °C, a) sin catalizador, y con los catalizadores molidos a b) 125 horas y c) 150 horas.

Para el crudo sin catalizador se da la formación de un pico a 3422 cm^{-1} , correspondiente al grupo funcional hidroxilo (OH), esto puede atribuirse a: 1) formación de alcoholes debido a las reacciones entre el agua y compuestos de doble ligadura, y/o 2) formación de ácido carboxílicos. Esta información es resumida en la Tabla 18.

Tabla 18 Análisis FTIR para el crudo después de las reacciones de acuatermólisis a 100 °C

BANDA	GRUPO FUNCIONAL		EXPLICACION
3422	O-H	Hidroxilo	El agua participa como reactante y catalizador formando alcoholes y ácidos carboxílicos.

En la Figura 44 se muestran los espectros obtenidos después del proceso de acuatermolisis a 150 °C de las muestras de crudo: a) sin catalizador, b) con el catalizador molido a 125 horas y c) con catalizador molido a 150 horas.

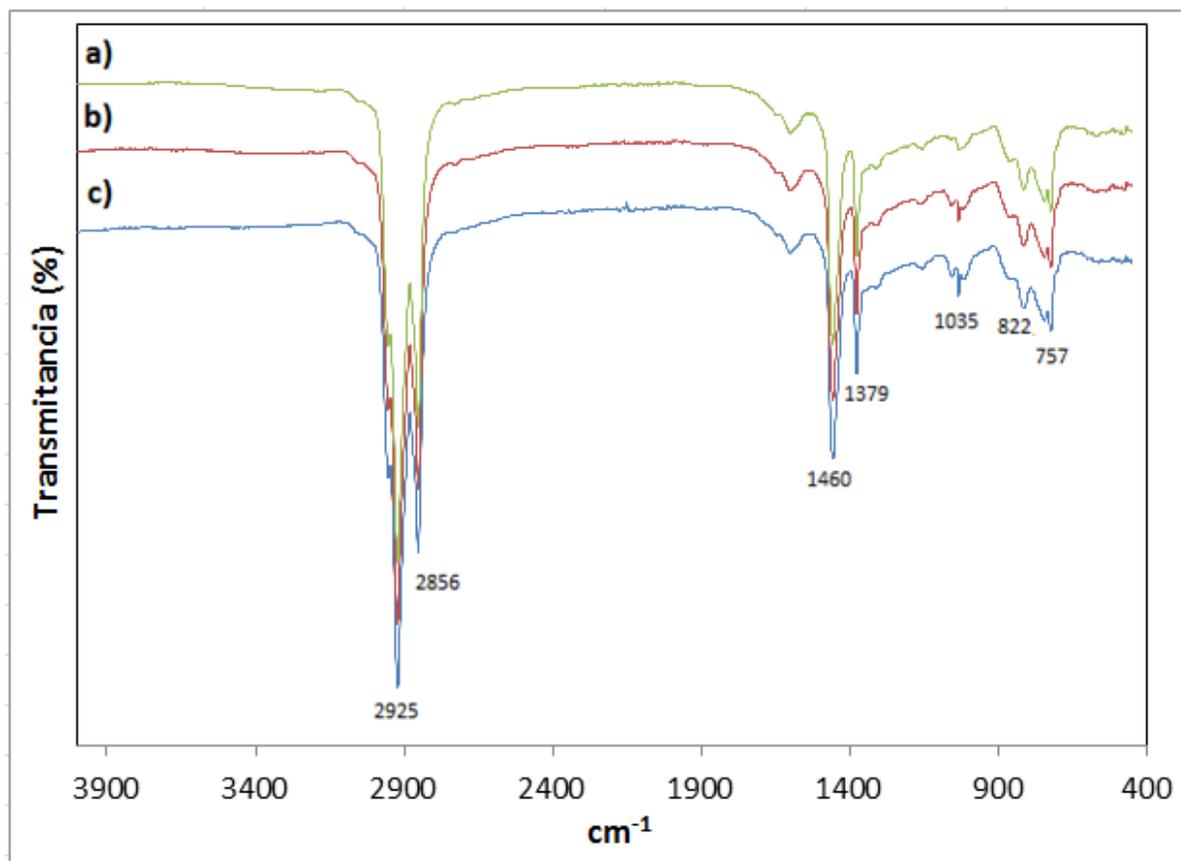


Figura 44 Espectroscopia de IR del crudo extrapesado sometido a acuatermolisis a 150 °C, a) sin catalizador, y con los catalizadores molidos a b) 125 horas y c) 150 horas.

Después de las reacciones de acuatermolisis no hay ningún cambio significativo respecto a las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales, C=C (alquenos) y S-S (sulfuros). Para ambos catalizadores se da la aparición de un pico a 1035 cm^{-1} , perteneciente al grupo sulfato ($(\text{SO}_4)^{-2}$), el cual se atribuye a la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4), debido al contacto del azufre presente en el petróleo con la humedad.

También existe una ligera disminución de intensidad en las bandas a 2925 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} , debido al bajo punto de ebullición puede haber pérdida de productos ligeros por volatilización mientras las muestras son tratadas[41]. Esta información es presentada en la Tabla 19:

Tabla 19 Análisis FTIR para el crudo después de las reacciones de acuatermolisis a 150 °C

Banda	Grupo funcional		Explicación
2925 – 2856	C-H	Saturados	Volatilización de los compuestos ligeros.
1463 – 1379		Metilo	
1066	(SO ₄) ⁻²	Sulfato	El azufre contenido en el petróleo reacciona con el agua formando ácido sulfúrico.

En la Figura 45 se muestran los espectros obtenidos después del proceso de acuatermolisis a 200 °C de las muestras de crudo: a) sin catalizador, b) con el catalizador molido a 125 horas y c) con catalizador molido a 150 horas.

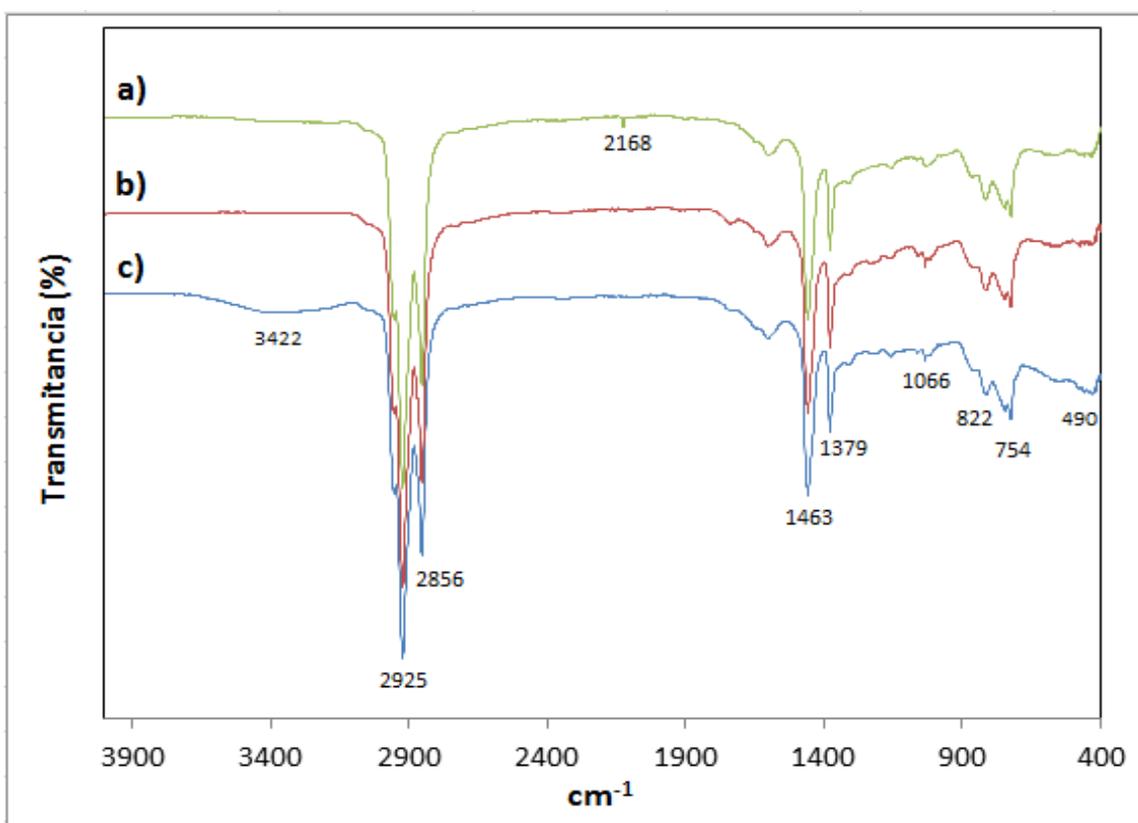


Figura 45 Espectroscopia de IR del crudo extrapesado sometido a acuatermolisis a 200 °C, a) sin catalizador, y con los catalizadores molidos a b) 125 horas y c) 150 horas.

Con el catalizador molido a 150 horas se observa la formación de un pico ancho a 3422 cm⁻¹, correspondiente al grupo hidroxilo (O-H), lo cual indica que el agua utilizada reacciona con los compuestos del crudo promoviendo la formación de alcoholes y ácidos carboxílicos. Las fuertes bandas de absorción a 2925 cm⁻¹ y 2856 cm⁻¹, correspondientes a compuestos saturados (C-H), presentan un ligero aumento debido a la hidrogenación de los grupos insaturados, esta hidrogenación es propiciada por el molibdeno.

Para el catalizador de 150 horas existe un aumento y ensanchamiento en los picos a 490 cm^{-1} y 607 cm^{-1} , correspondientes a los sulfuros (S-S), polisulfuros y disulfuros respectivamente. La acuatermólisis es una técnica que puede generar radicales libres durante el rompimiento de moléculas, estos radicales libres participan en reacciones de polimerización formando moléculas mas grandes [42]. La aparición de estos picos sugiere que la reacción propició el rompimiento de cadenas que posteriormente se volvieron a unir formando otras mas grandes obteniéndose de esta manera polisulfuros.

Para ambos catalizadores existe perdida de intensidad en la banda a 822 cm^{-1} , correspondiente al grupo C=C, esto puede atribuirse a tres factores: 1) hidratación de alquenos: ocurre debido a que el agua se adiciona al doble enlace formando alcoholes; 2) hidrogenación de alquenos: el hidrogeno se adiciona al doble enlace formando compuestos saturados; 3) ruptura de enlaces de doble ligadura.

Se observa que a esta temperatura y para ambos catalizadores también existe la formación de acido sulfúrico. Este análisis se muestra en la Tabla 20 de forma resumida.

Tabla 20 Análisis FTIR para el crudo después de las reacciones de acuatermólisis a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Banda	Grupo funcional		Explicación
3422	O-H	Hidroxi	El agua participa como reactante y catalizador formando alcoholes y ácidos carboxílicos.
2925 – 2856	C-H	Saturados	El molibdeno promueve la hidrogenación de compuestos insaturados, aumentado la cantidad de hidrocarburos saturados.
1463 – 1379		Metilo	
1066	$(\text{SO}_4)^{-2}$	Sulfato	El azufre reacciona con la humedad formando acido sulfúrico.
822 – 756	C=C	Alquenos	Hidratación e hidrogenación de alquenos, además de ruptura de cadenas de doble ligadura.
607	S-S	Disulfuros	La ruptura de moléculas genera radicales libres los cuales se unieron formando disulfuros y polisulfuros.
490		Polisulfuros	

Conclusiones

- El carburo WMoC fue obtenido satisfactoriamente mediante aleado mecánico a partir de la mezcla de los polvos grafito (C), tungsteno (W) y molibdeno (Mo). Es un carburo de tipo intersticial con una estructura cristalina BCC y un parámetro de red $a=3.1386$ nm.
- El material empieza a formarse entre las 50 y 100 horas de molienda en un molino de baja energía, sin embargo para obtener la máxima conversión de los polvos elementales en carburo, la muestra se introdujo a un molino de media energía hasta completar las 150 horas de molienda.
- El tamaño de partícula disminuye en función del tiempo de molienda, quedando en un rango entre 30 y 80 nm.
- La dureza Vickers del material aumenta en función del tiempo de molienda, debido al refinamiento estructural del material y la formación de los carburos metálicos, entre las 50 y 75 horas el aumento de la dureza fue de 52% lo que indica la formación del carburo WMoC lo cual concuerda con lo observado en los patrones de difracción de rayos X.
- El contenido de hierro (Fe) se incrementa con el aumento del tiempo de molienda debido a los constantes choques entre el medio de molienda y el contenedor; también se le atribuye al efecto abrasivo de los carburos producidos, hecho que comprueba la formación de los carburos metálicos de transición.
- En la prueba de acuatermólisis el catalizador que presenta mayor actividad catalítica a las 150 horas de molienda a 200 °C. a las 150 horas de molienda se detectó el contenido mayor de Fe. Dicho material promueve la hidrogenación de compuestos insaturados aumentando los hidrocarburos saturados. También favorece las reacciones entre el agua y el crudo para formar alcoholes y ácidos carboxílicos.
- La acuatermólisis catalítica contribuyo a la disociación de componentes pesados en fracciones más ligeras, generando radicales libres durante la ruptura de enlaces lo que propicio reacciones de polimerización dando lugar a polisulfuros. También se dio la formación de ácido sulfúrico.

Referencias

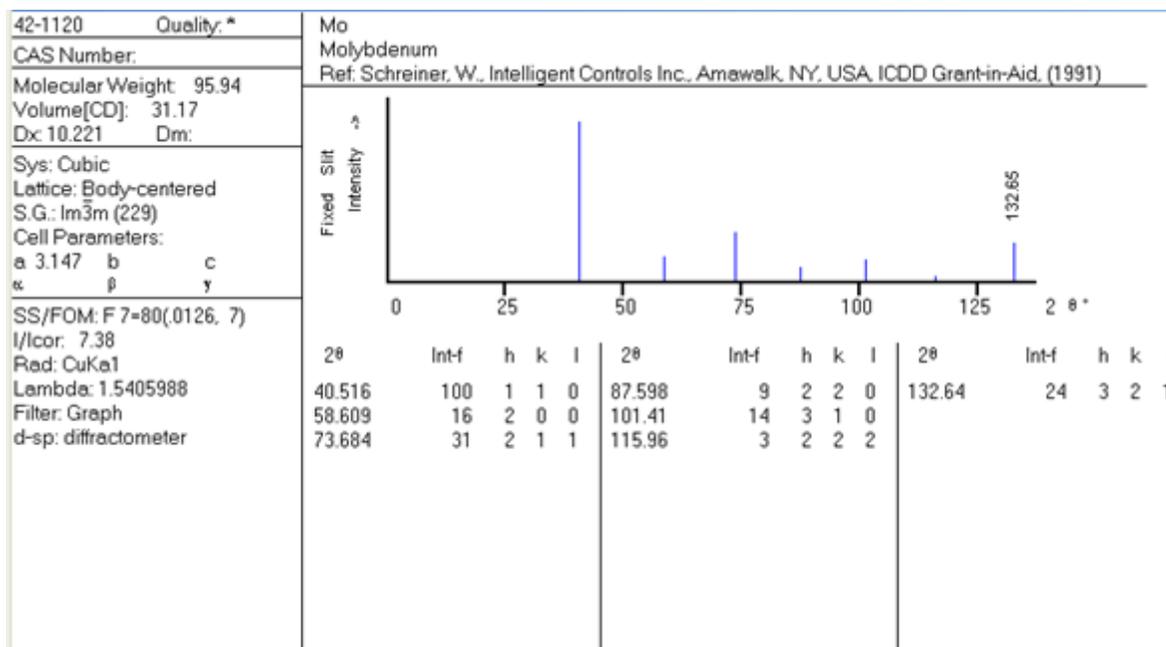
1. Sitnov S. A., Mukhamatdinov I. I., Vakhin A. V., Ivanova A. G., Voronina E. V., Composition of aquathermolysis catalysts forming in situ from oil-soluble catalyst precursor mixtures, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 169 (2018) 44–50.
2. Chuan W., Guang-Lun L., Chuan-jin Y., Ke-ji S., Ping-yuan G., Yan-bin C., Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst, *Fuel Chem Technol*, 2010, 38(6), 684–690.
3. Kim C. H., Gul Hur Y., Ho Lee S., Kwan-Young Lee, Hydrocracking of vacuum residue using nano-dispersed tungsten carbide catalyst, *Fuel* 233 (2018) 200–206.
4. Alexandrino A. C., de Sousa J. F., de Souza C. P., de Araújo C. P. B., Souto M. V. M., Synthesis and characterization of Mo₂C based materials over activated carbon derived from sewage sludge pyrolysis for catalytic applications, *Cerâmica* 64 (2018) 148-155.
5. Rivera Olvera J. N., Gutiérrez G. J., Romero Serrano J.A., Medina Ovando A., Garibay Febles V., Diaz Barriga Arceo L., Use of unsupported mechanically alloyed NiWMoC nanocatalyst to reduce the viscosity of aquathermolysis reaction of heavy oil, *Catalysis Communications* 43 (2014) 131–135.
6. Jones David S. J., *Handbook of petroleum processing*, Springer editorial 2006.
7. Mc Murry John, *Química Organica*, Cengage Learning 2008.
8. Marroquín Sánchez G., *Formación de sedimentos durante el hidrot ratamiento catalítico de crudos pesados*, México 2007.
9. Ancheyta J., *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils*, Taylor and Francis group.
10. Abdel-Aal H. K., *Petroleum and gas field processing*, Marcel Dekker Inc.2003.
11. Troncoso E., *Procesamiento de crudos de elevada acidez naftenica en Refinería Lujan de Cuyo*, *Petrotecnica*, diciembre de 2009.
12. Ancheyta J., *Hydroprocessing of heavy oils and residua*, Taylor and Francis Group 2007.
13. Barkley Velázquez A., *Análisis de criterios de selección de métodos de recuperación mejorada*, México 2009.
14. Speight James G., *The chemistry and technology of petroleum*, Marcek Dekker Inc.

15. Greidanus Hyde, Aquathermolysis of heavy oil, USA 1982.
16. Chávez Rodríguez D., Valoración tecnológica del petróleo crudo y sus productos.
17. SENER, Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2016 – 2030, México 2016.
18. Zanella R., Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, Artículos mundo nano junio 2012.
19. Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
20. Gavrilov D, Poursartip A., Street K., editors. Proc. Inter. Conf.on Composite Materials, ICCM-10, vol. III. Woodhead Publishing, 1995.
21. Blanco J., Catálisis fundamentos y aplicaciones, editorial trillas 1976.
22. Cotton, F. A. Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers; New York (1972).
23. Bermudez J. – Polonio, Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones, Pirámide ediciones 1981.
24. Malgorzata S. L., High energy ball milling, capítulo 1 y 2, CRC press, USA 2010.
25. Rivera Olvera J. N., Síntesis de un nanocatalizador de carburo metálico Ni W Mo y el estudio de su efecto en la acuatermolisis para la recuperación mejorada del petróleo, México 2014.
26. G. González, A. Sagarzazu, R. Villalba, J. Ochoa, Comparative study of NiW, NiMo and MoW prepared by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds 434–435 (2007) 525–529.
27. Askeland Donald R., Science and engineering of the materials, International Thomson editors, 1998.
28. J. C. Slater, Atomic Radii in Crystals, Journal of Chemical Physics, 1964.
29. Pierson Hugh O., Handbook of refractory carbides and nitrides, Noyes Publications, 1996.
30. Toth L. E., Transition metal carbides and nitrides, Academic Press 1971.
31. Suryanarayana C., X-Ray diffraction a practical approach, Springer Science 1998.
32. <http://bateriasdegrafenopara.com/grafito-propiedades-aplicaciones/> fecha de consulta: 20 de mayo de 2019.
33. Youngsoo Jung, Microstructure and electrical conductivity in shape and size controlled molybdenum particle thick film, Journal of Materials Science · May 2013.

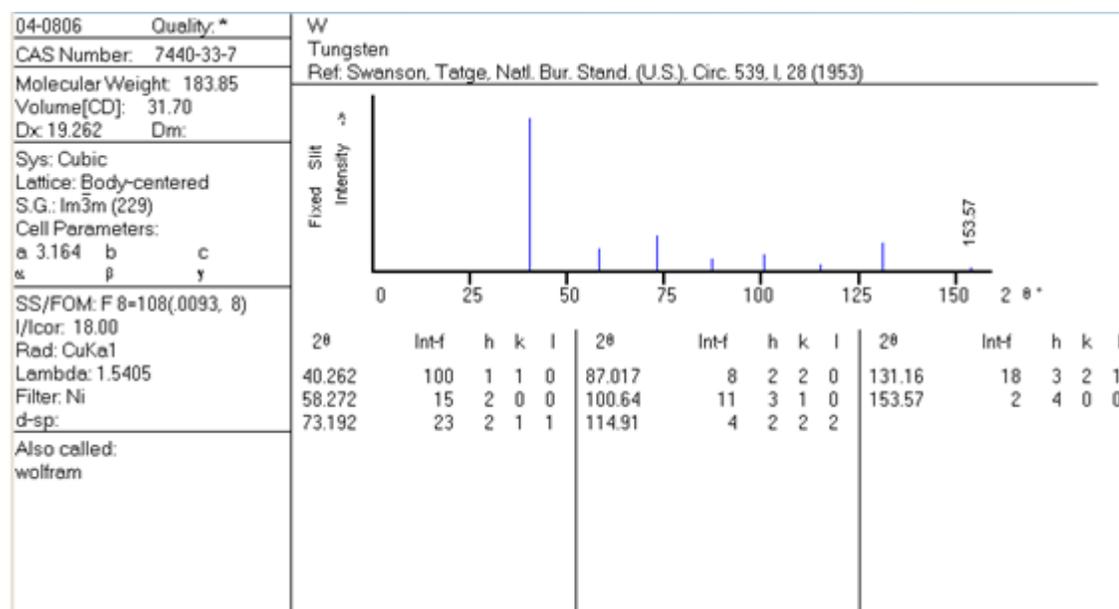
34. C. Martínez C., Aguilar C., Briones F., Guzmán D., Zelaya E., Troncoso L., P.A. Rojas, Effects of Zr on the amorphization of Cu-Ni-Zr alloys prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 765 (2018) 771-781.
35. Chun-Liang Chen, Sutrisna, Study of W-Co ODS coating on stainless steels by mechanical alloying, *Surface & Coatings Technology* 350 (2018) 954–961.
36. Xing X., Wang X., Pan H., Yuan L., Li Q., Zhang M., Yang J., Fe₀/Graphene nanocomposite as a catalyst for the viscosity reduction of heavy crude oil, *Pet.Sci. Technol.* 33 (2015) 1742–1748.
37. Khalil M., Lee R.L., Liu N., Hematite nanoparticles in aquathermolysis: a desulfurization study of thiophene, *Fuel* 145 (2015) 214–220.
38. Williams D. B., Carter C. B., *Transmission Electron Microscopy*, Springer.
39. Rivera Olvera J. N., Gutiérrez Paredes G.J., Romero Serrano A., Rivera López E., Martínez Franco E., Tamayo Meza P., Diaz Barriga Arceo L.G. Synthesis and characterization of a MoWC-WC-NiC nanocomposite via mechanical alloying and sintering *Powder Technology* 271 (2015) 292–300.
40. Material product data sheet tungsten carbide
<https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco.pdf>
41. Gang Chen, Jiao Jan, Yun Bai, Xuefan Gu Clean aquathermolysis of heavy oil catalyzed by Fe(III) complex at relatively low temperature *Petroleum Science and Technology*
42. Desouky S., Al Sabag A., Betiha M. Catalytic Aquathermolysis of Egyptian Heavy Crude Oil *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* Vol:7, No:8, 2013.

Anexos

Molibdeno



Tungsteno



Tungsteno – Molibdeno

Pattern: PDF 01-071-9828 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula (Mo W)		d	2 θ	I	h	k	l
Name	Molybdenum Tungsten	2.22739	40.465	999	1	1	0
Name (mineral)		1.57500	58.560	142	2	0	0
Name (common)		1.28598	73.596	238	2	1	1
		1.11369	87.524	64	2	2	0
		0.99612	101.303	86	3	1	0
		0.90933	115.797	22	2	2	2
		0.84187	132.407	115	3	2	1
Lattice: Cubic S.G.: Im-3m (229)	Mol. weight = 279.79 Volume [CD] = 31.26 Dx = 14.86 Dm = Ufloor = 25.060						
a = 3.15000 b = c = ab = 1.00000 cb = 1.00000	alpha = beta = gamma = Z = 1						
ANX: N Analysis: Mo1 W1 Formula from original source: (Mo W) ICSD Collection Code: 105111 Calculated Pattern Original Remarks: Cell from 2nd ref (Taylor & Doyle): 3.1554 Cell of Mo: 3 140, of W: 3.158 Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted Wyckoff Sequence: a(IM3-M) Unit Cell Data Source: Powder Diffraction							
Structure Publication: Z. Metallkd. Detail: volume 37, page 53 (1946) Authors: Bueckle, H. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++							
Radiation: CuK α Wavelength: 1.54060 SS/FOM: 999.9 (0.0003,7)	Filter: Not specified d-spacing:						