

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS OBTENIDAS
MEDIANTE EL MÉTODO DE MICROEMULSIÓN INVERSA
APLICADAS AL HIDROPROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO**

TESIS

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES

Presenta:

M.C. Mayda Lam Maldonado

D01070639

Director de Tesis:

Dr. José Aarón Melo Banda

Co-Director de Tesis:

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel



Cd. Madero, Tamps; a **05 de Marzo de 2018.**

OFICIO No.: U3.011/18
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

M.C. MAYDA LAM MALDONADO
NO. DE CONTROL D01070639
PRESENTE

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

| | |
|-------------|---------------------------------------|
| PRESIDENTE: | DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA |
| SECRETARIO: | DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL |
| VOCAL 1: | DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE |
| VOCAL 2: | DRA. REBECA SILVA RODRIGO |
| VOCAL 3: | DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA |
| SUPLENTE: | DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA |

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS OBTENIDAS MEDIANTE EL MÉTODO DE MICROEMULSIÓN
INVERSA APLICADAS AL HIDROPROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

A T E N T A M E N T E

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN" ®

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



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

AIRT 'URG' jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS OBTENIDAS MEDIANTE EL MÉTODO DE MICROEMULSIÓN INVERSA APLICADAS AL HIDROPROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO

Este trabajo se realizó en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (CIPS) del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero en colaboración con el proyecto CONACyT-SENER-HIDROCARBUROS. No. 177007 (Y61006) “Recuperación Matricial y Mejoramiento de la densidad °API de crudo pesado y extrapesado mediante el Hidroprocesamiento in-situ” del Instituto Mexicano del Petróleo de la Ciudad de México. El proyecto fue auspiciado por el Programa de Fondos Sectoriales Conacyt-Sener Hidrocarburos con la beca No. 201608.

A mi esposo e hijo

Agradecimientos

Agradezco primero a Dios por darme la oportunidad de realizar este trabajo de tesis, el cual me ha permitido tener una gran experiencia para fortalecer los conocimientos y competencias. Estuvieron involucrados colegas que con sus aportaciones resolvieron y sembraron dudas, dieron ánimo, me tuvieron paciencia, compartieron sus conocimientos y dieron consejo.

Agradezco de todo corazón en este apartado a:

Doctorado en Ciencias en Materiales por brindarme la oportunidad de formar parte del programa y de fortalecer las capacidades de investigación.

Dr. José Aarón Melo banda, agradezco su dirección y su gran apoyo en los momentos más complicados, por su paciencia y por darme la seguridad de cumplir con este proyecto.

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel, agradecimientos especiales por su gran apoyo en darme el acceso al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por sus consejos, motivación, por su atención lo cual enriqueció mi formación.

Dr. Benjamín Portalez Martínez, agradezco su gran apoyo en la aportación de sus conocimientos en las técnicas de caracterización poco convencionales, por asistir en mi formación y animarme en momentos difíciles.

Dr. Persi Schacht, un especial agradecimiento por su apoyo incondicional y aceptarme en su laboratorio asignado en el IMP y por lograr realizar las pruebas de reacción y caracterización de los productos de reacción.

Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, les agradezco su incondicional apoyo por lograr resultados de algunas técnicas de caracterización de materiales, además, por sus consejos y palabras de motivación.

Dr. Ulises Páramo García, por su gran apoyo, seguimiento y paciencia como coordinador del doctorado en ciencias en materiales (DCM).

Residentes: Abraham, Antonio, Sandra, Stephanie y Leticia, mis más sinceros agradecimientos por su apoyo incondicional en la determinación de asfaltenos en los productos de reacción y realización de actividades varias.

M.C. David Macias Ferrer, por sus consejos, colaboración en el desarrollo de artículos y apoyarme con información de microscopía electrónica de barrido. Maestro David, le agradezco de todo corazón el apoyo brindado.

M.C. Lizeth Karina Hernández Vega, por haberme acompañado en esta investigación, donde compartimos experiencias únicas, para lograr la esencia de este trabajo “las nanopartículas”.

A mis compañeros que integran el DCM, Ignacio, Karina, Liz y Marco por compartir momentos de alegría, por comunicarnos y apoyarnos en algunas necesidades.

Agradezco a mi esposo Omar Zaleta Saldaña y a mi hijo Omar Zaleta Lam por haberme apoyado incondicionalmente, por darme la inspiración en cada momento, gracias por tenerme la paciencia, por entender mi ausencia, por mostrarme el cariño y el amor en permitirme hacer lo que me gusta. A mis hermanos y padres, gracias por todo su apoyo en los momentos más complicados.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| NOMENCLATURA | I |
| RESUMEN | II |
| ABSTRACT | IV |
| PROBLEMÁTICA | VI |
| HIPÓTESIS | VI |
| OBJETIVOS | VII |
| JUSTIFICACIÓN | IX |
| INTRODUCCIÓN | 01 |
| CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES | |
| 1.1 Conceptos Básicos..... | 03 |
| 1.1.1 Definición de Petróleo..... | 04 |
| 1.1.2 Clasificación del petróleo según su gravedad API | 04 |
| 1.1.3 Composición del petróleo..... | 06 |
| 1.1.4 Reservas y producción del petróleo..... | 07 |
| 1.1.5 Métodos de recuperación del petróleo..... | 11 |
| 1.1.6 Extracción del Petróleo de sedimentos sólidos..... | 16 |
| 1.2. Hidroprocesamiento..... | 17 |
| 1.2.1 Reacciones de Hidroprocesamiento en el crudo pesado..... | 18 |
| 1.2.2 Catalizadores para hidroprocesamiento..... | 20 |
| 1.3 Sistemas coloidales..... | 22 |
| 1.3.1 Emulsión..... | 23 |
| 1.3.2 Microemulsión..... | 24 |

| | |
|--|----|
| 1.3.3 Diferencia entre emulsión y microemulsión | 25 |
| 1.3.4 Clasificación de las estructuras de Winsor..... | 26 |
| 1.4 Nanopartículas..... | 27 |
| 1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas..... | 28 |
| 1.4.2 Método de microemulsión | 29 |
| 1.4.3 Ventajas y desventajas de una microemulsión..... | 31 |
| 1.4.4 Fases ternarias de una microemulsión..... | 32 |
| 1.4.5 Microemulsión inversa..... | 34 |
| 1.4.6 Surfactantes | 35 |
| 1.4.7 Efecto de la cantidad de agua en el tamaño de partícula..... | 38 |
| 1.4.8 Efecto de agentes reductores en el tamaño de partícula..... | 39 |
| 1.5 Estado del arte..... | 40 |

CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

| | |
|--|----|
| 2.1. Síntesis de Nanocatalizadores..... | 43 |
| 2.1.1 Reactivos | 45 |
| 2.1.1.1 Ácido cítrico..... | 46 |
| 2.1.1.2 Borohidruro de sodio | 47 |
| 2.1.1.3 Tolueno..... | 48 |
| 2.1.1.4 Dodecilbencensulfonato de sodio (DBSS)..... | 49 |
| 2.2. Técnicas de caracterización de catalizadores..... | 49 |
| 2.2.1 Absorción atómica..... | 49 |
| 2.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 50 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.2.3 | Dispersión dinámica de luz (DLS)..... | 51 |
| 2.2.4 | Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)..... | 52 |
| 2.2.5 | Potencial Zeta | 54 |
| 2.2.6 | Microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM)..... | 56 |
| 2.2.7 | Campo obscuro anular de gran ángulo (HAADF-Contraste Z)..... | 57 |
| 2.2.8 | Espectroscopía dispersiva de energía (EDS)..... | 57 |
| 2.2.9 | Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 58 |
| 2.2.10 | Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | 59 |
| 2.3 | Evaluación catalítica..... | 60 |
| 2.4 | Técnicas de caracterización de los productos de reacción..... | 61 |
| 2.4.1 | Gravedad API..... | 61 |
| 2.4.2 | Viscosidad..... | 62 |
| 2.4.3 | Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA)..... | 63 |
| 2.4.4 | Análisis Elemental: Nitrógeno y Azufre (N y S)..... | 63 |
| 2.4.5 | Análisis de gases de refinería..... | 63 |
| 2.4.6 | Destilación simulada (SIMDIS)..... | 64 |

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | Determinación de las propiedades de los nanocatalizadores..... | 65 |
| 3.1.1 | Determinación de la concentración de metales..... | 65 |
| 3.1.2 | Determinación de la composición química superficial..... | 66 |
| 3.1.3 | Determinación de tamaño de nanopartícula mediante dispersión dinámica de luz (DLS)..... | 75 |
| 3.1.4 | Determinación de morfología y tamaño de las nanopartículas mediante dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)..... | 79 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.5 Determinación de la estabilidad mediante potencial zeta..... | 87 |
| 3.1.6 Determinación de morfología mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión/ campo obscuro anular de gran ángulo (STEM/ HAADF)..... | 88 |
| 3.1.7 Determinación de la composición química mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) | 93 |
| 3.1.8 Determinación de tamaño de partícula y estructura mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Alta Resolución (HRTEM)..... | 96 |
| 3.2. Actividad catalítica..... | 99 |
| 3.2.1 Gravedad API..... | 99 |
| 3.2.2 Análisis Reológico..... | 100 |
| 3.2.3 Determinación de las fracciones de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos..... | 102 |
| 3.2.4 Remoción de azufre y Nitrógeno..... | 107 |
| 3.2.5 Análisis de gases de refinería | 110 |
| 3.2.6 Destilación Simulada (SIMDIS)..... | 114 |
| CONCLUSIONES | 120 |
| REFERENCIAS | 123 |
| Anexo A | 134 |
| Anexo B | 143 |
| Anexo C | 151 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| No. Figura | Página |
|--|--------|
| 1.1. Esquema típico de separación de petróleo crudo en fracciones SARA..... | 07 |
| 1.2. Reservas de petróleo en el mundo..... | 08 |
| 1.3. Compartivo anual de las reservas totales de hidrocarburos en México | 09 |
| 1.4. Comportamiento de producción de petróleo crudo 2002-2015..... | 11 |
| 1.5. Inyección cíclica de vapor..... | 13 |
| 1.6. Inyección continua de vapor..... | 14 |
| 1.7. Combustión in situ: 1) aire y agua inyectados, 2) aire inyectado y la zona de aguas, 3) quema frontal y zona de combustión, 4) vapor o zona vaporizante, 5) condensación o zona de agua caliente, 6) banco de petróleo y 7) gases de combustión | 15 |
| 1.8. Comportamiento de las fases en microemulsiones. La transición entre los sistemas de microemulsiones de Winsor I \leftrightarrow II \leftrightarrow III; la aparición de los sistemas equilibrados (arriba), la representación de los límites de la fase en el diagrama ternario idealizado (centro) y los factores que afectan a un cambio en el comportamiento (parte inferior). | 27 |
| 1.9. Métodos de producción de nanopartículas: top-down y bottom-up..... | 29 |
| 1.10. Imágen general de un diagrama de fases ternario de una microemulsión..... | 33 |
| 1.11. Partículas de la fase dispersa en microemulsión..... | 35 |
| 1.12. Formula estructural de surfactantes..... | 37 |
| 2.1. Esquema de síntesis para la preparación de las ME's..... | 44 |
| 2.2. ME's (a) Ni, (b) NiMo 1:0.33, (c) NiMo 1:1, (d) NiMo 1:3 (e) Mo..... | 45 |
| 2.3. ME's (a) Ni, (b) NiFe 1:0.33, (c) NiFe 1:1, (d) NiFe 1:3 (e) Fe..... | 45 |
| 2.4. Estructura química del ácido cítrico..... | 47 |
| 2.5. Luz dispersada sobre el detector..... | 52 |

INDICE DE FIGURAS

| No. Figura | Página |
|---|--------|
| 2.6 Potencial Zeta..... | 55 |
| 2.7 Señales que se desprenden en la interacción electrón materia..... | 56 |
| 2.8. Diagrama del sistema de reacción..... | 60 |
| 3.1. Espectro XPS de Ni en la muestra de Ni | 66 |
| 3.2. Espectro XPS de Fe en la muestra de Fe | 67 |
| 3.3 Espectro XPS de Mo en la muestra de Mo | 67 |
| 3.4. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiMo 1:0.33..... | 68 |
| 3.5. Espectro XPS de Mo en la muestra de NiMo 1:0.33..... | 68 |
| 3.6. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiMo 1:1..... | 69 |
| 3.7. Espectro XPS de Mo en la muestra de NiMo 1:1..... | 69 |
| 3.8. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiMo 1:3..... | 70 |
| 3.9. Espectro XPS de Mo en la muestra de NiMo 1:3..... | 70 |
| 3.10. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiFe 1:0.33..... | 71 |
| 3.11. Espectro XPS de Fe en la muestra de NiFe 1:0.33..... | 71 |
| 3.12. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiFe 1:1..... | 72 |
| 3.13. Espectro XPS de Fe en la muestra de NiFe 1:1..... | 72 |
| 3.14. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiFe 1:3..... | 73 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| No. Figura | Página |
|--|--------|
| 3.15. Espectro XPS de Fe en la muestra de NiFe 1:3..... | 73 |
| 3.16. Distribución de diámetros promedios por DLS de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo1:1, NiMo 1:3 y Mo..... | 77 |
| 3.17. Distribución de diámetros promedios por DLS de NiFe 1:0.33, NiFe1:1, NiFe 1:3 y Fe..... | 78 |
| 3.18. Perfiles de dispersión de Rayos X para Ni, NiMo1:0.33, NiMo1:1, NiMo 1:3 y Mo..... | 80 |
| 3.19. Perfiles de dispersión de Rayos X para Ni, NiFe 1:0.33, NiFe1:1, NiFe1:3 y Fe..... | 80 |
| 3.20. (a) Micela sin metales, (b) nanopartícula en la micela (c) Agregados de nanopartículas en las micelas (d) partícula rígida formada por agregados..... | 82 |
| 3.21. PDDF de la solución micelar (SM)..... | 82 |
| 3.22. PDDF's de a) Ni, b) NiMo1:0.33, c) NiMo1:1 d) NiMo 1:3 y e) Mo..... | 84 |
| 3.23. PDDF's de a) NiFe 1:0.33, b) NiFe 1:1 c) NiFe 1:3 y d) Fe..... | 85 |
| 3.24. Distribución de tamaño promedio de esferas (r) (nm) de a) Ni, b) NiMo 1:0.33, c) NiMo 1:1, d) NiMo 1:3 y e) Mo..... | 86 |
| 3.25. Distribución de tamaño promedio de esferas (nm) de a) NiFe 1:0.33, b) NiFe 1:1, c) NiFe 1:3 y d) Fe..... | 87 |
| 3.26. Micrografías (a) STEM y (b) HAADF del nanocatalizador de Ni..... | 89 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| No. Figura | Página |
|---|--------|
| 3.27. Micrografía STEM del nanocatalizador de Mo..... | 90 |
| 3.28. Micrografía STEM del nanocatalizador Fe..... | 91 |
| 3.29. Micrografías (a) STEM y (b) HAADF del nanocatalizador de NiMo 1:1..... | 92 |
| 3.30. Micrografías (a) STEM y (b) HAADF del nanocatalizador de NiFe 1:1..... | 92 |
| 3.31. Espectro de la muestra de Ni..... | 94 |
| 3.32. Espectro de la muestra de Mo..... | 94 |
| 3.33. Espectro de la muestra de Fe..... | 95 |
| 3.34. Espectro de la muestra de NiMo 1:1..... | 95 |
| 3.35. Espectro de la muestra de NiFe 1:1..... | 95 |
| 3.36. (a) TEM, (b) HRTEM, (c) EDX de NiMo 1:1..... | 97 |
| 3.37. (a), (b), (c), (d) TEM (e) HRTEM, (f) EDX de NiFe 1:1..... | 98 |
| 3.38. Réograma del crudo AG72..... | 101 |
| 3.39. Reogramas de los productos de reacción..... | 101 |
| 3.40. Fracción de saturados en crudo de partida y productos de reacción..... | 104 |
| 3.41. Fracción de aromáticos en crudo de partida y productos de reacción..... | 105 |
| 3.42. Fracción de resinas en crudo de partida y productos de reacción..... | 105 |
| 3.43. Fracción de asfaltenos en crudo de partida y productos de reacción..... | 106 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| No. Figura | Página |
|---|--------|
| 3.44. Conversión de asfaltenos presentes en el crudo de partida y productos de reacción..... | 106 |
| 3.45. Conversión de HDS del crudo de partida y de los productos de reacción..... | 109 |
| 3.46. Conversión de HDN del crudo de partida y de los productos de reacción... | 109 |
| 3.47. Gases de refinería obtenidos del crudo de partida y productos de reacción a) hidrógeno, b) Sulfuro de hidrógeno, c) metano y d) Nitrógeno..... | 113 |
| 3.48. Fracción de Nafta del crudo reaccionado y no reaccionado..... | 115 |
| 3.49. Fracción de destilados medios del crudo reaccionado y no reaccionado..... | 116 |
| 3.50. Fracción de pesados del crudo reaccionado y no reaccionado..... | 116 |
| 3.51. Fracción de residuos del crudo reaccionado y no reaccionado..... | 117 |
| 3.52. Curvas de SIMDIS del crudo de partida y productos de reacción..... | 118 |
| 3.53. Fracciones antes y después de reacción obtenidos mediante SIMDIS..... | 118 |

ÍNDICE DE TABLAS

| No. Tabla | Página |
|--|--------|
| 1.1. Tipos de petróleo de acuerdo a su densidad..... | 05 |
| 1.2. Clasificación del crudo mexicano..... | 06 |
| 1.3. Composición elemental del petróleo..... | 06 |
| 1.4. Diferencias entre emulsiones y microemulsiones..... | 26 |
| 1.5. Composiciones de la microemulsión realizada por Wongwailikhit y Horwongsakul..... | 38 |
| 1.6. Diferentes métodos de preparación de nanopartículas y aplicación..... | 42 |
| 2.1. Nomenclatura de las muestras de nanopartículas en las ME's..... | 43 |
| 2.2. Técnicas de caracterización aplicadas a las muestras de crudo reaccionado y sin reaccionar..... | 61 |
| 3.1. Datos Experimentales determinados por absorción atómica..... | 65 |
| 3.2. Radios de las nanopartículas obtenidos por el método de Guinier..... | 81 |
| 3.3. Diámetros obtenidos de la PDDF de las nanopartículas..... | 86 |
| 3.4. Valores de potencial Z de las microemulsiones..... | 87 |
| 3.5. Propiedades fisico-químicas del AG72 antes de las pruebas de reacción..... | 99 |
| 3.6. Gravedad API del crudo antes y después de reacción..... | 100 |
| 3.7. Viscosidades del crudo de partida y de los productos de reacción a 100 s ⁻¹ | 102 |
| 3.8. Fracciones SARA del crudo AG72 y productos de reacción..... | 102 |
| 3.9. Remoción de azufre y nitrógeno en el crudo de partida y productos de reacción..... | 108 |
| 3.10. Análisis de Gases de refinería del producto de gas de reacción..... | 112 |

| | |
|--|-----|
| 3.11. Productos antes y después de reacción obtenidos por SIMDIS..... | 114 |
| 3.12. Resumen de los resultados de caracterización química y física de los productos de reacción | 119 |

NOMENCLATURA

AA Absorción atómica

DBSS Dodecilbencensulfonato de sodio

API Instituto Americano del Petróleo

SAXS Dispersión de rayos X a ángulos bajos

DLS Dispersión de luz dinámica

EDX Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos-X

SIMDIS Destilación simulada

HDM Hidrodesmetalización

HDN Hidrodesnitrogenación

HDS Hidrodesulfuración

HRTEM Microscopía electrónica de barrido transmisión de alta resolución

O/W Microemulsión aceite en agua

W/O Microemulsión de agua en aceite

SARA Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

STEM Microscopía electrónica de barrido transmisión

Wo Agua/surfactante

ME Microemulsión

ME's Microemulsiones

RESUMEN

Este proyecto se basó en la preparación de nanopartículas de metales de transición empleando el método de microemulsión inversa (W/O), con el objetivo de obtener catalizadores para mejorar las propiedades fisicoquímicas del aceite crudo pesado tipo Aguacate (AG72).

La preparación de los nanocatalizadores se realizó mediante el método de microemulsión de agua en aceite (W/O), empleando metales de transición Ni, Mo, Fe, NiMo y NiFe, variando la relación molar en los materiales bimetálicos.

Para la caracterización de catalizadores se emplearon técnicas como absorción atómica (AA) para determinar la concentración de metales en las microemulsiones, para la caracterización química se empleó espectroscopía de fotoelectrones emitidos por incidencia de rayos X (XPS) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX). El tamaño y forma se determinaron por dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS), microscopía electrónica de transmisión y de barrido/ campo oscuro anular de gran ángulo (STEM/HAADF) y microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución (TEM/HRTEM). Para la caracterización física del aceite recuperado se realizaron mediciones de densidad API y viscosidad. Para la caracterización química del aceite crudo pesado y productos de reacción se empleó la técnica de destilación simulada (SIMDIS), análisis de gases de refinería y SARA: Saturados - Aromaticos - Resinas y Asfaltenos. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch bajo condiciones de presión y temperatura para reacciones de hidroprocesamiento.

Mediante el método de microemulsión inversa que fue usado para obtener nanopartículas de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiMo 1:3, Mo, NiFe 1:0.33, NiFe 1:1, NiFe 1:3 y Fe, el dodecilsulfonato de sodio fungió como surfactante, ácido cítrico y borohidruro de sodio fungieron como dispersante y agente reductor respectivamente. Los resultados del SAXS, STEM y TEM mostraron nanopartículas esféricas con tamaños promedio en el rango de 2.5-20 nm. La microemulsión inversa es un método selectivo para

obtener nanopartículas de Ni y NiFe, y mediante AA se obtuvo más contenido de metal para la serie NiFe, caso contrario para las microemulsiones con contenido de nanopartículas de Mo y NiMo; además el incremento del contenido de níquel en las microemulsiones de las series NiFe y NiMo incrementa el número de aglomerados de nanopartículas presentes en la muestra final. El método ofrece la ventaja de ser económico y permite la síntesis de nanopartículas en condiciones de “Química suave” (Soft Chemistry) sin aplicar métodos térmicos. Las técnicas EDX y XPS mostraron la presencia de Ni, Mo y Fe sobre la superficie del material.

Los materiales con contenido de Fe y NiFe en el hidropesamiento de crudo pesado, mostraron un efecto de reducción del contenido de asfaltenos, aumento en la gravedad API y disminución de la viscosidad, estos resultados se consideran importantes para la recuperación, producción y mejoramiento de la calidad del crudo no convencional.

ABSTRACT

This project was based on the preparation of transition metals nanoparticles using the inverse microemulsion method (W/O), with the aim of improving the physicochemical properties of heavy crude oil, Aguacate type (AG72).

The preparation of the nanocatalysts has been conducted according to the water-in-oil (W/O) microemulsion method, using Ni, Mo, Fe, NiMo, and NiFe transition metals, by varying the molar ratio in bimetallic materials.

For the characterization of catalysts, techniques such as atomic absorption (AA) were used to determine the concentration of metals in the microemulsiones, for the chemical characterization, photoelectron spectroscopy emitted by X-ray incidence (XPS) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) were used. The size and shape were determined by Dynamic Light Scattering (DLS), Small-angle X-ray scattering (SAXS), Scanning Transmission Electron Microscopy/High Angle Annular Dark Field (STEM/HAADF), and Electron Microscopy Transmission and High-resolution Transmission Electron Microscopy (TEM/HRTEM). The API density and viscosity measurements were performed for the physical characterization of the recovered oil. The Simulated Distillation technique (SIMDIS), refining gases analysis and SARA: Saturated - Aromatic - Resins and Asphaltenes were used for the chemical characterization of heavy crude oil and reaction products. The catalytic evaluation was conducted in a batch reactor under pressure and temperature conditions needed for hydroprocessing reactions.

By means of reverse microemulsion method that was used to obtain nanoparticles of Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiMo 1:3, Mo, NiFe 1:0.33, NiFe 1:1, NiFe 1:3 and Fe, the sodium dodecylbenzenesulfonate was used as surfactant, citric acid and sodium borohydride were used as dispersing and reducing agent, respectively. The results of SAXS, STEM and TEM showed spherical nanoparticles with average sizes in the range of 2.5-20 nm. The reverse microemulsion is a selective method to obtain nanoparticles of Ni and NiFe, and by means of AA more metal was obtained for the NiFe series, otherwise for the microemulsions containing nanoparticles of Mo and NiMo. In addition, the increase in

nickel content in the microemulsions of the NiFe and NiMo series increases the number of agglomerates of nanoparticles present in the final sample. The method offers the advantage of being economic and allows the synthesis of nanoparticles in conditions of "Soft Chemistry" without applying thermal methods. The EDX and XPS techniques showed the presence of Ni, Mo and Fe on the material surface.

The materials with content of Fe and NiFe in the hydroprocessing of heavy crude oil, showed an effect of reduction of the asphaltene content, increase in the API gravity and decrease of the viscosity, these results are considered important for the recovery, production and upgrading of the quality of the no conventional crude.

PROBLEMÁTICA

Actualmente la gran demanda, declinación de la producción de petróleo en los yacimientos de crudo convencional como son el crudo ligero y mediano y la falta de implementación de tecnologías para explotar yacimientos de crudo no convencional contribuyen a generar un interés por la búsqueda de un método de bajo costo, fácil manejo y no contaminante para la extracción de petróleo extrapesado, pesado y petróleo contenido en arenas y rocas.

HIPÓTESIS

El uso de nanocatalizadores de metales de transición en reacciones de hidroprocesamiento in-situ en crudo pesado reducen la viscosidad, aumentan los grados API y convierten los hidrocarburos pesados en fracciones más ligeras.

OBJETIVOS

Objetivo General

Mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado tipo Aguacate mediante el hidroprocesamiento in-situ, empleando nanocatalizadores de Ni, Mo, Fe, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiMo 1:3, NiFe 1:0.33, NiFe 1:1 y NiFe 1:3.

Objetivos Específicos

1. Preparar mediante el método de microemulsión inversa nanopartículas de Níquel (Ni).
2. Preparar mediante el método de microemulsión inversa nanopartículas de Molibdeno (Mo).
3. Preparar mediante el método de microemulsión inversa nanopartículas de Hierro (Fe).
4. Preparar mediante el método de microemulsión inversa nanopartículas de NiFe 1:0.33, NiFe 1:1 y NiFe 1:3.
5. Preparar mediante el método de microemulsión inversa nanopartículas de NiMo 1:0.33, NiMo1:1 y NiMo 1:3.
6. Caracterizar los nanocatalizadores bimetalicos empleando Absorción atómica (AA), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por incidencia de rayos X (XPS), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS), microscopia electrónica de transmisión y de barrido/ campo obscuro anular de gran ángulo (STEM/HAADF) y microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución (TEM/HRTEM).

7. Realizar las reacciones de hidroprocesamiento de crudo pesado empleando los nanocatalizadores preparados.
8. Determinar °API y viscosidad del crudo inicial y de los productos de reacción.
9. Caracterizar químicamente el crudo inicial y los productos de reacción mediante las técnicas de destilación simulada (SIMDIS), análisis de gases de refinería y SARA.

JUSTIFICACIÓN

Debido a la declinación progresiva de la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencional y una mayor proporción de crudos pesados y extra-pesados, la atención de la industria mundial se está desplazando hacia la explotación de reservas no convencionales. Por lo tanto, este proyecto se basó en sintetizar nanopartículas de metales de transición y aplicarlas en el hidroprocesamiento de crudo pesado con el fin de reducir la viscosidad, aumentar los grados API y mejorar las propiedades químicas, para desarrollar nuevas tecnologías con el fin de incrementar los niveles de producción del país, abastecer la demanda, incrementar la calidad y hacer más eficientes los procesos de transformación en futuras aplicaciones.

INTRODUCCIÓN

El petróleo es una de las principales fuentes de energía de la sociedad moderna. Por lo tanto la extracción de este compuesto orgánico presenta mucha relevancia.

Con el paso del tiempo se presenta un agotamiento de crudo ligero y por consiguiente un déficit energético.

Hoy en día, los yacimientos de petróleo pesado y extrapesado poseen un peso preponderante de las reservas mundiales.

Algunos compuestos químicos aplicados en la extracción de crudo pueden contribuir a la contaminación del subsuelo y a un impacto en el medio ambiente; por lo tanto, se busca aplicar un método no contaminante, de fácil manejo y bajo costo.

En México la mayor parte de los recursos de petróleo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de extraer y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico de venta. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, son las más valiosas.

Debido a la gran demanda y a la declinación de producción de yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado.

Los compromisos de Petróleos Mexicanos (PEMEX) consisten en incrementar los niveles de producción, restituir el total de las reservas de hidrocarburos del país e incrementar la eficiencia en los procesos de transformación ^[1].

PEMEX ha establecido convenios de colaboración, así como la Creación del Fondo Sectorial CONACYT-Secretaría de Energía-Hidrocarburos que tiene como objetivo la investigación

científica y tecnológica aplicada, tanto a la explotación, exploración y refinación de hidrocarburos, como a la producción de petroquímicos básicos; y la adopción, innovación, asimilación y desarrollo tecnológico [2].

Actualmente se buscan alternativas viables de materiales y condiciones capaces de extraer el aceite depositado en la matriz de los yacimientos naturalmente fracturados reduciendo la viscosidad y mejorar los grados API.

El presente trabajo muestra la preparación de nanocatalizadores con metales de transición aplicados en el proceso de hidroprocesamiento del crudo pesado con el objetivo de mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo tipo Aguacate, con el objeto de reducir la viscosidad e incrementar los grados API del crudo recuperado.

El uso de nanopartículas bimetálicas en el hidroprocesamiento del crudo pretende incrementar de los niveles de producción de petróleo del país y la eficiencia en los procesos de transformación.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Conceptos Básicos

El petróleo juega un rol importante en la sociedad actual ya que es parte vital de la economía global y una fuente indispensable en la producción de energía. El petróleo consiste de una mezcla de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, formados por carbono e hidrógeno.

A partir del petróleo se obtienen numerosos productos derivados, como nafta, queroseno, gasolina, diesel, solventes, asfaltos, coque, vaselina, parafina, aceites lubricantes, grasas, etc. El petróleo y sus derivados no sólo son importantes por su uso como combustibles, sino también como materias primas de las industrias petroquímicas, lubricantes, polímeros, farmacéutica, pinturas, entre otras.

Actualmente en México la producción del crudo pesado se ha incrementado debido a la caída de producción de crudo ligero, a su vez la producción del crudo pesado presenta dificultades para su explotación, transporte y procesamiento debido a su alta viscosidad.

Los compromisos de Petróleos Mexicanos (PEMEX) son incrementar los niveles de producción, restituir el total de las reservas de hidrocarburos del país e incrementar la eficiencia en los procesos de transformación debido a la dificultad que actualmente enfrenta en la explotación del crudo pesado ^[1]. PEMEX ha establecido convenios de colaboración, así como la Creación del Fondo Sectorial CONACYT-Secretaría de Energía-Hidrocarburos que tiene como objetivo la investigación científica y tecnológica aplicada, tanto a la explotación, exploración y refinación de hidrocarburos, como a la producción de petroquímicos básicos; y la adopción, innovación, asimilación y desarrollo tecnológico ^[2].

Este proyecto doctoral busca alternativas viables de materiales y condiciones capaces de reducir la viscosidad y mejorar la densidad en °API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo) empleando el

hidroprocesamiento, además de extraer el aceite depositado en la matriz de los yacimientos naturalmente fracturado.

En este capítulo se presentan los conceptos principales involucrados en este documento de tesis.

1.1.1 Definición de Petróleo

Cuando se habla de petróleo se hace referencia al petróleo crudo y al gas natural o simplemente petróleo y gas. Estas son mezclas complejas de hidrocarburos compuestas por moléculas, complejas con átomos de hidrógeno y carbono que se encuentran en los pequeños espacios porosos de algunas formaciones rocosas subterráneas. Estos depósitos de petróleo ocurren generalmente a miles de metros por debajo de la superficie.

Esa mezcla compleja de hidrocarburos (compuesto de diversos compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre) contiene otros compuestos orgánicos, sulfuros orgánicos, compuestos de nitrógeno y de oxígeno. También hay trazas de compuestos organometálicos (porfirinas), tales como, fierro (Fe), níquel (Ni) y vanadio (V).

El petróleo y el gas natural se encuentran en las cuencas sedimentarias que ocupan amplias extensiones de la Tierra, aproximadamente la mitad y una buena parte de la plataforma continental actualmente sumergida bajo las aguas oceánicas. En el mundo existen unas seiscientas cuencas sedimentarias, de las que se han explotado tan sólo unas cuatrocientas, y en todas ellas, el petróleo está presente en mayor o menor cantidad. Los depósitos subterráneos que contienen petróleo, casi siempre contienen también agua salobre [3].

1.1.2 Clasificación del petróleo según su gravedad API

El petróleo se clasifica por región geográfica. Sin embargo, no todos los petróleos de una región en particular son iguales. Una clasificación del petróleo, es por medio de su

densidad API, por sus siglas en inglés: *American Petroleum Institute* y sus diversos componentes no hidrocarbonados (especialmente azufre), se añaden a la clasificación geográfica.

La densidad API se calcula mediante la ecuación 1.1, y está relacionada inversamente con la gravedad específica (G.E.).

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{G.E.} \right) - 131.5 \quad (1.1)$$

Los compuestos del petróleo se diferencian por su volatilidad (de acuerdo a la temperatura de ebullición). Por lo que mediante las curvas de destilación TBP (Temperatura de Ebullición, por sus siglas en inglés, *True Boiling Point*,) distinguen a las diferentes fracciones de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener por separación directa.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica al petróleo de acuerdo con su densidad API como se muestra en la Tabla 1.1 [4].

Tabla 1.1. Tipos de petróleo de acuerdo a su densidad.

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

De manera general, si el petróleo crudo contiene altos niveles de azufre, la clasificación se denomina "amarga", si tiene niveles relativamente bajos de azufre la clasificación se denomina "dulce". La densidad del petróleo se relaciona con la longitud de los hidrocarburos que contiene. Si contiene una gran cantidad de hidrocarburos de cadena

larga, el petróleo será más denso. Si contiene una mayor proporción de hidrocarburos de cadena corta éste será menos denso. Cuanto mayor sea la cantidad de hidrógeno en relación al carbono, el hidrocarburo será más ligero. El petróleo menos denso flota en la parte superior de petróleo más denso y es generalmente más fácil de bombear [5].

En México se preparan tres variedades de petróleo crudo para su exportación, de acuerdo a la Tabla 1.2 [4].

Tabla 1.2. Clasificación del crudo mexicano.

| Propiedades | Clasificación del petróleo | | |
|---------------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| | Olmecca superligero | Istmo Ligero | Maya Pesado |
| Densidad °API | 39.3 | 33.6 | 22 |
| % de Azufre en peso | 0.8 | 1.3 | 3.3 |

1.1.3 Composición del petróleo

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que consiste en azufre, oxígeno, nitrógeno, así como diversos constituyentes metálicos como el níquel, cobre, hierro, entre otros. El elemento contiene en el petróleo crudo son de carbono (83.90% - 86.80%), hidrógeno (11% - 14%), azufre (0.06 - 8%), nitrógeno (0.02% - 1.70%), oxígeno (0.08 - 1.82%) y metal (0% - 0.14%). En la Tabla 1.3 se presenta la composición elemental del petróleo.

Tabla 1.3. Composición elemental del petróleo.

| Elemento | % Peso |
|-----------|--------|
| Carbono | 84-87 |
| Hidrógeno | 11-14 |
| Azufre | 0-8 |
| Nitrógeno | 0-2 |
| Oxigeno | 0-2 |

De acuerdo a la estructura química los hidrocarburos presentes en el petróleo se clasifican en parafinas, olefinas, naftenos o cicloalcanos, aromáticos, compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno. Estos compuestos pueden clasificarse de acuerdo a su solubilidad y adsorbancia en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA) [6].

El método SARA (Saturados-Aromáticos-Resinas y Asfáltenos) permite expresar las proporciones de las fracciones del petróleo crudo en cuatro principales fracciones que varían de acuerdo a su diferencia de solubilidad y polaridad. El esquema del método SARA se muestra en la Figura 1.1 [7].

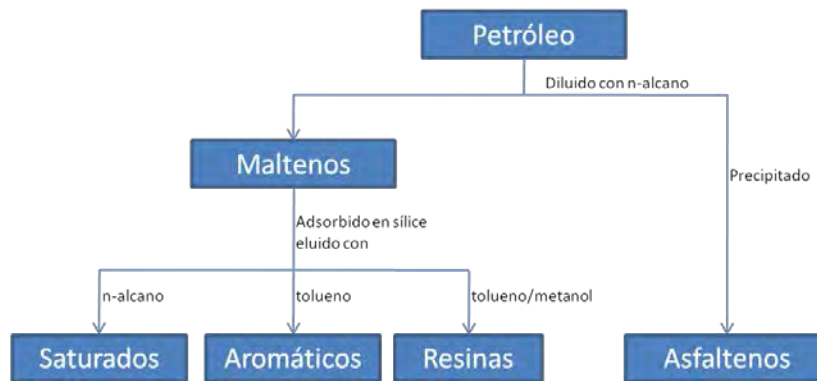


Figura 1.1. Esquema típico de separación de petróleo crudo en fracciones SARA.

1.1.4 Reservas y producción del petróleo

La mayor parte de reservas del petróleo en el mundo se consideran no convencionales, como se observa en la Figura 1.2, el 30% está en las arenas petrolíferas y en el bitumen, 25% extrapesado, 15% pesado y el restante 30% petróleo ligero y mediano. La densidad de los petróleos fue clasificada por el instituto API (*American Petroleum Institute*).

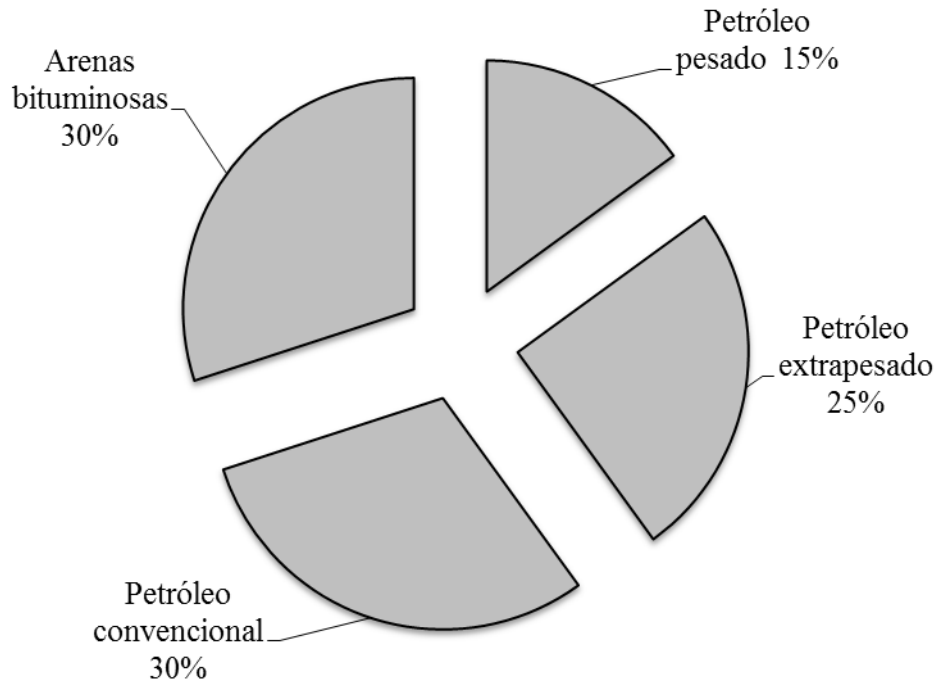


Figura 1.2. Reservas de petróleo en el mundo [8].

Dentro del porcentaje del 70 % se encuentran:

- Sedimentos ricos en hidrocarburos sólidos: Sedimentos que contienen cantidades variables de mezclas naturales muy densas y viscosas de hidrocarburos sólidos pesados (bitúmen, asfalto, kerógeno). Arenas asfálticas: (18% - 20% es bitumen).
- Pizarras bituminosas (“Shale”): Ricas en kerógeno, pobres en bitumen.
- El bitumen es una mezcla altamente viscosa de líquidos orgánicos muy pesada con productos sulfurosos minoritarios. Es negra, pegajosa y completamente soluble en sulfuro de carbono (CS₂). Se compone principalmente de hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- Asfalto: Mezcla de bitumen con minerales.

- Kerógeno: Sustancia orgánica precursora de petróleo, sólida y untuosa o cerosa. Se explota y convierte en petróleo al calentarse en presencia de agua. Solamente son explotables las rocas que tienen grandes cantidades de kerógeno, de otra forma se gasta más energía en extraer y transformar el kerógeno a petróleo que la energía que el petróleo transformado puede proporcionar.

PEMEX reporto al 1 de enero 2015 que las reservas totales del país denominadas 3P eran 39478 millones de barriles de petróleo crudo equivalente el cual incluye volúmenes de aceite crudo, de condensados, de líquidos en planta y gas seco equivalente a líquido, (ver Figura 1.3) [9].

A partir del año 2004 Cantarell inició un proceso natural y previsto de declinación. En 2003 la producción de este proyecto representó 63.0% del total, sin embargo en 2010 contribuyó con sólo 19.0%. Esto implica que la declinación de Cantarell ha sido compensada con el del desarrollo de proyectos como Ku-Maloob-Zaap, Crudo Ligero Marino, Ixtal-Manik, Delta del Grijalva y Ogarrío-Magallanes. Estos proyectos, en conjunto, producían 392 mil barriles diarios en 2003.

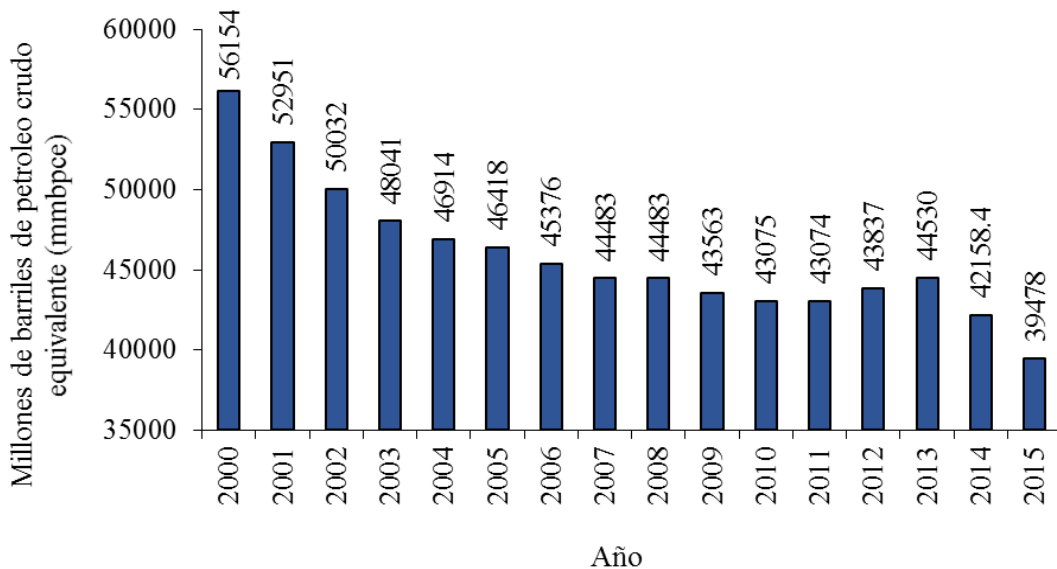


Figura 1.3. Comparativo anual de las reservas totales de hidrocarburos en México [1, 9].

Es importante destacar que, sin considerar la producción de Cantarell, el crecimiento promedio compuesto de la producción anual de México del 2005 al 2010 ha sido de 9.2%, el mayor entre los países productores de crudo.

En un contexto mundial donde el petróleo sigue siendo la principal fuente de energía primaria, la extracción y producción de petróleo en nuestro país revela una tendencia decreciente, situación que se podría revertir en los próximos años ante los recientes descubrimientos de petróleo crudo en aguas profundas del Golfo de México.

De acuerdo con PEMEX, entre 2007 y 2011, el bombeo de petróleo crudo se contrajo a una tasa media anual de 4.58%. De esta manera, la producción promedio de enero de 2007 a agosto de 2012 se ubicó en dos millones 691 mil barriles diarios (mbd), de los cuales el 59.2% fueron de petróleo pesado tipo Maya, el 30.4% de crudo ligero tipo Istmo y el restante 10.4% correspondió a la producción de petróleo súper ligero tipo Olmeca ^[1].

Entre enero y agosto de 2012, la producción promedio de crudo se ubicó en dos millones 538 mbd, cifra inferior en 538 mbd al nivel alcanzado en 2007 (ver Figura 1.4.), cuando se producían tres millones 76 mbd. De esta manera, el descenso en la extracción de crudo podría estar vinculado a una declinación en la producción del yacimiento petrolero de Cantarell y una menor demanda de hidrocarburos debido al deterioro de la economía mundial ^[1, 9].

En mayo de 2016, la producción de petróleo crudo promedió 2.174 millones de barriles diarios 2.4% menor que la de mayo de 2015. Se presentó una disminución en el tipo de crudo pesado 5.7% y en el ligero 0.1%, mientras que la de crudo superligero fue 5.9% mayor comparado con el mismo mes del año anterior. La estructura porcentual de la producción de crudo estuvo integrada por 50.7% pesado, 36.7% ligero y 12.7% superligero. El activo Integral Ku-Maloob-Zaap aportó 39.9% a la producción total nacional, equivalente a 868.5 Mbd, 1.0% menor que la del mismo mes del año anterior. Cantarell participó con 9.9%, registrando 214.6 Mbd, 24.4% menor que la observada en mayo de 2015 ^[10].

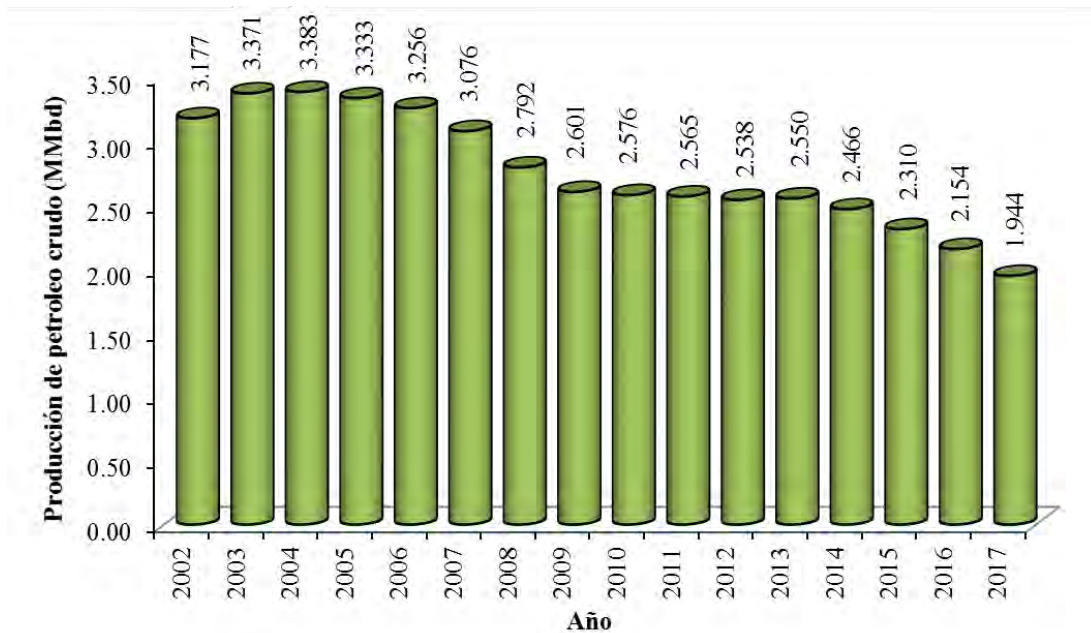


Figura 1.4. Comportamiento de producción de petróleo crudo 2002-2017.

1.1.5 Métodos de recuperación del petróleo

La recuperación del petróleo se refiere al uso de los diversos métodos utilizados en el proceso de extracción de hidrocarburos que se encuentran dentro de un yacimiento. Existen tecnologías, procesos o mecanismos conocidos como: recuperación terciaria o mejorada de petróleo (*EOR*, por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”), cuya aplicación puede ayudar a recuperar entre 10 y 20% del petróleo original en sitio, lo cual podría parecer poco, pero resulta increíble para la industria petrolera de acuerdo con las tasas de recuperación y producción actuales. Para la extracción o recuperación del petróleo existen tres mecanismos llamados: primario, secundario y terciario ^[11]:

- **Recuperación Primaria:** Es la recuperación de petróleo asociada a mecanismos naturales de empuje en un yacimiento, es decir, la presión de los fluidos al interior del yacimiento es suficiente para forzar la salida natural del petróleo a través del pozo, algunos ejemplos de esto son el gas disuelto, acuífero activo o drenaje gravitacional. La eficiencia de recuperación a nivel mundial de esta etapa es del 5 al

15% del volumen original de hidrocarburos. Durante la vida productiva del yacimiento la presión descenderá y es entonces cuando se requiere hacer Recuperación Secundaria.

- **Recuperación Secundaria:** Se refiere al proceso de inyección de agua o gas en un yacimiento cuando la presión natural del mismo ha disminuido por la producción previa de petróleo, para esto se utilizan bombas para extraer el petróleo. Con este proceso secundario se logra mantener la presión del yacimiento, esto permite continuar desplazando el petróleo desde el fondo hacia la superficie. Utilizando este método de recuperación se puede obtener 15 a 20% extra del volumen inicial de hidrocarburos en el yacimiento. Cuando ya no se puede recuperar más petróleo y la declinación comienza, en este punto debe aplicarse Recuperación Terciaria o Mejorada.
- **Recuperación Terciaria:** Conocida como Enhanced oil recovery (*EOR*) por sus siglas en inglés y se refiere a la recuperación de hidrocarburos mediante la inyección de una energía externa (ya sea mecánica o calorífica) y la aplicación de técnicas sofisticadas. Este método tiene varios métodos entre los que se encuentran el uso de químicos como los polímeros y surfactantes, térmicos (Estimulación con vapor y combustión en sitio), miscibles (Hidrocarburos solventes), microbiales, eléctricos, vibratoriales, de perforación horizontal, entre otros.

Estos métodos se dividen en dos grandes clases: los métodos térmicos y los métodos de inyección de agua con productos químicos:

- **Métodos térmicos.** Los métodos térmicos de recuperación pueden ser de tres tipos: inyección cíclica de vapor (*huff and puff*), inyección continua de vapor (*steam drive*) y combustión in situ. Estos métodos consisten esencialmente en inyectar energía y agua en un yacimiento con el fin de reducir notablemente la viscosidad del crudo. Son métodos de aplicación casi imprescindible para crudos pesados y extrapesados. Estos métodos se

clasifican como inyección cíclica de vapor, inyección continua de vapor y combustión in-situ.

a) **Inyección cíclica de vapor.** El proceso de inyección cíclica de vapor es a veces llamada "huff and puff" o "steam soak". El método es muy usado en pozos que producen petróleo de baja gravedad API (alta viscosidad). Este es un proceso cíclico en el cual el mismo pozo es usado para inyección y producción. Las fases del proceso son: la fase de inyección de vapor en el yacimiento; la fase de remojo del vapor, donde el vapor y el agua condensada calientan al aceite viscoso; y la fase de producción donde el aceite caliente con el agua son bombeados a la superficie, como se muestra en la Figura 1.5.

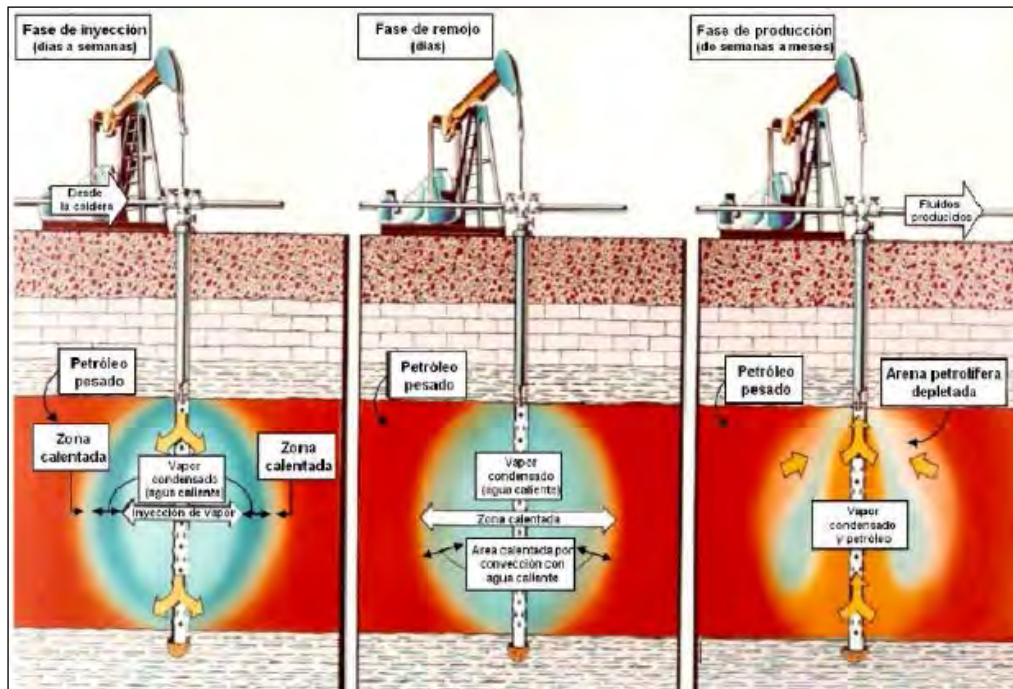


Figura 1.5. Inyección cíclica de vapor ^[11].

b) **Inyección continua de vapor.** La inyección continua de vapor es un método de recobro mejorado, aplicado principalmente a crudos pesados. La técnica consiste en la inyección de vapor continuamente al reservorio desde un pozo inyector, con el fin de aumentar la temperatura del

petróleo y disminuir su viscosidad para propiciar el flujo hacia un pozo productor, como se muestra en la Figura 1.6. Es utilizado especialmente en yacimientos someros, con arenas de alta permeabilidad o no consolidadas. El objetivo principal del método es el aumento del recobro del crudo mediante la reducción de la saturación residual de petróleo, el aumento de la permeabilidad relativa al petróleo, el suministro de un empuje por gas como consecuencia del flujo de vapor en el reservorio y una alta eficiencia de barrido. Los factores que favorecen la aplicación de este mecanismo son crudos con altas viscosidades, alta gravedad específica y espesores de arena gruesos [11].

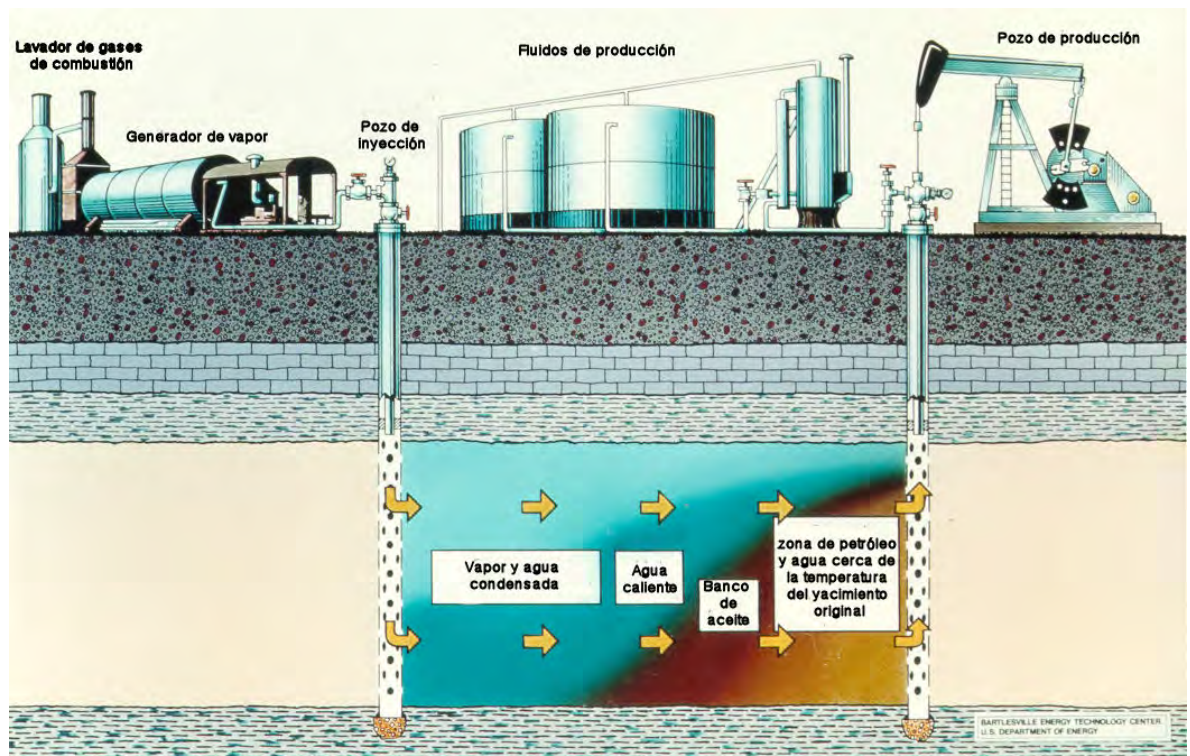


Figura 1.6. Inyección continua de vapor [11].

- c) **Combustión in-situ.** El proceso de combustión in situ es un método convencional térmico que se basa en la generación de calor en el

yacimiento para seguir recuperando hidrocarburo, una vez culminada la producción primaria y/o secundaria. Ver Figura 1.7.

El método de combustión in situ consiste básicamente en quemar una porción del petróleo presente en el yacimiento para generar el calor, esta porción es aproximadamente el 10%.

Generalmente se inicia bajando un calentador o quemador en el pozo inyector, posteriormente se inyecta aire hacia el fondo del pozo y se pone en marcha el calentador hasta lograr el encendido. Luego, los alrededores del fondo del pozo son calentados, se saca el calentador y se continúa la inyección de aire para mantener el avance del frente de combustión.

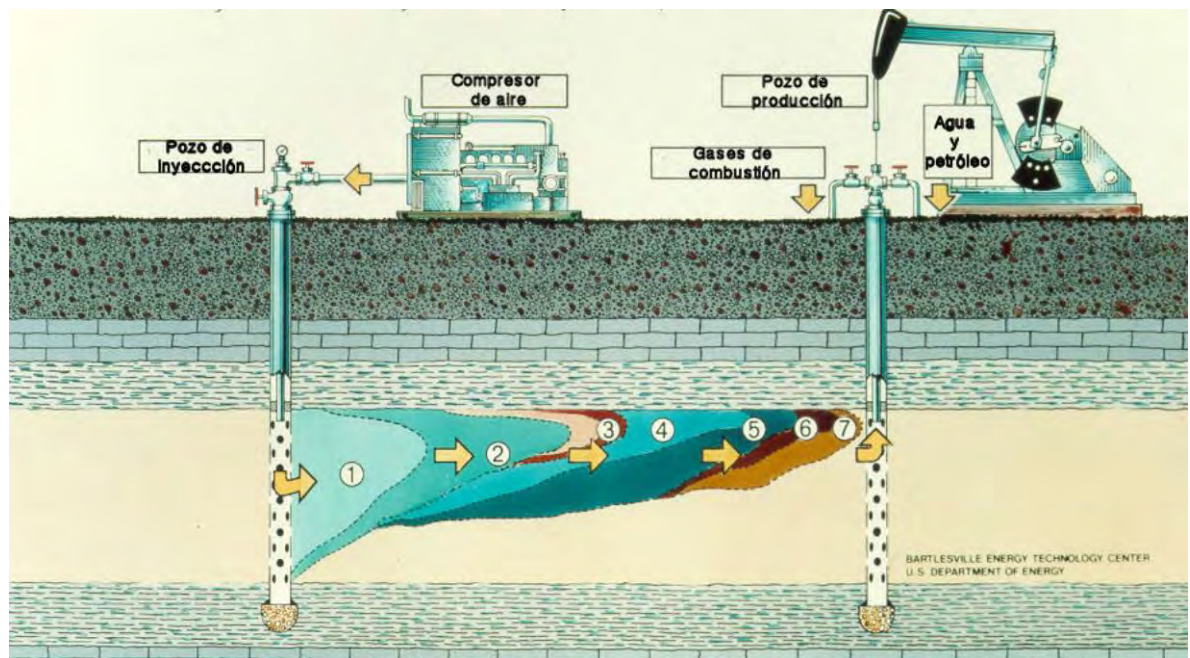


Figura 1.7. Combustión in situ: 1) aire y agua inyectados, 2) aire inyectado y la zona de aguas, 3) quema frontal y zona de combustión, 4) vapor o zona vaporizante, 5) condensación o zona de agua caliente, 6) banco de petróleo y 7) gases de combustión ^[11].

➤ Métodos químicos

Los métodos químicos se basan en la inyección de una sustancia que aumenta la movilidad del aceite dentro del yacimiento. Estos métodos se usan principalmente en yacimientos que contienen aceite ligero.

Los métodos que se consideran son:

- Métodos miscibles (solventes, CO₂, microemulsiones)
- Métodos de baja tensión (surfactante)
- Métodos alcalinos
- Inyección de agua viscosa (polímeros)
- Proceso de inyección de álcali-surfactante-polímero (ASP)

1.1.6 Extracción del Petróleo de sedimentos sólidos

El petróleo no convencional se encuentra en condiciones que no permiten el movimiento del fluido, ya sea por estar atrapado en rocas poco permeables o por ser petróleo de alta viscosidad. Este petróleo se encuentra en rocas sedimentarias: la erosión, el viento, el agua, producen areniscas, polvo, que son transportados por el hielo, el agua, el aire hasta zonas bajas de mínima energía, donde se acumulan, sufren procesos de litificación de sedimentos, rocas detríticas, conglomerados, areniscas, limolitas y arcillolitas.

Son tres los tipos más abundantes de rocas sedimentarias: lutitas (45%), areniscas (32%) y calizas (23%). Las lutitas son muy impermeables. La margas es una lutita calcárea. La caliza es la materia prima del cemento, carece de porosidad y aumenta la compacidad. La roca sedimentaria está dentro del continente, en medios fluviales, a ambos lados de los ríos, en medio lagunar, en zonas costeras, los deltas, las playas ^[12].

En la búsqueda de hidrocarburos en rocas sedimentarias se pueden recurrir a tres tipos de métodos: geología de campo, de coste relativamente bajo; prospección geofísica, con

microsísmica, de coste medio; y pozos exploratorios, para obtener una información completa, de coste elevado, pero necesario ^[12].

En México, PEMEX estaba interesado por el petróleo convencional, pero ahora también explota *shale gas* (conocido como gas de esquisto o de pizarra, el cual es uno de los más producidos en EE.UU.).

El *shale gas*, se obtiene rompiendo el esquisto, el cual está formado por lodo, materia orgánica, cieno, arcilla, con aceite y gas en su interior, una roca impermeable, que es necesario romper y abrir poros, para que emane el *shale gas*.

La fractura hidráulica (en inglés *fracking*), es una técnica de explotación de yacimientos que consiste en presionar la roca con agua a muy alta presión, suficiente para provocar la ruptura, la apertura de poros. La presión es de unos 41,000 kilopascales. Con el agua se inyectan también aditivos y arena fina, como agente de apuntalamiento, para abrir poros, y evitar que luego se cierren, esto es, mantener las microfracturas creadas. Las fracturas se producen desde el pozo de inyección, y se extienden horizontalmente centenares de metros, hasta la roca madre de abajo, que soporta el sedimento. De esta manera se logra la fluencia y el ascenso del hidrocarburo hacia el pozo de inyección. Los costes de la extracción son tan elevados como la presión del agua que rompe. La perforación horizontal extiende las fracturas hasta más de 1 000 m del pozo. En hileras paralelas se van abriendo más pozos, cada uno hasta 2 000 m de profundidad ^[12].

1.2. Hidroprocesamiento

Todos los procesos que utilizan la adición de hidrógeno para modificar las características del aceite incluyendo la reducción del punto de ebullición y/o la eliminación de metales, tales como nitrógeno y azufre se conocen como hidroprocesamiento.

El hidrotreamiento se puede describir como una combinaci3n de reacciones complejas como la hidrosulfuraci3n (HDS), la hidrogenitrogenaci3n (HDN), la hidrometalizaci3n (HDM) y la saturaci3n arom3tica y olef3nica [13]. En general, las reacciones en las que se eliminan los hetero3tomos y metales son reacciones exot3rmicas y no est3n termodin3micamente limitadas. Sin embargo, las reacciones arom3ticas pueden ser termodin3micamente limitadas a altas temperaturas y baja presi3n de hidr3geno [14]. Por lo tanto, el objetivo principal del hidropocesamiento puede resumirse en tres aspectos importantes: mejorar la calidad de los productos petrol3feros, convertir el material inferior o de baja calidad en productos valiosos y transformar compuestos de alto peso molecular en material ligero [15].

1.2.1 Reacciones de Hidropocesamiento en el crudo pesado

A continuaci3n se describen algunas reacciones de hidropocesamiento en el crudo pesado:

Hidrosulfuraci3n

El proceso de hidrosulfuraci3n se utiliza para eliminar el azufre del petr3leo a trav3s de la adici3n del hidr3geno, donde el hidr3geno reacciona con el azufre presente en el petr3leo formando gas H_2S . A medida que el tiempo avanza, la cantidad de H_2S aumenta en el proceso, y entonces puede causar una disminuci3n en la tasa de eliminaci3n de azufre. Por lo tanto, el H_2S tiene que ser eliminado en l3nea del sistema con el fin de mantener la tasa de eliminaci3n de azufre en el proceso [13]. Una de las caracter3sticas del petr3leo pesado es la alta cantidad de contenido de azufre, ya medida que aumenta el punto de ebullici3n, la eliminaci3n del azufre es m3s dif3cil.

Las estructuras de azufre m3s comunes presentes en los aceites pesados son: tiofenos, benzotiofenos y sus derivados alquilados. La tasa de HDS sigue el orden: tioles o tio3teres \rightarrow tiofenos \rightarrow benzotiofenos \rightarrow dibenzotiofenos [13]. Las reacciones de hidrosulfuraci3n que convierten los compuestos de azufre en hidrocarburos saturados son exot3rmicas y el calor de la reacci3n cambia de un compuesto a otro. Sin embargo, la hidrosulfuraci3n de

compuestos de azufre para producir hidrocarburos insaturados (alquenos) y sulfuro de hidrógeno no es termodinámicamente favorecida, ya que son endotérmicos, y necesitan temperaturas por encima de 300 ° C para proceder ^[16].

La hidrodeshulfuración de estructuras de azufre de múltiples anillos que se encuentran en aceites pesados es más lenta en comparación con estructuras de anillos simples, la mayoría presentes en aceite ligero.

Hidrogenación

El principal objetivo de la hidrogenación es eliminar las olefinas, diolefinas y poli-aromáticos, que son los principales responsables de la formación de coque sobre la superficie del catalizador ^[14]. Es importante saber que los combustibles de petróleo pesado contienen estructuras aromáticas que son difíciles de eliminar del aceite debido a la mayor estabilidad de los anillos aromáticos ^[14].

Sin embargo, un aspecto interesante de los compuestos aromáticos es que cuando el número de anillos aromáticos aumenta, la hidrogenación es más fácil. La reactividad de algunos compuestos aromáticos sigue el orden: benceno ← fenantreno ← naftaleno ← antraceno ^[14].

Hidrodeshnitrogenación

Las estructuras de nitrógeno predominantes presentes en los combustibles pesados se clasifican como compuestos *N*-básicos y *N*-no básicos. Las piridinas y los anillos heterocíclicos saturados son los básicos y los pirroles no son básicos, y es bien sabido que durante el hidroprocesamiento, los compuestos básicos se convierten en no básicos por hidrogenación ^[14]. La mayor parte del nitrógeno que se encuentra en los combustibles pesados está en forma de compuestos aromáticos. En consecuencia, para eliminar el nitrógeno del combustible es necesario saturar y luego abrir los anillos. La vía de reacción implicada durante la hidrodeshnitrogenación se puede resumir en tres etapas como sigue: hidrogenación del anillo *N*, escisión del enlace *C-N* formando una amina intermedia y finalmente la hidrogenólisis de la amina a hidrocarburos y amoníaco ^[14].

Hidrodemetalización

El proceso de hidrodemetalización puede definirse como un proceso en el que los componentes metálicos se eliminan de la alimentación durante el hidroprocesamiento.

Los metales más comunes encontrados en los aceites crudos son sodio, potasio, calcio, estroncio, litio, cobre, plata, vanadio, manganeso, estaño, plomo, cobalto, titanio, oro, cromo, níquel y hierro ^[17]. El níquel y el vanadio se encuentran principalmente como porfirinas metálicas (M-P, M se refiere a V = O o Ni), y son los metales más abundantes e indeseables en los combustibles pesados ^[18].

1.2.2 Catalizadores para hidroprocesamiento

La composición particular de los aceites pesados con alto contenido de azufre, metales y asfáltenos requiere una estructura catalizadora especial que sea diferente de los utilizados para los aceites ligeros de hidroprocesamiento. El gran reto al tratar con el aceite pesado es minimizar los problemas de desactivación del catalizador causados por moléculas grandes. De esta manera, se debe considerar el uso de catalizadores con tamaños de poro más amplios para los aceites pesados de hidroprocesamiento para evitar problemas de desactivación tales como envenenamiento por macromoléculas presentes en el combustible.

Durante la fabricación de catalizadores, los aspectos importantes a considerar son: el catalizador tiene que ser resistente a desgaste, el catalizador tiene que ser fácil de activar y regenerar, en términos económicos, los compuestos utilizados para hacer que el catalizador y su proceso de fabricación debe tener un bajo costo ^[14].

Composición del catalizador

Las composiciones más comunes usadas para el hidroprocesamiento de petróleo pesado que se encuentran en la literatura son las familias CoMo, NiMo y NiW; Su composición puede variar entre 1-4% para Co, 8-16% para Mo y 12-25% para W ^[14]. En la literatura se pueden encontrar también algunos catalizadores que utilizan el hierro como promotor. Por

ejemplo, Hubaut y col. estudiaron el uso de *Fe* en la hidrodesulfuración de tiofeno; El estudio mostró una conversión de hidrodesulfuración alrededor del 57%^[19].

La elección del soporte del catalizador es importante para el rendimiento del catalizador; el más ampliamente utilizado en el hidroprocesamiento de aceite pesado es γ - Al_2O_3 . Sin embargo, en la literatura hay informes de catalizadores apoyados en alúmina, sílice y zeolitas (Topsoe, 1996). En la serie de sulfuros de metales del grupo VI (Mo o W) promovidos por *Co*- o *Ni*- sobre γ - Al_2O_3 , el potencial de hidrogenación sigue el orden: *Ni-W* \rightarrow *Ni-Mo* \rightarrow *Co-Mo* \rightarrow *Co-W* a una baja presión parcial de sulfuro de hidrógeno^[14]. Sin embargo, para el hidroprocesamiento de aceite pesado y residual, la combinación de molibdeno y cobalto en un estado de sulfuro (*CoMoS*) es ampliamente utilizado, ya que hace que el catalizador más tolerante a los agentes de intoxicación^[20].

Porosidad del catalizador y superficie

El tamaño y la forma de las partículas del catalizador, así como la geometría del sistema de poros es un aspecto importante a considerar cuando se trata de aceites pesados y hidroprocesamiento de residuos^[14].

Las características de la materia prima determinarán el tipo de catalizador y su porosidad. Como ejemplo, los catalizadores usados para el hidroprocesamiento de aceite ligero sufren menos con la desactivación que los usados para el hidroprocesamiento de aceites pesados. Por lo tanto, para los aceites ligeros, el mejor catalizador es el que tiene mayor área superficial y volumen de poro moderado^[18]. Por otra parte, la mejor opción para el hidroprocesamiento de aceites pesados es la que tenga poros más grandes^[18], a fin de evitar la obstrucción de los poros por deposición de compuestos pesados^[14].

Activación del catalizador

La mayoría de los catalizadores de hidroprocesamiento necesitan ser sulfurados para lograr sus estados activos. La sulfuración puede realizarse al comienzo del proceso

exponiendo el catalizador al azufre de la alimentación o añadiendo H₂S a la corriente de hidrógeno en circulación ^[14].

Desactivación del catalizador

La desactivación del catalizador es un problema común en el hidroprocesamiento de aceite y es más significativo en el hidroprocesamiento de aceites pesados que con los aceites ligeros, por lo tanto, el procesamiento de aceite ligero no tiene problemas significativos con la desactivación del catalizador. Sin embargo, cuando se procesan combustibles pesados y residuos, el estudio de la desactivación del catalizador se hace muy importante debido a la presencia de una alta cantidad de metales y asfáltenos.

Según Vogellar y col. ^[21], la desactivación del catalizador puede ocurrir de 3 maneras diferentes y está dirigida por 3 procesos diferentes: cobertura activa del sitio por especies fuertemente absorbidas y depósitos (coque y metales) generados por un proceso químico, taponamiento de la boca del poro, causado por un proceso mecánico (ensuciamiento), y por último, sinterización térmica de las fases catalíticas activas.

En el hidroprocesamiento de aceites pesados la desactivación es causada principalmente por el recubrimiento de sitios activos por coque o deposición de carbono ^[22], coque resultante de la deshidrogenación y la reacción de condensación de aromáticos, hidroaromáticos, asfáltenos y resinas ^[23].

1.3 Sistemas coloidales

Los sistemas coloidales, también conocidos como dispersiones coloidales, son uno de los sistemas más comunes y que pasan más desapercibidos en la vida cotidiana. El café para el desayuno implica el procesamiento de partículas de una amplia variedad de tamaños, de las cuales una fracción significativa es menor de 1 micrómetro. Otros ejemplos son las lociones usadas para proteger la piel contra el sol, donde el aceite y los medios acuosos se mezclan para producir gotitas dispersas muy finas de un componente en el otro; los colores brillantes de las revistas, donde se combinan varios sistemas coloidales, partiendo de las

partículas de pigmento inorgánico que proporcionan el color al revestimiento hecho de partículas poliméricas que lo protegen.

En la industria alimentaria, tales sistemas incluyen yogur, queso y crema batida hecha del procesamiento de la leche, lo que implica la transformación de un líquido, en productos que se comportan de forma bastante sólida. En otras aplicaciones, las partículas coloidales tienen que ser retiradas del medio líquido en el que están inmersas, p. ej., en el agua de limpieza, o en el procesamiento de polímeros donde las partículas de polímero necesitan ser separadas de la fase líquida (post-procesado en polimerización en emulsión). También la formulación de fármacos a tomar en forma sólida implica durante su procesamiento aspectos coloidales. Obviamente, los coloides se pueden encontrar en muchas más aplicaciones, pero esta lista será suficiente para proporcionar al lector una sensación para la amplia gama de aplicaciones coloidales [24, 25].

1.3.1 Emulsión

Las dispersiones de un líquido en otro líquido inmiscible son de gran importancia en muchas aplicaciones, que van desde campos tan diversos como alimentos y productos farmacéuticos a la industria petrolera. Muchas de las características de las dispersiones coloidales son también parecidas a las de las emulsiones, tales como los mecanismos estabilizadores que contrarrestan la atracción debida a las fuerzas de dispersión o a la tendencia de las grandes partículas a asentarse o crecer debido a los efectos de la gravedad.

La naturaleza fluida tanto de la partícula como de la interfaz resulta en características especiales que no observamos con las partículas sólidas, aunque algunas de ellas se comparten con las fases dispersas en las espumas.

Las emulsiones más comunes tienen una distribución de tamaño de partícula en el extremo del intervalo de los tamaños coloidales, es decir, con un radio en el intervalo de 1 a 10 μm . El problema aquí es que en su formación requiere de una gran cantidad de energía

para crear la gran cantidad de la nueva interfaz, la cual se produce con partículas con radios de uno o dos veces menor magnitud ^[26].

Mediante el uso de un sistema tensoactivo mixto, por ejemplo un tensoactivo iónico con un co-tensoactivo tal como un alcohol, se pueden producir gotitas con un radio aproximado de 100 nm y tales sistemas se refieren frecuentemente a "mini-emulsiones". Estos sistemas son intrínsecamente coloidalmente inestables. Sin embargo, si los contenidos del tensoactivo y co-tensoactivo se aumentan a niveles altos, se puede formar un sistema de hetero-fase termodinámicamente estable con radios de gotitas en el intervalo de 10 nm ^[26]. Estos sistemas se llaman "microemulsiones" y son un tipo muy diferente de dispersión coloidal de las emulsiones mínimas y normales.

Muchas de las consideraciones que aplicamos a las dispersiones de un líquido en otro se aplican a la dispersión de cualquier fluido en un líquido, por ejemplo, las dispersiones de un gas en un líquido son espumas y son muy similares a las emulsiones. Una espuma de volumen bajo se denomina espuma de "baja calidad", mientras que una espuma de alto volumen de fase (digamos a $\phi > 0.75$) se denomina espuma de "alta calidad". Cuando nos estamos refiriendo a una fase líquida dispersa, utilizaríamos los términos "emulsión" y "crema" para las concentraciones equivalentes. La compresibilidad de la fase gaseosa es mucho mayor que la de una fase líquida dispersa y la solubilidad también es invariablemente mucho mayor ^[26].

1.3.2 Microemulsión

Los sistemas de microemulsión se producen a niveles moderados a altos de tensoactivo (surfactante) y son transparentes debido al pequeño tamaño de la fase dispersa ^[26].

La viscosidad es generalmente baja, a diferencia de las fases de cristal líquido, y la estabilidad es muy diferente de lo que consideramos como "emulsiones normales". Tales sistemas representan fases termodinámicamente estables y se denominan microemulsiones. La formación es espontánea, requiriendo poca o ninguna entrada de energía mecánica más allá de una mezcla suave de los componentes. Esta estabilidad inherente significa que los

sistemas son muy diferentes de las "emulsiones normales" y tienen muy poco en común con ellos excepto que son sistemas coloidales que consisten en aceite, agua y tensoactivo [26].

La tensión interfacial es un parámetro importante en el control del tamaño de las gotitas en la emulsificación. Esto puede reducirse mediante la adición de co-tensioactivos tales como alcoholes de cadena larga. De esta manera se pueden producir gotas de tamaño aproximado a 100 nm. Éstas difieren poco de las emulsiones con gotas de tamaños más grandes en términos de estabilidad, aunque la velocidad de sedimentación se reduce y esto puede ya no ser un problema en un producto formulado. Aunque las tensiones interfaciales se reduzcan a niveles muy bajos, puede ocurrir una reducción adicional en el tamaño de las gotitas hasta aproximadamente 10 nm.

Existen algunos ejemplos de reacciones químicas que se están llevando a cabo en microemulsiones, siendo la más exitosa la polimerización de acrilamidas para dar productos de peso molecular muy alto [27]. El interés en el uso de microemulsiones en la recuperación del petróleo terciario aumenta y disminuyen en paralelo a los precios del petróleo. La atracción de lo anterior es la formación espontánea de la microemulsión tal que el aceite atrapado en los poros de los pozos de petróleo que se encuentran agotados (aunque puede haber un 75% de la cantidad original restante) puede ser purgado. Las grandes cantidades de tensoactivo requeridas son el factor de limitación de coste. También se han formulado combustibles de microemulsión utilizando aceites vegetales de fuentes sostenibles [27].

1.3.3 Diferencia entre emulsión y microemulsión

Las microemulsiones son dispersiones coloidales termodinámicamente estables en las que coexisten dos líquidos inmiscibles (típicamente agua y aceite) en una fase debido a la presencia de una monocapa de moléculas tensioactivas con propiedades hidrófilas-lipófilas equilibradas [26].

Las microemulsiones pueden existir como micelas directas hinchadas con aceite dispersadas en agua (microemulsiones aceite/agua), micelas inversas hinchadas con agua

dispersadas en aceite (microemulsiones agua/aceite) o con dominios continuos acuosos y aceitosos como canales a modo de esponja interconectados (microemulsiones bicontinuas) dependiendo de la relación aceite/agua y del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) del tensoactivo. En contraste con las emulsiones que requieren una entrada de energía considerable para su formación, las microemulsiones se forman espontáneamente al mezclar sus componentes, una vez que las condiciones termodinámicas (composición y temperatura) son correctas ^[28]. La diferencia entre emulsiones y microemulsiones se puede resumir en la siguiente tabla 1.4 de acuerdo a S. N. Khadzhiev y col ^[29].

Tabla 1.4. Diferencias entre emulsiones y microemulsiones ^[29].

| Emulsión | Microemulsión |
|---|---|
| Inestable con eventual separación de fases. | Sistemas termodinámicamente estables |
| Tamaños de gota de 1 a 10 μm . | Tamaños de gotas pequeños alrededor de (1-100 nm). |
| Sistemas relativamente estáticos. | Sistemas altamente dinámicos, Se forman espontáneamente. |
| Moderadas cantidades de surfactante para estabilizar. | Es necesaria una gran cantidad de surfactante para que sean estables. |
| Baja curvatura de la interfase agua/aceite. | Pueden presentar alta curvatura en la interfase. |

1.3.4 Clasificación de las estructuras de Winsor

Las microemulsiones tienden a formarse cuando está presente una alta concentración de tensoactivo (típicamente alrededor del 20%). Cuando se usan concentraciones de tensoactivo más bajas, pueden obtenerse sistemas multifásicos en los que existe una fase de microemulsión en equilibrio con exceso de aceite y/o exceso de agua. En sistemas Winsor tipo I, existen dos fases en las que la fase de microemulsión inferior está en equilibrio con el exceso de aceite. En los sistemas de Tipo II una fase de microemulsión superior está en equilibrio con el exceso de fase acuosa, y en el Tipo III hay tres fases; Una fase de

microemulsión media en equilibrio tanto con el exceso de aceite como con el agua. Un sistema Winsor tipo IV es aquel en el que la concentración de tensoactivo es suficientemente alta para dar como resultado sólo una fase clara de microemulsión. Se piensa que un cambio sistemático entre microemulsiones de fase inferior, media y superior refleja cambios en temperatura, salinidad, composición de aceite y el carácter hidrofílico contra lipófilo del tensoactivo, como se ilustra en la Figura 1.8 [30].

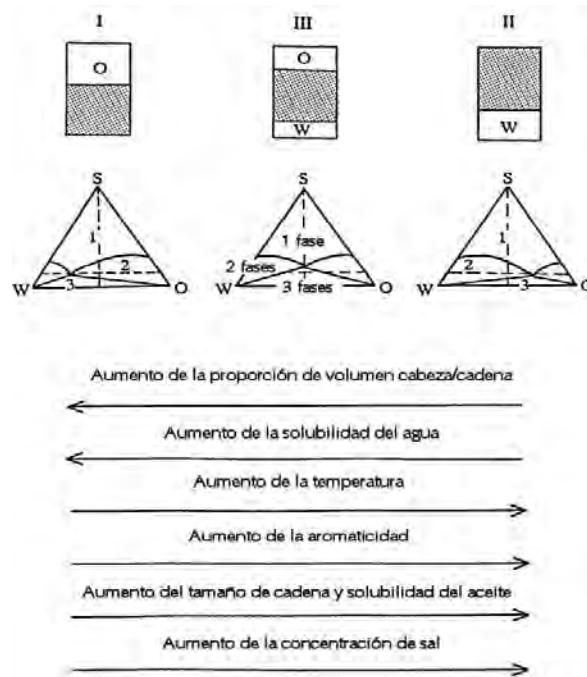


Figura 1.8. Comportamiento de las fases en microemulsiones. La transición entre los sistemas de microemulsiones de Winsor I ↔II↔III; la aparición de los sistemas equilibrados (arriba), la representación de los límites de la fase en el diagrama ternario idealizado (centro) y los factores que afectan a un cambio en el comportamiento (parte inferior).

1.4 Nanopartículas

El término "nanopartículas" se refiere a los materiales en el rango inferior a 1000 nm, pero en el campo de la nanotecnología, las nanopartículas están típicamente en el rango de tamaño entre 1-100 nm [31].

En la actualidad, las nanopartículas están hechas de una gran variedad de materiales incluyendo inorgánicos, orgánicos y biomoléculas, y por lo tanto las nanopartículas pueden clasificarse en dos grupos principales de nanopartículas "orgánicas" e "inorgánicas".

1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas

Los métodos para la síntesis de nanopartículas se agrupan a menudo en dos tipos principales: los enfoques *bottom-up* y *top-down* tamaño ^[32, 33]. Este último se refiere a la trituración de objetos grandes, dando lugar a pequeños fragmentos. Ejemplos de estos son las técnicas litográficas, procesamiento de rayos láser, y técnicas mecánicas (mecanizado, molienda y fresado). En la estrategia de *bottom up*, las estructuras se construyen mediante procesos físicos y químicos desde el enfoque de fondo, es decir, átomo por átomo, molécula por molécula o racimo por racimo. Ejemplos de este enfoque incluyen la síntesis química, inducida por el láser de montaje, auto-ensamblaje y la agregación coloidal. Todas las técnicas de síntesis de nanopartículas caen en una de las tres categorías: fase de vapor, precipitación de solución, y los procesos de estado sólido (ver Figura 1.9).

La selección de un proceso particular respectivo depende de la composición química y de las características deseadas especificadas.

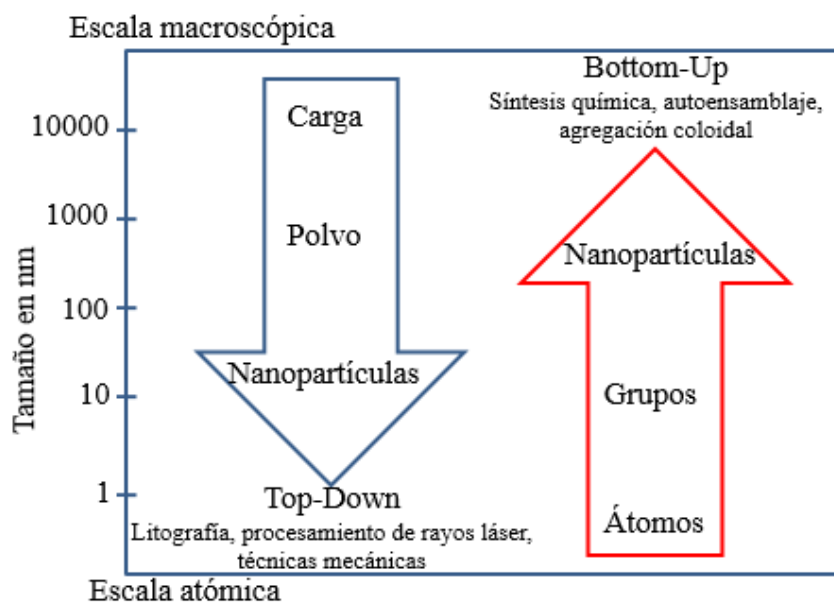


Figura 1.9. Métodos de producción de nanopartículas: top-down y bottom-up.

1.4.2 Método de microemulsión

Existen dos estrategias que han sido identificadas para la síntesis de partículas inorgánicas en microemulsiones: microemulsiones de aceite en agua (O/W), en las que el precursor es una sal iónica que se disuelve en la fase acuosa continua y el uso de microemulsiones W/O, en las que el precursor es la sal organometálica disuelta en gotitas de aceite de la microemulsión.

La síntesis de nanopartículas inorgánicas en micelas aniónicas directas es un enfoque que consiste en el uso de micelas directas de tensoactivo aniónico, típicamente una sal de sulfato de dodecilo, en la que el contraión es el metal necesario para la síntesis. Por lo tanto, la sal de sulfato de dodecilo es al mismo tiempo el precursor y el tensoactivo. Aunque los sistemas utilizados en estas investigaciones se refieren a veces como micelas de aceite en agua, en realidad no hay aceite en ellos, por lo que este enfoque debe diferenciarse de los actuales métodos de microemulsión de aceite en agua ^[28].

En este método se requiere una etapa preliminar para sintetizar la sal de dodecil sulfato de interés, ya que éstos no están comercialmente disponibles. Para algunos cationes metálicos, esto puede ser llevado a cabo por precipitación de la mezcla de dodecil sulfato de sodio y el correspondiente cloruro o sulfato de cationes bivalentes metálicos, seguido de recristalización. Otros tensoactivos bimetálicos, que no precipitan de esta manera, pueden prepararse mediante un proceso de intercambio iónico. Así, después de que la sal de metal de sulfato de dodecilo de interés se ha sintetizado y purificado, se disuelve en agua para formar micelas aniónicas directas [28].

Dependiendo del tipo de compuesto a sintetizar, se añade otra sal, un agente reductor o una base. Se forman entonces nanopartículas que, por este método, pueden permanecer estabilizadas en la solución micelar. En tal caso la precipitación puede ser inducida por la adición de etanol o acetona. En este enfoque, los iones metálicos están fuera de la micela directa pero fuertemente unidos a su superficie, formando parte de la doble capa eléctrica. Sin embargo, se sabe que cuando un tensoactivo se disuelve en agua a una concentración por debajo de su concentración micelar crítica, se comporta como un electrolito fuerte, completamente disociado, mientras que por encima de la concentración micelar crítica se forman micelas normales, cambiando dramáticamente el grado de ionización del tensoactivo [28].

La síntesis de nanopartículas inorgánicas en microemulsiones de aceite en agua puede realizarse de dos maneras, mediante el uso de precursores de sales inorgánicas solubles en la fase acuosa continua y usando precursores organometálicos solubles en las gotas de aceite.

El método de uso de precursores de sales inorgánicas solubles en la fase acuosa continua se ha denominado "reacción controlada por interfaz aceite-agua". En el caso del sistema con agua / etanol / linoleato sódico / ácido linoleico / hexano forma una región transparente de una fase a 25°C, que sobre la base de los estudios de comportamiento de la fase se definieron como microemulsiones O/W, aunque en algunos trabajos adicionales al sistema se le conoce simplemente como una solución. Los precursores empleados son sales inorgánicas, a diferencia del método de microemulsión W/O tradicional, en el que los

precursores metálicos y el agente precipitante están confinados dentro de las gotitas de agua a escala nanométrica, en el caso antes mencionado ambos se disuelven en la fase continua [28].

Debido a la gran solubilidad de los materiales de origen en agua, se espera que las nanopartículas se puedan preparar a mayor escala en comparación con el procedimiento de microemulsión W/O. El mecanismo de reacción propuesto es también muy diferente.

Respecto al uso de precursores organometálicos solubles en las gotas de aceite, este método consiste en el uso de precursores organometálicos, disueltos en gotitas de aceite de escala nanométrica de microemulsiones O/W, y son estabilizados por una monocapa de surfactante hidrófilo. Los agentes precipitantes, usualmente solubles en agua, se pueden añadir directamente o como soluciones acuosas, sin comprometer la estabilidad de la microemulsión y el tamaño de las gotitas; Alternativamente, si se dispone de agentes precipitantes solubles en aceite, puede utilizarse un enfoque de dos microemulsiones [28].

1.4.3 Ventajas y desventajas de una microemulsión

Las microemulsiones poseen varias ventajas que las hacen adecuadas para fabricar nanopartículas. Estos incluyen los siguientes factores:

1. Facilidad de preparación: las microemulsiones se forman espontáneamente a temperatura ambiente y son fáciles de fabricar cuando se comparan con liposomas y macroemulsiones que requieren homogeneización a alta presión durante la preparación [34].
2. Estabilidad termodinámica: la estabilidad y la vida útil de la formulación se mejoran debido a la estabilidad termodinámica de las microemulsiones [34].

3. Capacidad para incorporar agentes terapéuticos tanto hidrófilos como lipófilos: Las microemulsiones pueden formar diversas microestructuras que les permitan solubilizar tanto fármacos hidrofílicos como hidrófobos, solos o en combinación ^[35].
4. Como molde para la síntesis de nanopartículas: Las microemulsiones son termodinámicamente estables y consisten en pequeñas gotitas que poseen una gran área interfacial. Estas características facilitan su uso en la síntesis de nanopartículas ^[36].

Las microemulsiones presentan algunas desventajas: La formación de microemulsiones requiere generalmente grandes cantidades de tensoactivos y/o co-tensoactivos. Todos estos a altas concentraciones son generalmente irritantes. Muchos factores externos, como la temperatura y el pH, también influyen en la estabilidad de las microemulsiones ^[37].

1.4.4 Fases ternarias de una microemulsión

Dependiendo de la concentración de los componentes en la microemulsión, su estructura de microdominio puede cambiar drásticamente. Las microemulsiones generalmente presentan fases ternarias como el que se muestra en la figura 1.10, cada vértice representa los componentes de una microemulsión: agua, surfactante y aceite. Si se usa un cosurfactante se incluye con el surfactante y se trata como un pseudocomponente.

Los co-surfactantes más comunes son alcoholes (n-hexanol, n-pentanol etc) de cadena media, los cuales reducen la tensión e incrementan la fluidez de la interfase agua-aceite y por tanto aumentando la entropía del sistema. Además permiten una mayor penetración de las moléculas de aceite y estabilizan el sistema, lo cual facilita la formación de una microemulsión ^[38].

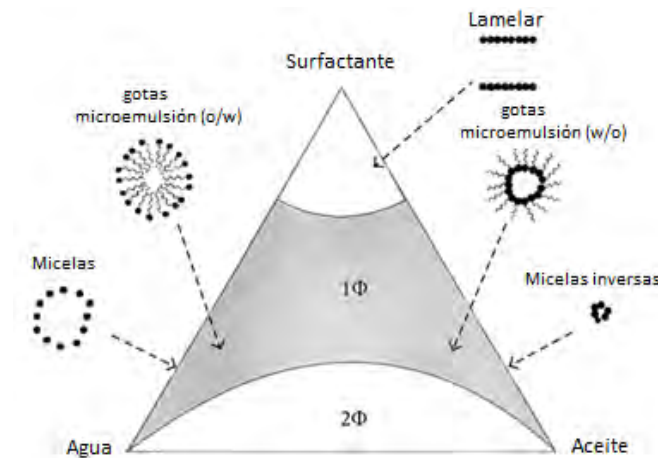


Figura 1.10. Imágen general de un diagrama de fases ternario de una microemulsión [38].

Una microemulsión puede cambiar de tener dominios con aceite en agua (O/W), a ser bicontinuo, tener dominios de agua en aceite (W/O). A bajas concentraciones de tensioactivos estos sistemas pueden existir, no como microemulsiones puras sino como microemulsiones en equilibrio con una o ambas fases líquidas [28]. Estos sistemas se llaman sistemas Winsor. Los diagramas de fase denominados ternarios se usan a menudo para mostrar en qué condiciones se forman las microemulsiones y qué tipo de material se está formando.

Los diagramas de fase ternaria muestran generalmente la relación de peso-porcentaje entre el agua, el surfactante y el aceite. Esto hace posible ver a qué concentraciones de los componentes se forma una microemulsión.

Las regiones de microemulsión del diagrama de fases no son fijas, pueden cambiar ya sea alterando, por ejemplo: la temperatura o la salinidad del sistema, dependiendo del tensioactivo utilizado en la formulación. Esto significa que un diagrama de fase ternario sólo es válido a una temperatura específica ya una concentración constante de aditivos conocidos. Los sistemas formulados con tensioactivos no iónicos son sensibles a los

cambios de temperatura y un aumento de la temperatura puede convertir un sistema de aceite en agua en un sistema de agua en aceite. Se pueden conseguir efectos similares para una microemulsión formulada con tensoactivos iónicos a través de un aumento de la concentración de sal ^[39].

Los experimentos llevados a cabo por Jakobs et al. Muestra que la adición de pequeñas cantidades de copolímeros dibloqueados compuestos de poli(etilenopropileno)-copoli(óxido de etileno) puede reducir drásticamente la cantidad de tensoactivos necesarios para formar una microemulsión estable cuando se utiliza en una microemulsión que forma un sistema bi-continuo ^[40]. Aunque no se conoce el mecanismo exacto detrás del efecto incrementado, se especula que es debido a que los copolímeros dibloque se anclan en las membranas tensoactivas de la microemulsión formando estructuras similares a hongos ^[40]. Estas estructuras parecen afectar al módulo de flexión de las microemulsiones haciendo las membranas tensoactivas con copolímero más dobladas que sin y afectando de este modo la solubilidad de la fase oleosa ^[41].

Con el fin de caracterizar las microemulsiones se ha utilizado con frecuencia la conductividad. Muy a menudo la conductividad se utiliza para determinar si la microemulsión es un aceite en agua, un agua en aceite o un sistema bi-continuo. Esto puede lograrse ya que la conductividad de un sistema de aceite en agua y otro de agua en aceite puede diferir en varios órdenes de magnitud ^[39]. Aunque se han llevado a cabo estudios sobre muchos sistemas de agua en aceite, sólo se han realizado algunos estudios sobre sistemas de aceite en agua.

1.4.5 Microemulsión inversa

Las microemulsiones de agua en aceite, llamadas también microemulsiones inversas, se utilizan alternativamente para obtener nanopartículas de óxido de hierro u otras nanopartículas metálicas con distribución de tamaño estrecha y morfología controlada. Las gotitas nanométricas de agua dispersadas en la fase oleosa y estabilizada por moléculas tensoactivas (en la interfaz O/W) son ambientes confinados que limitan el crecimiento en el

proceso de formación de las nanopartículas ^[42]. La variación del tamaño de la fase acuosa (o la relación entre la fase orgánica y la fase acuosa) es el factor principal que regula el tamaño de la gotita de agua y el tamaño de la fase del óxido de hierro. Otros factores como la temperatura de reacción, la concentración de los reactivos, la flexibilidad de la película de tensoactivo también pueden influir en el tamaño final de las partículas ^[43].

1.4.6 Surfactantes

Las microemulsiones inversas usualmente son consideradas como sistemas con micelas inversas, que proporcionan agua móvil o libre en los núcleos. Generalmente la formación de micelas normales o inversas en microemulsiones está determinada con fuertes interacciones hidrofóbicas entre cadenas de surfactante no polar (micelas normales) e interacciones hidrofílicas de grupos de surfactates polares (micelas inversas). En la figura 1.11, se puede observar este comportamiento.

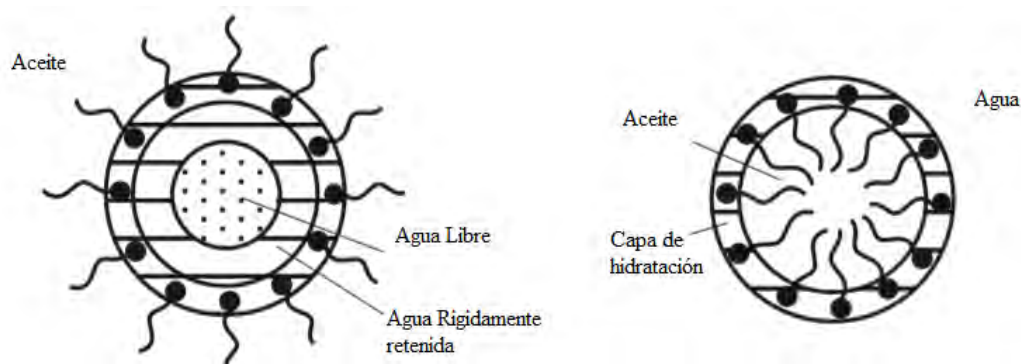


Figura 1.11. Partículas de la fase dispersa en microemulsión ^[44].

La transición de la solución molecular de surfactante a una micela es gradual, y para algunos surfactantes catiónicos y no-iónicos de concentración crítica micelar (CMC) no pueden ser determinados en su totalidad. Los surfactantes aniónicos son caracterizados con gran número de agregaciones de (25-30) en micelas inversas. Para surfactantes convencionales asociados en medio no polar se caracterizan con secuencia y conducen la formación de agregados pequeños y polidispersos. Sin embargo, en presencia de trazas de

agua la formación de micelas inversas es inducida. Para producir una microemulsión la concentración de surfactante es requerida por lo menos a 10^{-4} [45].

Los surfactantes son presentados como moléculas anfífilas que consisten en dos partes en su estructura: la primera parte es hidrofóbica no polar (enlaces en la cadena hidrocarbonada con 8-18 átomos de carbono) y la segunda parte es polar o iónica llamada hidrofílica. Los surfactantes o tensoactivos, son unas de las moléculas más versátiles de la industria química. Productos que van desde productos farmacéuticos, aceites de motor, productos de limpieza y detergentes de lavandería, todos utilizan tensoactivos.

Un surfactante es una molécula que tiene un grupo de cabeza hidrófila afín al agua y una cola hidrófoba (lipofílica) y no afín al agua. Debido a esta estructura, es favorable que las moléculas de surfactante se adsorban a superficies (aire-líquido) e interfaces (líquido-líquido) y por lo tanto disminuyan la energía libre interfacial. La energía libre interfacial es la cantidad mínima de trabajo requerida para crear una interfaz y está directamente relacionada con la tensión superficial o interfacial [46].

La tensión superficial o interfacial γ , es la cantidad de trabajo (W) necesaria para crear un área unitaria (ΔA) de una interfaz ($W = \gamma \Delta A$). Cuanto mayor es la disimilitud entre las dos fases, mayor es la tensión interfacial o superficial entre ellas.

Los tensoactivos se adsorben a las interfaces disponibles y disminuyen la energía libre interfacial al reducir la tensión superficial o interfacial entre las dos fases [46].

La figura 1.12 presenta fórmulas estructurales de surfactantes usados para producir microemulsiones inversas con sales inorgánicas en fase dispersa [47].

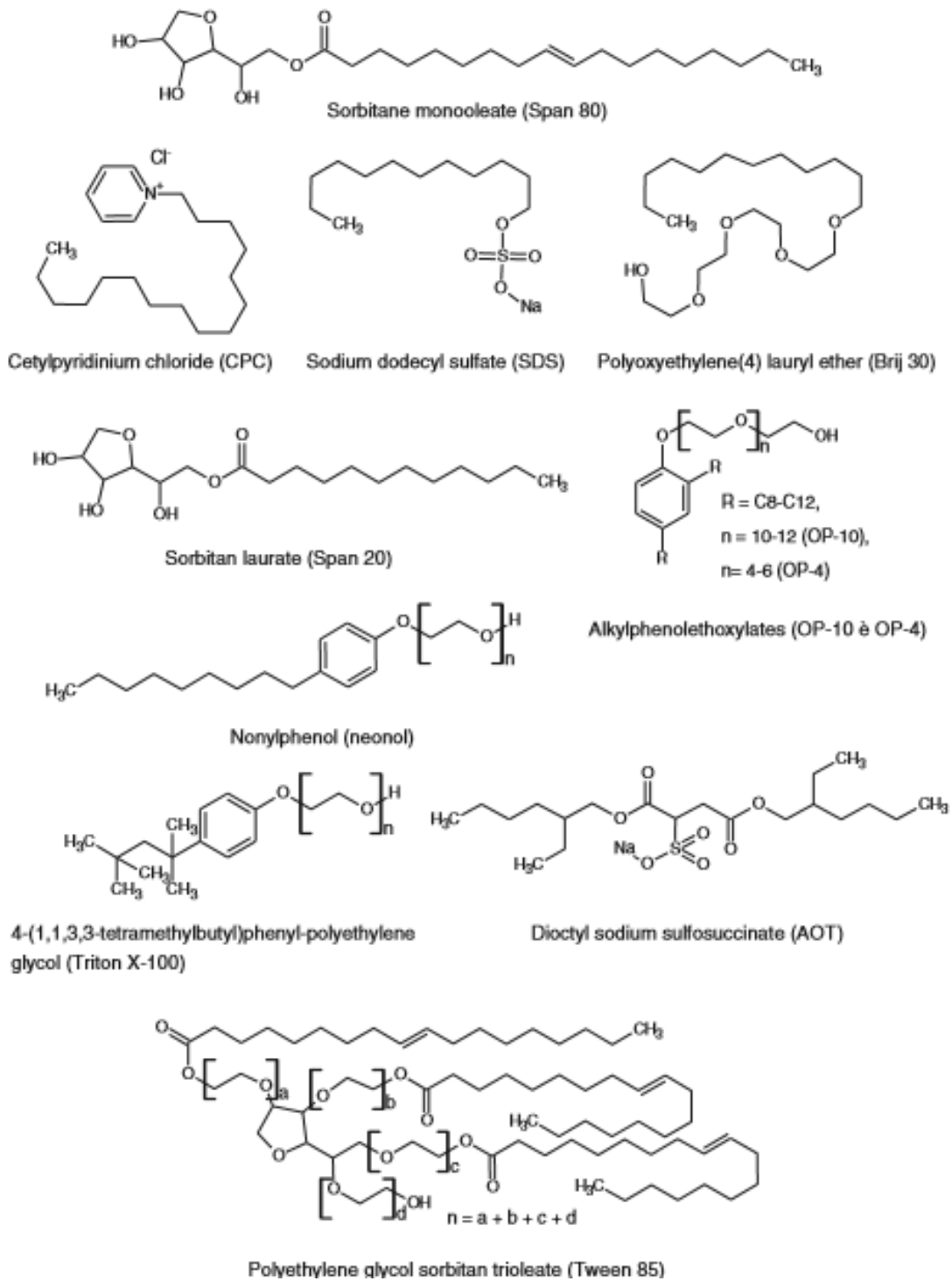


Figura 1.12. Formula estructural de surfactantes [47].

1.4.7 Efecto de la cantidad de agua en el tamaño de partícula.

En un sistema de microemulsión inversa, fases acuosas nanométricas son dispersadas en una fase oleosa continua ^[48]. El tamaño de las micelas y de las partículas pueden ser definidas precisamente por la relación molar de agua / surfactante (Rw). Investigaciones previas han reportado estudios del efecto de la cantidad de agua en el tamaño de partícula, tal caso lo describe Wongwailikhit and Horwongsakul ^[49] donde prepararon nanopartículas de Fe₂O₃ por el método de microemulsión inversa variando los componentes como se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 1.5. Composiciones de la microemulsión realizada por Wongwailikhit y Horwongsakul ^[49].

| Mezcla | Fracción peso | | |
|--------|------------------|--------------------------------|-----|
| | H ₂ O | C ₇ H ₁₆ | AOT |
| A | 15 | 75 | 10 |
| B | 35 | 50 | 15 |
| C | 45 | 35 | 20 |

Mostraron que el tamaño de partícula metálica aumenta, conforme se incrementa la cantidad de agua, caso similar lo reportaron Kockrick E. y col.^[50] en la preparación de hidróxidos de Cerio.

Para obtener sistemas de microemulsiones altamente dispersas, se debe limitar el crecimiento de las partículas de la fase dispersa, adicionando el precursor metálico cuidadosamente. Para regular el tamaño de gota en las microemulsiones es necesario tomar en cuenta el valor de Rw y la concentración del precursor en la fase acuosa.

1.4.8 Efecto de agentes reductores en el tamaño de partícula

Agentes reductores como peróxido de hidrógeno, glucosa, fósforo, monóxido de carbono, hidrógeno, ácido cítrico, tartrato de sodio y potasio, formaldehído, solución acuosa de metanol, clorhidrato de hidroxilamina, borohidruro de sodio, entre otros, participan en el proceso de óxido-reducción. La formación de nanopartículas (NPs) metálicas de tamaño uniforme es lograda, en muchos casos, por la combinación de una muy baja concentración de un soluto de un complejo o sal metálica como precursor, un agente reductor y un surfactante.

Para el caso del borohidruro de sodio (NaBH_4) el cual no presenta una capacidad quelante como lo tiene un citrato, puede aumentar ó disminuir el tamaño de partícula, por ejemplo si se disminuye la concentración de la solución precursora y se mantiene la concentración del reductor constante y en exceso, el tamaño de partícula aumenta; esto es debido a que muy rápidamente el agente reductor rodea al soluto en menor concentración, obteniendo núcleos o conglomerados más grandes que se ven favorecidos con un crecimiento cristalino apropiado. De manera semejante, cuando se cuadruplica la concentración de la solución manteniendo constante la concentración del reductor, se obtienen núcleos cristalinos, probablemente al inicio se obtienen muy pequeños, después tienden a aglomerarse y formar núcleos mayores similares a los obtenidos a muy bajas concentraciones de soluto precursor como lo reportado por A. Corzo Lucioni ^[51].

1.5 Estado del arte

Una de las áreas relevantes en el desarrollo científico y tecnológico actual está enfocada a la nanotecnología, ciencia aplicada y básica respectivamente, tiene su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos en los nanomateriales, constituyendo un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras, logrando el entendimiento de la relación entre las propiedades o fenómenos físicos y químicos y las dimensiones de los materiales. El tamaño de nanopartículas presenta cambios sorprendentes en las propiedades químicas y catalíticas del material, mejorando la actividad en varias aplicaciones catalíticas.

Zhang y col. (2007) Prepararon nanopartículas de Pt-Ru-Ni por el método de microemulsión inversa con agua/Triton X-100/propanol-2/ciclohexano. Los resultados de caracterización de materiales mostraron una estructura de aleación homogénea y un diámetro promedio de 2.6-0.3nm con una distribución de tamaño de partícula similar. Las nanopartículas de Pt-Ru-Ni mostraron un incremento en la actividad catalítica hacia la oxidación del metanol comparada con las nanopartículas bimetálicas Pt-Ru ^[52].

Wongwailikhit K. and Horwongsakul S. (2011) Prepararon nanopartículas de hierro usando la microemulsión W/O como reactor, usando n-heptano como fase oleosa, agua y AOT como surfactante bajo composiciones específicas, reportando que con una cantidad pequeña de agua el tamaño que obtuvieron de las nanopartículas es más pequeña que con una cantidad mayor de agua en la mezcla. El tamaño promedio obtenido de nanopartículas fue menor de 100 nm ^[49].

Gul Hur y col. (2014) Llevaron a cabo el hidroprocesamiento de residuo de vacío como reactante el cual presentaba 2.3 °API, utilizando catalizadores en dispersión coloidal, los materiales presentaban compuestos de WS₂ con estructura de nanoláminas, la actividad catalítica de los catalizadores M.L WS₂ (multilcapas) y S.L WS₂ (capas simples) se compararon con actividad la catalítica de los catalizadores comerciales de WS₂ bulk y MoS₂. La reacción fue llevada en un reactor batch a una temperatura de 400°C y una presión inicial de 70 bar. Un factor importante en la reacción de hidrocrqueo usando

catalizadores dispersos de WS_2 fue el tamaño de partícula del catalizador. El S.L WS_2 fue el que presentó la más pequeña cantidad en tamaño de partícula de las muestras de los catalizadores WS_2 y mostró la mejor actividad de hidrocrqueo en el residuo de vacío, presentando la más alta producción de productos de combustible líquido como nafta, además de ser el más activo para remover las impurezas de metal e incrementa los $^\circ API$ de 2.3 a 13.8.

Hashemi y col (2013) Llevaron a cabo el craqueo térmico de bitumen de Athabasca con un tiempo de residencia de 36 h y temperaturas entre 320 y 340 $^\circ C$ en presencia y ausencia de nanocatalizadores trimetálicos preparados in situ a una presión de 3.5 MPa. Los nanocatalizadores presentaban forma esférica con un diámetro entre 50 y 150 nm. Investigaron los efectos de las condiciones de reacción y la presencia de los nanocatalizadores en los productos sólidos y gaseosos de la reacción. Los resultados indicaron que la presencia de los nanocatalizadores promovió las reacciones de hidrogenación y en consecuencia una reducción en la formación de coque. La presencia de los nanocatalizadores en el medio poroso no solo mejoró la calidad del bitumen sino también la del líquido producido y la reducción en el contenido de coque ^[53].

Maity S. K y col (2003) Llevaron a cabo reacciones de hidrodesmetalización (HDM), hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) en siete catalizadores diferentes para observar el efecto de los metales activos y promotores en el hidroprocesamiento de crudo pesado Maya. Los catalizadores promovidos por cobalto muestran un mejor desempeño en HDM que los promovidos por níquel, además el molibdeno como metal activo es mejor para la HDM del crudo maya que el tungsteno. Con respecto a la hidrodesulfuración (HDS) muestran mayor actividad los catalizadores de NiMo que los promovidos por cobalto CoMo. Para la HDN también los catalizadores de NiMo mostraron mayor actividad ^[54].

Scott y col (2015) Reportaron la preparación de nanopartículas de sulfuros de NiMoS empleando el método de precipitación usando microemulsiones de agua en aceite, Los cuales fueron probados en la hidrodesulfuración del residuo de vacío (VGO), donde

nanopartículas de 3 a 5 nm de tamaño de cristal y 100 nm de tamaño de partícula produjeron el 50% HDS de conversión de residuo de vacío. Nanopartículas de NiO preparadas y comerciales fueron empleadas para la oxidación de asfáltenos resultando las especies de NiO catalíticamente menos activas que las comerciales ^[55].

Olivas y col (2008) Sintetizaron Me/MoS₂ (donde Me=Co, Ni y Fe) por el método de descomposición de tiosal e impregnación (IDT) y sulfuraron bajo una mezcla de H₂S/H₂ (20% V/V) a 400 °C por 4 horas. El desempeño catalítico se llevo a cabo en las reacciones de hidrotratamiento de furfurilamina (FA) y dibenzotiofeno (DBT) mostrando el Ni/MoS₂ la mayor actividad catalítica en el hidrotratamiento de FA y DBT ^[56].

La tabla 1.6 muestra varios trabajos con diferentes métodos de obtención de nanopartículas, observando tamaños promedio entre 15 a 100 nm con los diversos métodos y surfactantes. Se puede observar que las publicaciones sobre nanopartículas están más orientadas al método de obtención, sin embargo pocas publicaciones actualmente comienzan a tener aplicación.

Tabla 1.6. Diferentes métodos de preparación de nanopartículas y aplicación.

| Referencias | Métodos de preparación | Metales | Tamaños de partículas | Surfactante | Aplicación |
|--|------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------|----------------------------|
| Jiang y col (2008) ^[57] | Reflujado asistido | Ni-Fe | 15-20 nm | SDBS | Ninguna |
| Wongwailikhit y K. Horwongsakul S (2011) ^[49] | Microemulsión inversa | Fe ₂ O ₃ | 50 nm ó <100nm | AOT | Ninguna |
| Han y col. (2004) ^[58] | Microemulsión inversa | NiO | agregaciones y < a 100 nm | TritonX-100 | Ninguna |
| Scott C.E. y col. (2015) ^[55] | Microemulsión inversa | NiMoS | 100-400 nm | AOT | Hidrodesulfuración del VGO |

Capítulo 2 Parte Experimental

2.1. Síntesis de Nanocatalizadores

Las nanopartículas de Ni, NiMo, Mo, NiFe y Fe fueron preparadas por el método de micelas inversas modificado. La nomenclatura de los materiales obtenidos se muestra en la tabla 2.1, con sus respectivas relaciones molares teóricas.

Tabla 2.1. Nomenclatura de las muestras de nanopartículas en las ME's.

| Muestra | Relación molar teórica | | |
|-------------|------------------------|------|------|
| | Ni | Mo | Fe |
| Ni | 1 | 0 | 0 |
| NiMo 1:0.33 | 1 | 0.33 | 0 |
| NiMo 1:1 | 1 | 1 | 0 |
| NiMo 1:3 | 1 | 3 | 0 |
| Mo | 0 | 1 | 0 |
| NiFe 1:0.33 | 1 | 0 | 0.33 |
| NiFe 1:1 | 1 | 0 | 1 |
| NiFe 1:3 | 1 | 0 | 3 |
| Fe | 0 | 0 | 1 |

El procedimiento de síntesis consistió en mezclar dos soluciones (a y b) como se muestra en el esquema de la figura 2.1. Para las microemulsiones (ME's), la solución (a) presento una relación molar total (MT) de metales: $\text{Metal}_{\text{Total}}: \text{NaBH}_4: \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ de 1:1:0.5, en todos los casos se usaron 15 g de agua total como solvente. Para la preparación de la solución (b) se usó dodecilsulfonato de sodio (DBSS, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$) y 1-hexanol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$) que fueron disueltos en tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), la relación total en peso con respecto al surfactante: DBSS:1-hexanol:Tolueno fue de 1:0.5:7. La síntesis de la ME de Ni se inició preparando la solución (a) agitando por 10 min el nitrato de Níquel (II) hexahidratado (Sigma-Aldrich, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 10 g de agua, después se adiciono el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) para obtener una mejor dispersión metálica, agitándose la mezcla por 45 minutos, después, se adicionó mediante goteo lento el borohidruro de sodio (NaBH_4) disuelto en 5 g de H_2O , agitándose posteriormente la mezcla por 30 minutos. Las micelas inversas fueron formadas al adicionar por goteo la solución (a) con contenido acuoso-metálico a la solución (b) con contenido de fase oleosa, surfactante y cosurfactante, la mezcla fue agitada

vigorosamente durante 120 min, después de los primeros 30 min se incrementó la temperatura a 50 °C y se mantuvo así hasta terminar. La mezcla se dejó en reposo 48 horas, después se separó la fase oleosa (parte superior-color verde) la cual contiene las nanopartículas metálicas en las micelas.

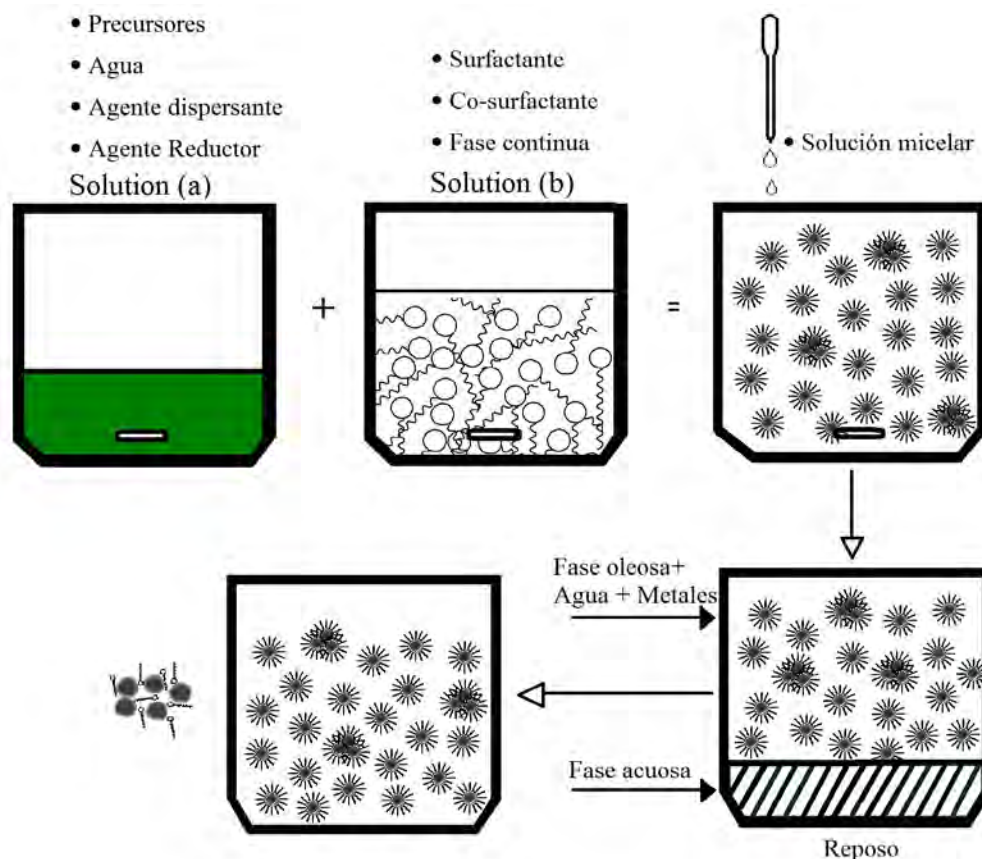


Figura 2.1. Esquema de síntesis para la preparación de las ME's.

Para el caso de la microemulsión (ME) NiMo 1:0.33, la solución (a) se inició agitando por 10 min el Molibdato de amonio tetrahidratado (Sigma-Aldrich, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 10 g de agua, después se adiciono el nitrato de Níquel (II) hexahidratado (Sigma-Aldrich, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), agitándose la mezcla por 10 min más. Después se siguió el procedimiento antes descrito. Terminado el reposo de NiMo 1:0.33 se recuperó la fase oleosa con micelas presentando un color verde como se muestra en la figura 2.2.

Para el resto de las Microemulsiones se siguió el mismo procedimiento solo variando el tiempo de agitación para uno o dos metales como se mencionó anteriormente. Los colores de la fase oleosa fueron de color café oscuro para NiMo 1:3 y amarillo ocre para NiMo 1:1 y café claro para Mo (ver figura 2.2). Para las microemulsiones con contenido NiFe 1:0.33 y NiFe 1:1 el color verde palta de las fases micelares fue observada, en cambio con el aumento de Fe, la fase micelar presento para NiFe 1:3 y Fe un color marron (ver figura 2.3). En todos los procesos experimentales de síntesis se aplicó agitación magnética.

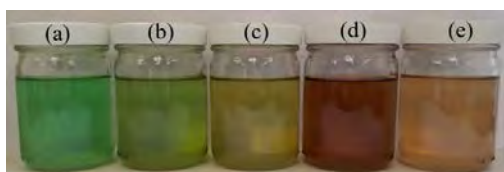


Figura 2.2. ME's (a) Ni, (b) NiMo 1:0.33, (c) NiMo 1:1, (d) NiMo 1:3 (e) Mo.

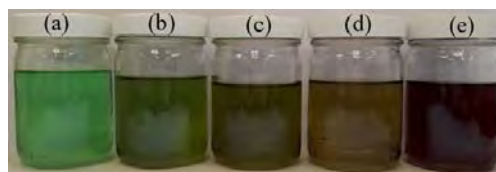


Figura 2.3. ME's (a) Ni, (b) NiFe 1:0.33, (c) NiFe 1:1, (d) NiFe 1:3 (e) Fe.

2.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis de los nanocatalizadores fueron:

- Agua ultrapura (15 MΩcm-1)
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado:
 Fórmula: $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$
 Peso molecular: 1235.86 g/gmol
 Pureza: 81-83% base MoO_3
 Marca: Sigma Aldrich
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado:
 Fórmula: $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$
 Peso molecular: 290.79 g/gmol Pureza: 98.5%
 Marca: Sigma Aldrich
- Nitrato de Hierro (III) nonahidratado
 Formula $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
 Peso Molecular: 404 g/gmol Pureza: 98%
 Marca: Sigma Aldrich

- **Ácido cítrico**
Fórmula: $C_6H_8O_7$
Peso molecular: 192.1 g/gmol Pureza: > 99 %
Marca: Fermont
- **Borohidruro de sodio**
Fórmula: $NaBH_4$
Peso molecular: 37.83
Pureza: > 98 %
Marca: Sigma Aldrich
- **Dodecilbencensulfonato de sodio**
Fórmula: $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3Na$
Peso molecular: 342.4 g/gmol
Pureza: 98%
Marca: Sigma Aldrich
- **1-Hexanol**
Fórmula: $C_6H_{14}O$
Peso molecular: 102,162
Pureza: 98%
Marca: Sigma Aldrich
- **Tolueno**
Fórmula: $C_6H_5CH_3$
Peso molecular: 92.14
Pureza: > 99.5 %
Marca: Meyer

2.1.1.1 Ácido cítrico

El ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3- propanotricarboxílico), es considerado un ácido carboxílico versátil y ampliamente utilizado en el campo de la alimentación, de los productos farmacéuticos y cosméticos, entre otros. Físicamente es un polvo cristalino

blanco que puede presentarse de manera anhidra o como monohidrato, considerado un triácido carboxílico, su estructura química se presente en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Estructura química del ácido cítrico.

El ácido cítrico posee la propiedad de quelar metales; un agente quelante contiene sustituyentes localizados para formar uno o más anillos quelantes por donación de un electrón al ion metálico. Se forma así un compuesto de coordinación donde la molécula está formada por un átomo central, generalmente el ion metálico conocido como aceptor, ligando al agente quelante. El complejo resultante permanece insoluble e inocuo en las condiciones del proceso.

Wei y col. (2011), prepararon un catalizador de NiW para hidrotratamiento agregando ácido cítrico para mejorar la dispersión del metal y reducir la interacción metal-soporte. Los resultados de caracterización mostraron que el ácido cítrico interactuó con la fase activa del catalizador mejorando la dispersión del metal y mostró un mayor desempeño en hidrotratamiento que los catalizadores no modificados con ácido cítrico. Los catalizadores con 5% de ácido cítrico mostraron las conversiones más altas de HDS y HDN, alcanzando 96% y 63% ^[59].

2.1.1.2 Borohidruro de sodio

El borohidruro sódico (NaBH_4) es un agente reductor potente útil en una variedad de aplicaciones, incluyendo la producción de ditionito para el blanqueo de la pasta y la recuperación de metales pesados de corrientes de desechos ^[60].

El borohidruro de sodio seco (conocido como *SBH*) se produce típicamente como un polvo que tiene tamaños de partícula entre aproximadamente 30 y 100 micras y se usa en

muchas aplicaciones como un polvo. Para promover el flujo libre de polvo de SBH, se adiciona polvo de SBH con un agente antiaglutinante. El agente antiaglutinante ha sido ampliamente utilizado en productos a base de carbonato de magnesio. Cuando se hacen soluciones acuosas o no acuosas SBH con formulaciones que contienen carbonato de magnesio, a menudo hay un problema con la turbidez, presumiblemente debido a la incapacidad del carbonato de magnesio para disolverse ^[60].

El borohidruro de sodio no tiene la habilidad por sí mismo de reducir esteres, ácidos carboxílicos, nitrilos y amidas. Existen diferentes rutas para producir nanopartículas, una de ellas es por medio de la reducción de una sal metálica con un agente reductor, en presencia de un estabilizante. Cuando se efectúa la reducción, los aniones del borohidruro se adsorben en las nanopartículas del metal y las fuerzas de repulsión de los aniones del NaBH_4 previenen la agregación de partículas. Sin embargo esta estabilidad puede ser interrumpida por la adición de un electrolito y es por ello que es importante un agente estabilizante para prevenir la aglomeración ^[38].

2.1.1.3 Tolueno

El tolueno es un líquido incoloro con un característico olor aromático. Es menos denso que el agua, inmisible en ella y sus vapores son más densos que el aire. Tiene un punto de ebullición de 111°C , su punto de fusión es de -95°C y su densidad es de 0.87 g/l ^[61].

El tolueno es utilizado en combustibles para automóviles y aviones; como disolvente de pinturas, barnices, hules, gomas, etil celulosa, poliestireno, polialcohol vinílico, ceras, aceites y resinas, reemplazando al benceno. También se utiliza como materia prima en la elaboración de una gran variedad de productos como benceno, ácido benzoico, fenol, benzaldehido, explosivos, colorantes, productos farmacéuticos (por ejemplo, aspirina), adhesivos, detergentes, monómeros para fibras sintéticas, sacarinas, saborizantes y perfumes ^[61].

2.1.1.4 Dodecilsulfonato de sodio (DBSS)

La razón de la selección del surfactante dodecilsulfonato de sodio fue por ser ecológico (biodegradable), su bajo costo, la semejanza que presenta la estructura molecular con el tolueno y la facilidad de adquisición.

El DBSS es un surfactante aniónico, que en solución acuosa se disocia en un anión anfífilo y un catión metálico, en este caso el anión anfífilo es el dodecil bencen sulfonato y el catión metálico es el sodio.

2.2 Técnicas de caracterización de catalizadores

Para obtener información de las nanopartículas metálicas presentes en la microemulsión inversa. La concentración de metales en las microemulsiones se caracterizó por Absorción atómica (AA), para la caracterización química se empleó espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), El tamaño y forma se determinó por dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS), microscopía electrónica de transmisión y de barrido/ campo oscuro anular de gran ángulo (STEM/HAADF) y microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución (TEM/HRTEM).

2.2.1 Absorción atómica

La absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos químicos, por lo que sus campos de aplicación son variados. Este método se puede aplicar para la determinación de ciertos metales tales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, oro, plomo, níquel, entre otros. Se emplea en análisis de agua, de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, alimenticia, petroquímica, etcétera ^[62].

El método de absorción atómica consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo utilizados diferentes procedimientos para llegar al estado fundamental del átomo, lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados. Una de las técnicas de este tipo más utilizadas es la absorción atómica con flama, la cual nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno [62].

Para la determinación de concentración de metales se usó un espectrofotómetro de absorción atómica Aanalyst 300 - Perkin Elmer, la muestra a tratar en el análisis, se obtuvo directamente en la microemulsión con contenido de nanopartículas metálicas.

2.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas más utilizadas cuando se requiere la caracterización de catalizadores, esta proporciona información sobre qué tipos de átomos están presentes en la superficie, la concentración y el estado de oxidación [63].

La XPS es sensible a la superficie y a los niveles electrónicos de valencia de los átomos presentes en la superficie y que es realizada mediante la baja penetración del material por rayos X suaves (entre 200 a 2000 eV). Esta técnica se basa en que los fotones pueden inducir la emisión de electrones de un sólido siempre y cuando la energía de los fotones sea mayor que la función de trabajo, que se define como la energía para remover un electrón del nivel de energía ocupado más alto hacia el nivel de vacío, que es el electrón en reposo con cero energía cinética y libre de interacciones con otros átomos y moléculas (es decir, cero energía potencial). Los rayos X se obtienen de las emisiones $K\alpha$ de ánodos de aluminio ($h\nu=1486.6$ eV) o de magnesio ($h\nu=1253.6$ eV) [63].

Para obtener información sobre la naturaleza química de las especies metálicas presentes en la microemulsión, una pequeña muestra de la microemulsión se mezcló con

metanol y se centrifugo a 6000 rpm, el sobrenadante de tolueno se recuperó, el precipitando de los metales y otras especies se les adiciono nuevamente metanol y se centrifugo, recuperando el precipitado y secando a 80 °C, analizándose posteriormente por Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con un analizador XPS marca SPECS, con un ánodo de aluminio ($h\nu= 1486.71$ eV) como fuente de ray-X, la muestra fue tratada por 3 horas con una presión de vacío de 1×10^{-9} torr.

2.2.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

DLS se utiliza para determinar el radio hidrodinámico de las emulsiones a diferentes tiempos para así monitorear el cambio en la distribución de tamaños de partículas dispersas. La dispersión dinámica de luz (DLS) mide el movimiento browniano y lo relaciona con el tamaño de las partículas. Esto lo hace iluminando las partículas con un láser y analizando las fluctuaciones de intensidad en la luz dispersada.

La Figura 2.5 muestra las ondas propagadas de la luz dispersada por las partículas [64]. En la práctica las partículas suspendidas en un líquido nunca están estacionarias. Las partículas se mueven constantemente debido al movimiento browniano. El movimiento browniano es el movimiento aleatorio de algunas partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido. Una característica importante del movimiento browniano para DLS es que las partículas pequeñas se mueven rápidamente y las partículas grandes se mueven más lentamente. La relación entre el tamaño de una partícula y su velocidad debido al movimiento browniano se define en la ecuación de Stokes-Einstein. A medida que las partículas se mueven alrededor, la adición de fase constructiva y destructiva de la luz dispersa hará que las áreas brillantes y oscuras crezcan y disminuyan en intensidad (es decir, la intensidad en cualquier punto particular parece fluctuar de fase son mutuamente destructivas y se cancelan mutuamente) [64].

En este trabajo las mediciones se realizaron en un equipo zeta sizer nano s/ dynamic light scattering/ malvern instruments, el tamaño promedio de las nanoparticulas fue

determinado empleando una muestra de 1.5 ml de la microemulsión directamente en la celda del equipo.

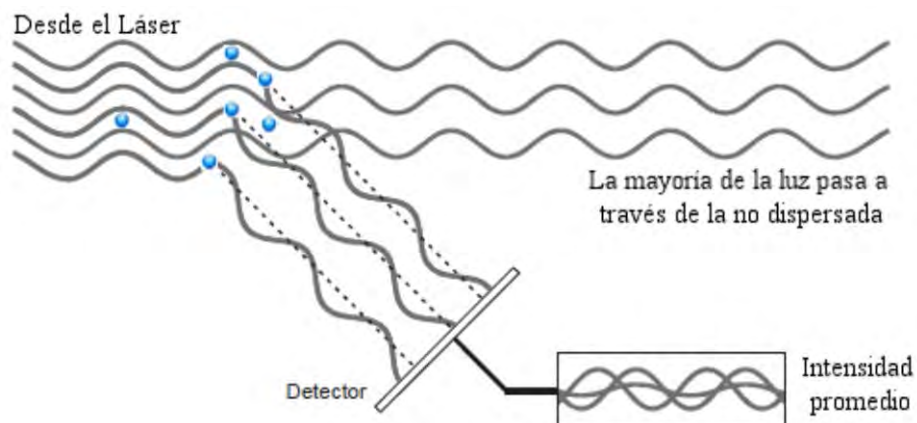


Figura 2.5 Luz dispersada sobre el detector ^[64].

2.2.4 Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)

La dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS, por sus siglas en inglés de Small Angle X-ray Scattering) es un método analítico para determinar la estructura de partículas en términos de formas o tamaños promedio. Los materiales pueden ser sólidos, líquidos y contener dominios sólidos, líquidos o gaseosos.

El SAXS fue usado para obtener información sobre tamaño y morfología de las partículas presentes en la microemulsión inversa, esta técnica es válida para caracterizar sistemas con altos contenidos de surfactante. Los resultados que se pueden obtener son los perfiles de dispersión de Rayos -X, radio de giro (RG), radios de esferas homogéneas (R_{Esfera}), funciones de distribución de distancias pares (PDDF) "pair -distance distribution functions" y distribución de tamaños promedio de esferas.

Los datos obtenidos en el SAXS son evaluados usando la aproximación de Guinier como se muestra en la ecuación 2.1, donde se observa el radio de giro (RG) el cual se obtiene de la parte más interna de las curvas de dispersión ^[65].

$$I(q) = \overline{q^2} V^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right) \quad (2.1)$$

Donde q es el vector de dispersión, V volumen dispersado y R_G radio de giro.

Cuando se asumen partículas esféricas, el radio de las partículas esféricas o micelas (r_{Esfera}) se representan con la Ecuación 2.2.

$$r_{\text{Esfera}} = \sqrt{\frac{5}{3}} R_G \quad (2.2)$$

Para partículas pequeñas consideramos que tienen densidad electrónica uniforme se debe considerar que el dispersante está inmerso en otro, por lo cual la densidad electrónica que nos dará la curva de dispersión es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no existiese diferencia entre las densidades, no tendríamos dispersión. A esta densidad electrónica efectiva se la suele llamar “contraste” [66].

La información sobre la forma de las partículas se obtiene usando métodos de transformación de Fourier, los cuales proporcionan resultados de curvas llamadas funciones de distribución de distancias pares (PDDFs) "pair-distance distribution functions". Esta transformación se representa en la ecuación 2.3 y puede llevarse a cabo a través de un software especializado como el que se usó en el caso de nuestra determinación GIFT®.

$$P(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q)(qr) \sin(qr) dq \quad (2.3)$$

Se ha reportado que la PDDF para partículas esféricas presenta un pico formado simétricamente (Kockrick y col 2008), mientras que la PDDF es asimétrica para partículas cilíndricas y laminares. En el caso de las nanopartículas Nucleo- coraza (Core Shell), la PDDF varía de acuerdo al contraste de valores de densidades electrónicas [65].

El equipo usado fue un SAXSess mc² Anton Parr, se empleó una radiación de Cu-K α ($\lambda=0.1542$ nm), las muestras fueron adicionadas a un capilar de cuarzo sellado con 2 mm de diámetro a 25°C.

2.2.5 Potencial Zeta

El potencial zeta se calcula determinando la movilidad electroforética y luego aplicando la ecuación de Henry. La movilidad electroforética se obtiene realizando un experimento de electroforesis en la muestra y midiendo la velocidad de las partículas usando la Velocimetría de Láser Doppler (LDV) ^[64].

El desarrollo de una carga neta en la superficie de la partícula afecta la distribución de iones en la región interfacial circundante, dando como resultado una concentración aumentada de contraiones (iones de carga opuesta a la de la partícula) cerca de la superficie.

La Figura 2.6, muestra un modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Veamos primero el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contra-ion) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de

concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides [64].

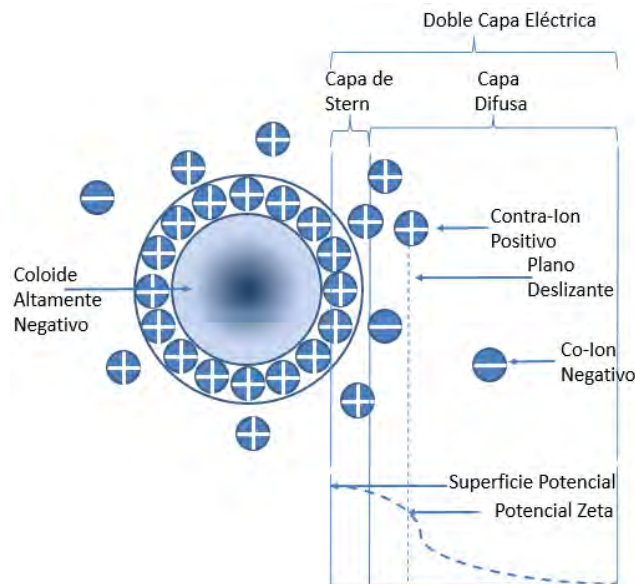


Figura 2.6 Potencial Zeta.

2.2.6 Microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM)

En la Microscopía electrónica de barrido y transmisión (*STEM*, por sus siglas en inglés de Scanning Transmission Electron Microscopy), permite proporcionar información morfológica de los materiales. Un haz de electrones convergentes (forma de cono) llega a la muestra y mediante un sistema de bobinas, el haz de electrones se mueve barriendo la región de interés. Los electrones dispersados pueden ser detectados por diferentes detectores colocados después de la muestra. En el microscopio electrónico de barrido transmisión (STEM) las imágenes se forman con los electrones transmitidos, los electrones no dispersados y los dispersados mostrando campo claro (BF) y campo oscuro (DF) respectivamente ^[67].

En la Figura 2.7 se muestran las señales (tales como fotones, electrones, rayos X característicos, electrones con pérdida de energía, etc.) que pueden ser detectadas ^[67].

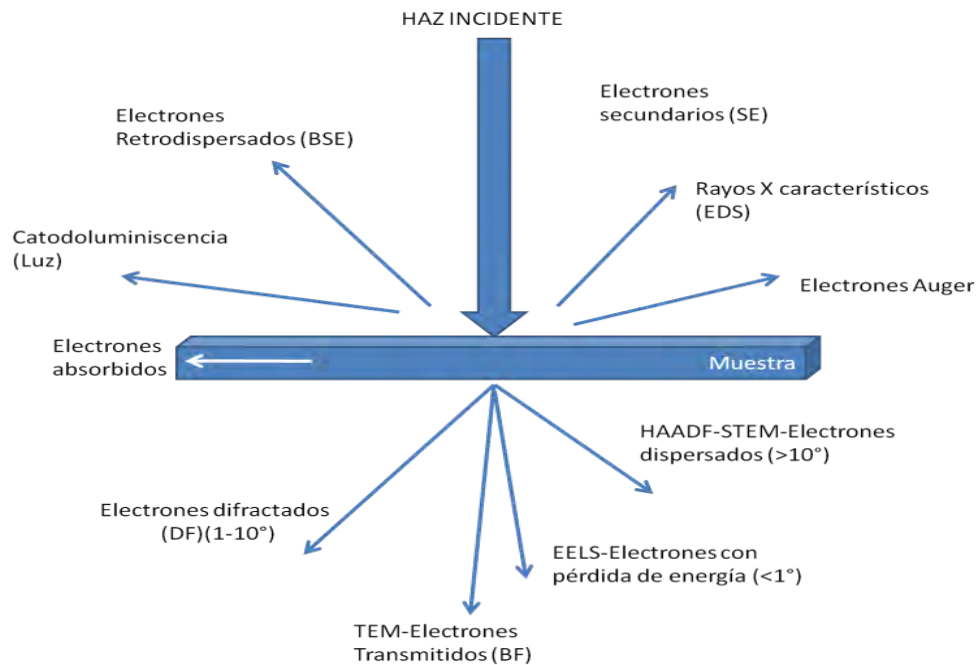


Figura 2.7 Señales que se desprenden en la interacción electrón materia.

Las imágenes de STEM fueron obtenidas en un equipo JEOL modelo JEM-2200FS y un equipo JEOL modelo JSM-7600F operado a 30 keV en modo TED.

La preparación de las muestras para microscopía, una pequeña muestra de la microemulsión se centrifugo y el precipitado se lavó con tolueno, retirando el solvente, después un segundo lavado se realizó con metanol-cloroformo y por último se depositó en una rejilla de cobre, seguido de un secado a condición ambiente.

2.2.7 Campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF-Contraste Z)

El campo oscuro anular de gran ángulo (*HAADF*, por sus siglas en inglés de High Angle Annular Dark Field) es una herramienta valiosa para el estudio de homogeneidades químicas en materiales que contienen elementos de números atómicos diferentes al carbono, permite diferenciar entre elementos pesados y ligeros. A diferencia de los detectores BF y DF (Dark Field), el detector HAADF tiene forma de anillo y por lo tanto capta electrones dispersos en ángulos más altos.

La relación entre las fases de los haces incidentes y dispersos es característica de la "dispersión coherente" del electrón que produce difracción. La onda dispersa se compone de ondas componentes, llamadas "ondas", que son producidas por los diferentes átomos de la muestra. Las interferencias constructivas o destructivas se producen en diferentes ángulos alrededor de la muestra en difracción debido a las diferencias de fase en las ondas. La onda dispersa total tiene máximos y mínimos debido a las interferencias, que depende de las distancias entre los átomos y los ángulos hechos por los átomos en el material ^[68].

2.2.8 Espectroscopía dispersiva de energía (EDS)

Espectroscopía dispersiva de energía (EDS, por sus siglas en inglés X-ray Energy Dispersion Spectroscopy) es una técnica analítica para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. EDS hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida sobre la que ha incidido un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado.

El análisis cualitativo involucra la identificación de las líneas en el espectro. El análisis cuantitativo o la determinación de concentraciones de los elementos presentes, implica la medición de la intensidad de la línea para cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en los estándares de calibración de composición conocida.

La emisión de rayos X es un fenómeno producido por la excitación de las capas internas de los átomos con electrones incidentes. Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por colisiones con los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X. Estas energías o longitudes de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar una identificación de elementos mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X ^[67].

En el análisis de los rayos X característicos que emite una muestra es necesario medir de manera precisa las longitudes de onda, para esto el detector de rayos X se coloca antes del sistema dispersivo a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible, de esta manera la señal de rayos X es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente ^[67].

Los elementos de Ni, Mo, y Fe fueron detectados en cada muestra sobre la imagen STEM y TEM mediante la técnica de EDX dentro de un tamaño de 50 nm de diámetro.

2.2.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que proporciona información sobre la estructura, morfología, composición química estados de oxidación, cristalinidad, entre otras propiedades, desde niveles de micras hasta niveles de sub-Angstrom, se puede observar imágenes hasta 0.2 nm. Esa gran versatilidad proviene de la interacción de los electrones con la materia. Las señales pueden ser detectadas por medio de dispositivos adecuados (detectores) proporcionando diversos parámetros físicos y fisicoquímicos acerca del material observado.

La microscopía electrónica de transmisión es utilizada para producir imágenes de la muestra por medio de la iluminación de ésta por electrones con un alto vacío y detectando los electrones que son transmitidos a través de la muestra.

Opera con el mismo principio que un microscopio óptico pero usa electrones en lugar de luz. En la parte alta un filamento emite electrones que viajan a través de la columna del microscopio sometida a vacío. Mediante el uso de lentes electromagnéticas los electrones se enfocan en un haz muy fino que se hacen incidir sobre el espécimen en estudio. Los electrones no dispersados pasan a través del material y llegan a una pantalla fluorescente donde, dependiendo de la densidad del material, se forma una imagen de sombras de diferente intensidad ^[69]. Los voltajes más comúnmente usados se encuentran en el rango de 100 a 300 mil Volts (kV). Las imágenes TEM se obtuvieron usando un TEM–FEI Modelo Titan 80-300 operado a 300 kV.

2.2.10 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La técnica HRTEM permite observar de manera directa planos atómicos, columnas de átomos, defectos de cristales a nivel atómico e identificar la fase cristalina y la orientación que presenta el cristal en la dirección que se está observando.

Una imagen de HRTEM es una interferencia de ondas, cuyo foco puede variar de acuerdo al contraste, lo cual la vuelve compleja al intentar identificar una columna de átomos, debido a esto es importante que la muestra sea delgada (de preferencia debajo de los 10 nm), estable (no se destruya) y esté seca. La diferencia entre el contraste de la imagen con el cambio del foco están relacionadas con a la dependencia de la función de la transferencia de la lente en un foco determinado ^[70]. Las imágenes HRTEM se obtuvieron usando un TEM–FEI Modelo Titan 80-300 operado a 300 kV.

2.3 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch con capacidad de 100 ml (ver figura 2.8). La carga fue de 65 g de crudo pesado tipo Aguacate del pozo 72 (AG72) y el gel obtenido de la microemulsión (0.3 g de metal). El reactor fue purgado dos ocasiones con nitrógeno para remover el aire y presurizado a $100 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ con hidrógeno seguido por un calentamiento a 372°C con una rampa de temperatura de 24°C por hora. Cuando la temperatura y la presión se mantuvieron estables se inició con la agitación de 1000 rpm y comenzó en este momento la reacción. El tiempo de reacción a condiciones dadas se mantuvo por 1 hora, después se inició con el descenso de temperatura hasta llegar a temperatura ambiente, la muestra de gas fue tomada después del enfriamiento para ser analizada en cromatografía y determinar los gases de refinería. Los catalizadores probados en reacción fueron Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiMo 1:3, Mo, NiFe 1:0.33, NiFe 1:1, NiFe 1:3 y Fe. La evaluación catalítica fue realizada en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (CIPS) del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) y en las instalaciones de plantas piloto en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

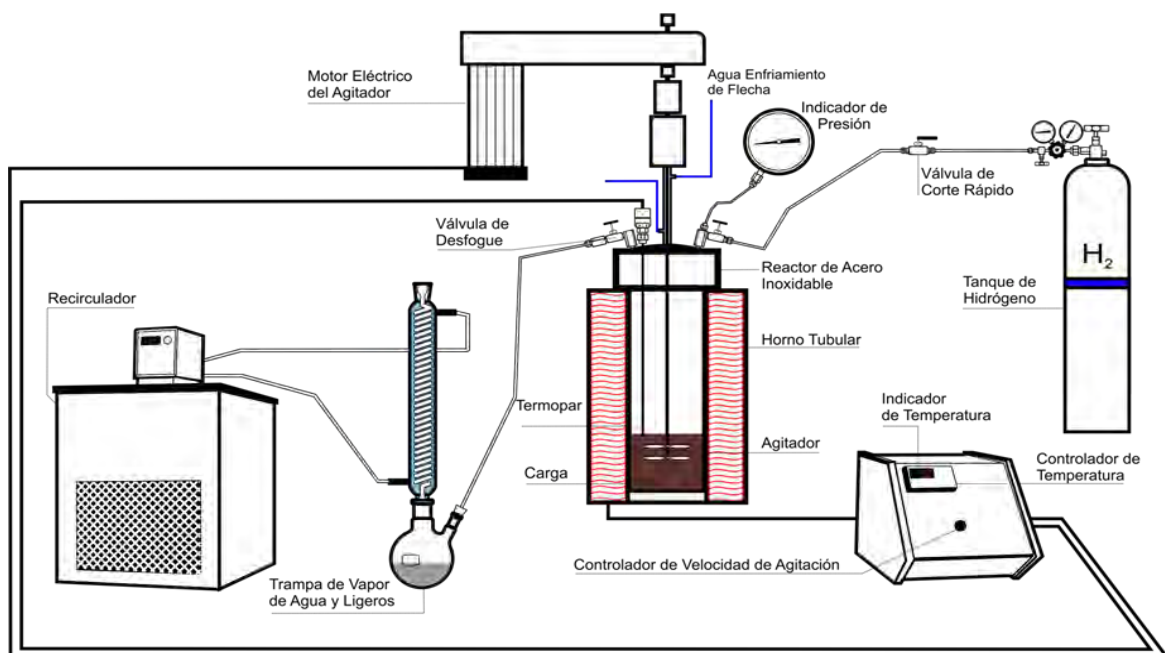


Figura 2.8. Diagrama del sistema de reacción.

2.4. Técnicas de caracterización de los productos de reacción

Las técnicas de caracterización aplicadas a las muestras de crudo, nos permiten conocer las propiedades físicas y químicas antes y después de reacción. El principal propósito de la caracterización es obtener bases científicas para establecer si existe una mejora en el crudo reaccionado en sus propiedades con respecto al material de partida.

En la tabla 2.2 se muestran las técnicas de caracterización y el objetivo de cada una de las muestras de crudo reaccionado y sin reaccionar.

Tabla 2.2. Técnicas de caracterización aplicadas a las muestras de crudo reaccionado y sin reaccionar.

| Técnicas de caracterización | Objetivo de la técnica |
|-----------------------------|--|
| °API | Precisa cuán pesado o liviano es el petróleo |
| Viscosidad | Determina el grado de fluidez del petróleo |
| SARA | Determina la cantidad de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. |
| N y S | Determina la cantidad de nitrógeno y azufre |
| Gases de refinería | Se identifican gases generados en la reacción como CH ₄ y H ₂ S |
| SIMDIS | Determina la selectividad gasolina, destilados intermedios, gasóleo pesado y residuos. |

2.4.1 Gravedad API

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

modelo SVM 300-marca Anton Paar, bajo la ASTM D7042-04^[71] descrita en el apartado del anexo A.

De acuerdo al valor de °API el crudo se clasifica como ligero si su valor es mayor a 31.1, como mediano si está entre 22.3 y 31.1, pesado si su valor se encuentra entre 10 y 22.3 y extrapesado si es menor a 10.

2.4.2 Viscosidad

Los análisis reológicos se llevaron a cabo en un reómetro modelo Haake Mars marca Thermo Scientific, con una geometría de discos paralelos, se efectuaron 100 mediciones por muestra a temperatura ambiente con velocidades de corte entre 0 y 200 s⁻¹.

Un reómetro mide la viscosidad a diferentes velocidades de cizalla. Al graficar la viscosidad (cP) contra las diferentes velocidades de corte se genera un reograma, proporcionando información de un fluido no newtoniano a diferencia de un fluido newtoniano, que se comporta como un líquido.

Las cuatro clases de fluidos no newtonianos dependen de cómo la viscosidad del fluido (una medida de la capacidad de un fluido para resistir el flujo) varía en respuesta a la duración y la magnitud de la velocidad de corte aplicada. La viscosidad de:

Los fluidos tixotrópicos se reducen con el tiempo en condiciones de esfuerzo cortante. Por ejemplo, la miel en estado sólido se vuelve líquida después de la agitación constante.

Los fluidos reopéticos se incrementan con el tiempo en condiciones de esfuerzo cortante. Por ejemplo, la crema se espesa después de la agitación constante.

Los fluidos pseudoplásticos se reduce con el incremento de la velocidad de corte; estos fluidos exhiben un comportamiento de tipo de fluidificación por esfuerzo cortante. Por ejemplo, el ketchup sale en forma de corro a alta velocidad a través del agujero del pico de una botella pero se mantiene estable cuando se sirve como porción en un plato.

Los fluidos dilatantes se incrementa con el incremento de la velocidad de corte; estos fluidos exhiben un comportamiento de tipo de espesamiento por esfuerzo cortante.

2.4.3 Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA)

La muestra de crudo de partida y las muestras de crudo reaccionado con contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos en un principio se les separó la fracción pesada (asfaltenos) insolubles en n-heptano y en petrolenos solubles en n-heptano. Los petrolenos fueron después adsorbidos en alumina F20 previamente calcinada a 400 °C por 16 h y posteriormente se separaron en las fracciones de saturados, aromáticos y resinas por medio de la elución con solventes en una columna de vidrio cromatográfica. El método utilizado para el análisis SARA fue ASTM D4124-97-Método B ^[72] (Método de ensayo estándar para la separación de asfalto en cuatro fracciones) descrito en anexo B.

2.4.4 Análisis Elemental: Nitrógeno y Azufre (N y S)

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Las muestras fueron analizadas en un analizador elemental 2400 marca Perkin-Elmer.

2.4.5 Análisis de gases de refinería

Durante la reacción del crudo se generan gases los cuales son importantes cualificar para observar si se produjeron productos que representen algunas reacciones de hidroprocesamiento como es la de hidrodesulfuración dando como producto el H₂S. Una muestra de gas de reacción inyectada al cromatografo de gases de refinería proporciona

información de los diferentes gases que pueda contener la muestra tal como: Hidrógeno, C₅=/ C₆+, propano, acetileno, propileno, H₂S, i-butano, propadieno, n-butano, 1-buteno, i-butileno, t-2-buteno, c-2-buteno, 1,3 butadieno, I-Pentano, n-Pentano, Carbodioxido, Ethileno, Etano, Oxígeno, Nitrógeno, Metano y Monoxido de Carbono. Para este análisis se utilizó un cromatografo Agilent 7890 A, inyectando una pequeña muestra de gas.

2.4.6 Destilación simulada (SIMDIS)

Los datos de puntos de ebullición es un parámetro clave en la caracterización de las corrientes del petróleo. SIMDIS determina la distribución del punto de ebullición y los intervalos de punto de corte de los aceites crudos y residuos mediante la utilización de cromatografía de gases de alta temperatura. Los resultados obtenidos se utilizan para obtener información sobre la selectividad de los cortes de nafta (TIE- 221 °C), destilados medios (221-343°), pesados (343°C-538°C) y residuo (538°C +), los cortes antes mencionados se han reportando previamente por Sánchez y col (2005) ^[73]. Este método se utiliza para determinar la distribución del punto de ebullición a una temperatura hasta 720 ° C, esta temperatura corresponde a la elución de n-C100 (ASTM D7169, 2005) ^[74].

Antes de iniciar los análisis se debe analizar el estándar de calibración C₅-C₁₂₀, ajustando los picos cromatograficos. Las muestras se prepararon mezclando 0.2 g de crudo en 5 g de disulfuro de carbono en un vial del cual se toma una muestra de de 2 ml para colocar en el vial que se coloca en el carrito de muestreo del equipo. Esta técnica fue efectuada con base al método ASTM D7169 ^[74] descrito en el Anexo C, en un cromatógrafo Agilent Technologies 7890 A GC System.

Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1 Determinación de las propiedades de los nanocatalizadores

Los resultados de concentración metálica que contienen las microemulsiones, la morfología de las partículas y su estructura, así como el ambiente químico donde se encuentran fueron obtenidos por medio de las siguientes técnicas de caracterización:

3.1.1 Determinación de la concentración de metales

La determinación de la concentración del níquel, molibdeno y hierro para la serie de los materiales sintetizados presentaron relaciones molares experimentales con base al níquel como se muestra en la tabla 3.1, donde se observa la baja concentración de molibdeno para la serie de NiMo, esto debido a la formación de agregados de partículas, al alto peso molecular y difícil reducción del molibdeno, ocasionando que las fuerzas de Vander Waals presentes entre las cadenas anfífilicas del surfactantes y la fase continua sean insuficientes y sean vencidas por la fuerza de gravedad ejercida sobre las partículas, además, es probable que las partículas metálicas que se encuentran en el interior de las micelas tienen como límite de crecimiento, el tamaño de la gota formada, en donde las fuerzas de repulsión entre las partículas pueden presentarse débiles ocasionando la aglomeración y floculación. Para la serie de NiFe se presenta prácticamente todo el metal en forma de nanopartículas en la fase micelar, debido que son metales fácil de reducir y menos pesados.

Tabla 3.1. Datos experimentales determinados por absorción atómica.

| Muestra | Relación Molar experimental | | |
|-------------|-----------------------------|------|------|
| | Ni | Mo | Fe |
| NiMo 1:0.33 | 1 | 0.12 | 0 |
| NiMo 1:1 | 1 | 0.31 | 0 |
| NiMo 1:3 | 1 | 1.42 | 0 |
| NiFe 1:0.33 | 1 | 0 | 0.31 |
| NiFe 1:1 | 1 | 0 | 0.98 |
| NiFe 1:3 | 1 | 0 | 2.78 |

3.1.2 Determinación de la composición química superficial

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial versátil que puede ser usada para evaluar la composición química y determinar estados químicos. Los espectros XPS de los estados químicos de los metales de transición de Ni, Fe y Mo, de los materiales obtenidos de las microemulsiones se describen a continuación. La figura 3.1, muestra el espectro correspondiente al material de Ni, se identificó un pico a 858.1 eV el cual corresponde a Ni⁽⁰⁾ y una línea satelital de fotoelectrones 2p_{3/2}, sat, quien esta asociada con el compuesto químico de Ni ^[75]. Además se observaron las especies de Ni^(II) (2p_{3/2} sat), Ni⁽⁰⁾ (2p_{1/2} sat) y Ni^(II) (2p_{1/2} sat) en 861.7 eV, 874.9 eV y 881.8 eV asociados a los compuestos Ni(OH)₂ ^[76], Ni ^[77] y NiO ^[78] respectivamente.

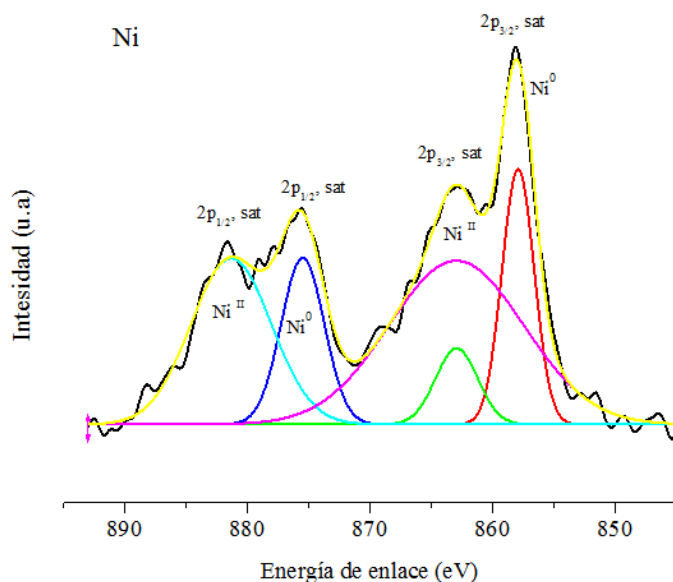


Figura 3.1. Espectro XPS de Ni en la muestra de Ni.

En la figura 3.2, se puede observar el espectro del material Fe, donde es posible encontrar especies de Fe^(II) (2p_{3/2}) y Fe^(III) (2p_{1/2}) en 713.6 eV y 726.1 eV asociados a los compuestos químicos FeS ^[79] y Fe₂O₃ ^[80] respectivamente.

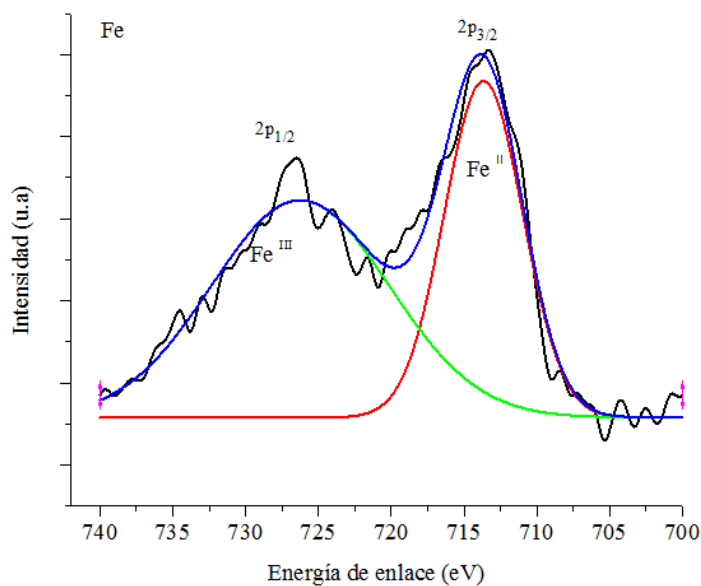


Figura 3.2. Espectro XPS de Fe en la muestra de Fe.

Para el sistema de Mo, fue encontrada la especie de Mo^(VI) (3d_{5/2}) en 233.6 eV asociado al compuesto químico MoO₃^[81] (Ver figura 3.3).

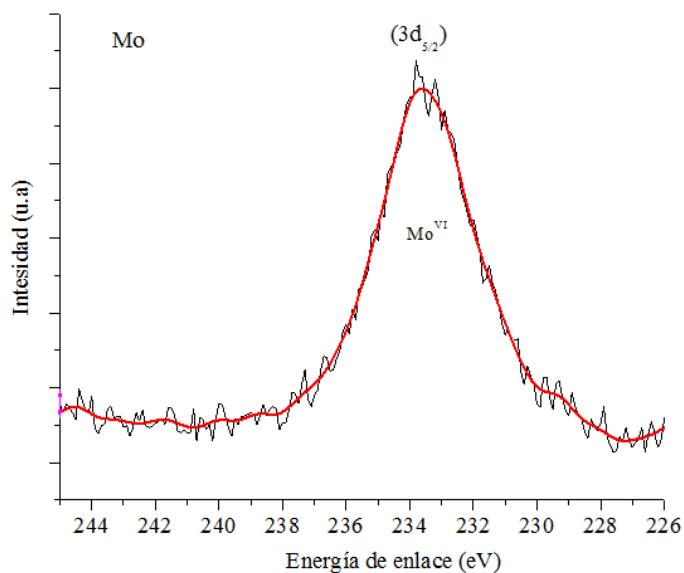


Figura 3.3. Espectro XPS de Mo en la muestra de Mo.

En el material NiMo 1:0.33 se identificaron especies de níquel en 859.4 eV correspondiente al Ni (2p_{3/2}, sat)^[82, 83] y 863.4 eV (82.1 at. %) asignado a especies de Ni^(II)

que se localizan dentro de un ambiente químico previamente reportado a $863.3 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ para $(\text{Ni}(\text{OH})_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [84] (Ver figura 3.4). Además dos picos se presentaron en 877.03 eV y 882.52 eV , los cuales son muy próximos a los reportados para el material de Ni, presentándose un posible corrimiento con la interacción con el molibdeno ocasionando una reorganización de estructura.

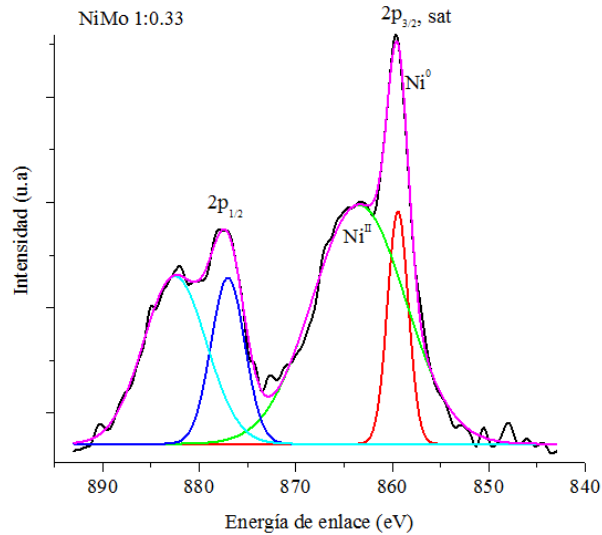


Figura 3.4. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiMo 1:0.33.

La figura 3.5, muestra un pico centrado en 235.6 eV que representa la especie $\text{Mo}^{(VI)}$ ($3d_{3/2}$) asociado al componente químico MoO_x [85, 86] identificado en la muestra NiMo 1:0.33.

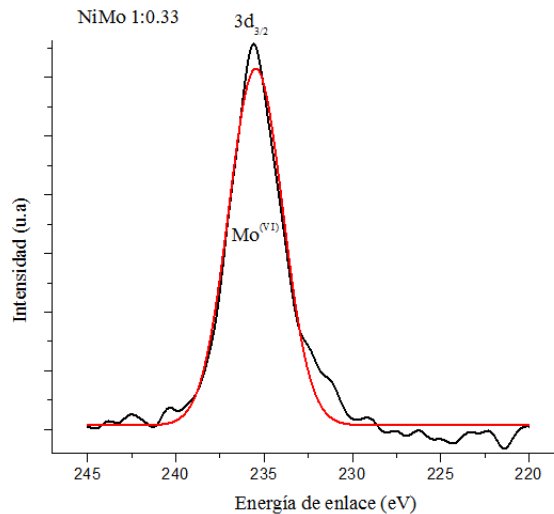


Figura 3.5. Espectro XPS de Mo en la muestra de NiMo 1:0.33.

Para el material NiMo 1:1, se identificaron picos a 858.3 eV correspondiente a Ni ($2p_{3/2}$, sat) ^[87] y el segundo a 862.8 eV correspondiente a las especies de Ni^(II) asociadas al compuesto químico de NiOOH ^[88], el pico a 876 eV es posible que corresponda a Ni⁽⁰⁾ sin embargo presentan un pequeño corrimiento debido a la reorganización estructural ^[88] (ver figura 3.6), la especie de Ni^(II) ($2p_{1/2}$, sat) se localizó en 881.4 eV asociado al compuesto químico NiO ^[78].

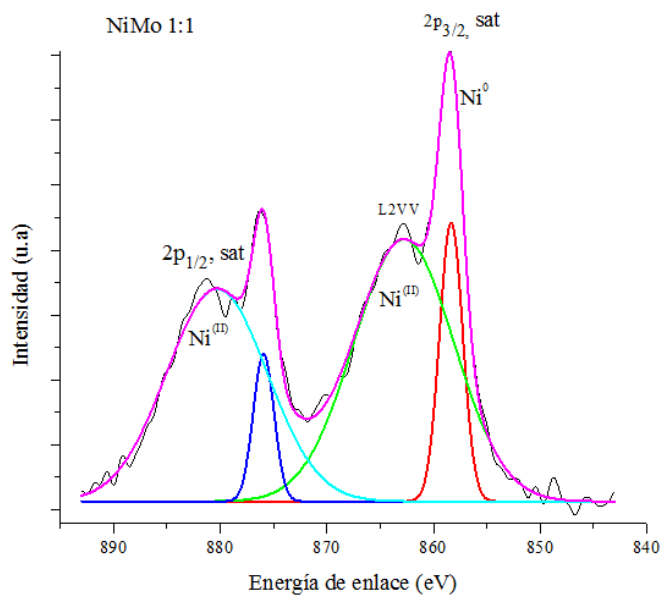


Figura 3.6. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiMo 1:1.

NiMo 1:1 presentó una sola contribución centrada a 234.20 eV, para Mo^(IV) ($3d_{3/2}$) asociado al compuesto químico MoO₂ ^[89,90], (ver figura 3.7).

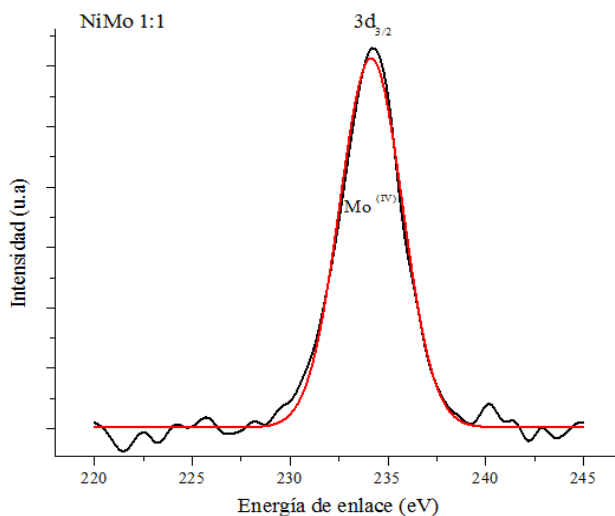


Figura 3.7. Espectro XPS de Mo en la muestra de NiMo 1:1.

En el material de NiMo 1:3 se presentaron energías de enlace representativas para las especies de Ni ($2p_{3/2}$, sat) en $858.1 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ y para la especie de Ni^(II) en $862.4 \text{ eV} (\pm 0.5 \text{ eV})$ correspondiente a Ni^(II) asociado al compuestos químico NiOOH^[88], además a $880 \text{ eV} (\pm 0.3 \text{ eV})$ se muestra un pico correspondiente a Ni^(II) ($2p_{1/2}$, sat) asociado al compuesto químico Ni(OH)₂.^[76] (ver figura 3.8.).

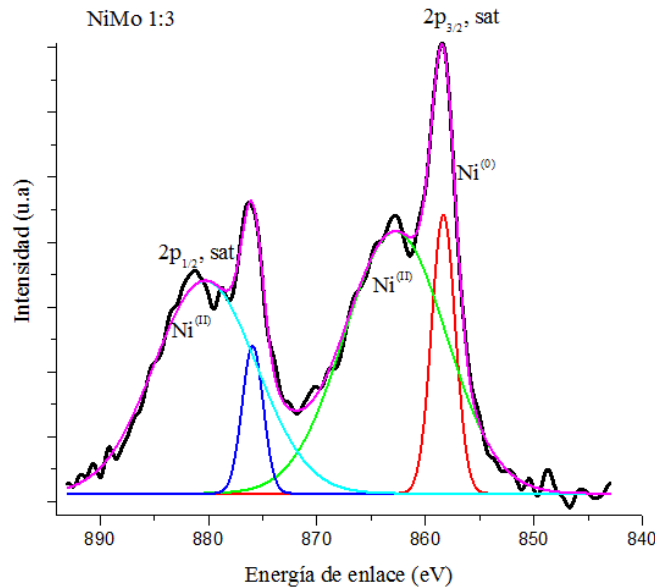


Figura 3.8. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiMo 1:3.

Además, NiMo 1:3 presentó un pico centrado en 235 eV el cual corresponde a Mo^(V) ($3d_{3/2}$) asociado al compuesto MoO_x^[85, 91] (ver figura 3.9)

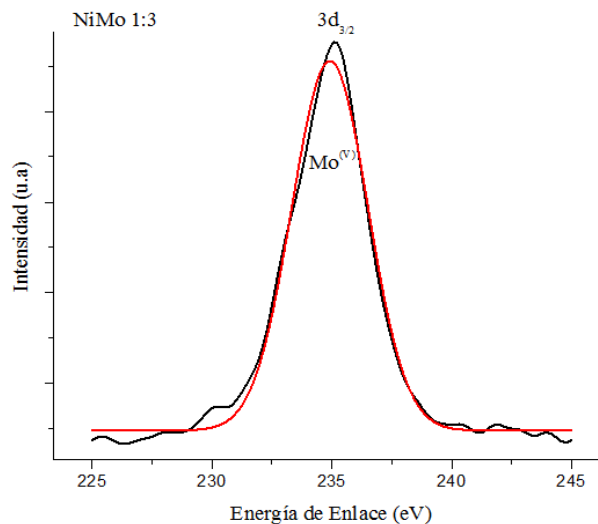


Figura 3.9. Espectro XPS de Mo en la muestra de NiMo 1:3.

La figura 3.10 presenta el espectro del níquel correspondiente al material NiFe 1:0.33, donde se observan especies de Ni^{II} ($2p_{3/2}$), Ni^{II} ($2p_{3/2}$, sat), Ni^{0} ($2p_{1/2}$, sat) y Ni^{II} ($2p_{1/2}$ sat) en 856.5 eV, 861.7 eV, 874.2 eV y 879.1 eV, asociados a los compuestos químicos $\text{NiO}^{\text{[78]}}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2^{\text{[76]}}$, $\text{Ni}^{\text{[76]}}$ y $\text{NiO}^{\text{[78]}}$. Además en 712.1±0.2 eV y 724.3 eV fueron identificadas las especies de Fe^{II} ($2p_{3/2}$) y Fe^{II} ($2p_{1/2}$), asociadas a los compuestos químicos de $\text{FeS}^{\text{[92]}}$ y $\text{FeOOH}^{\text{[93]}}$ como se observa en la figura 3.11.

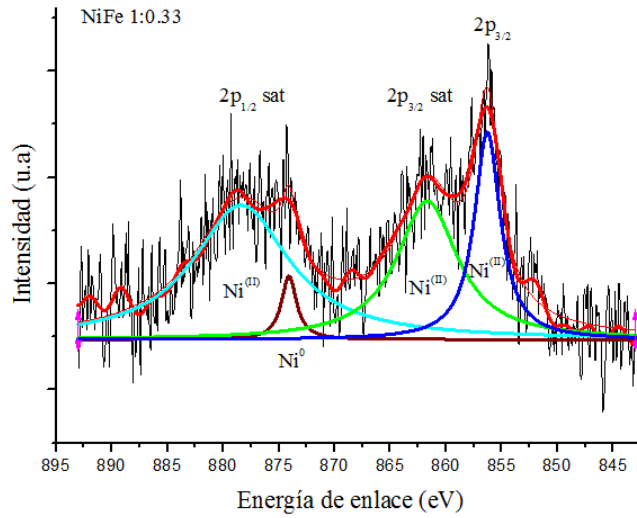


Figura 3.10. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiFe 1:0.33.

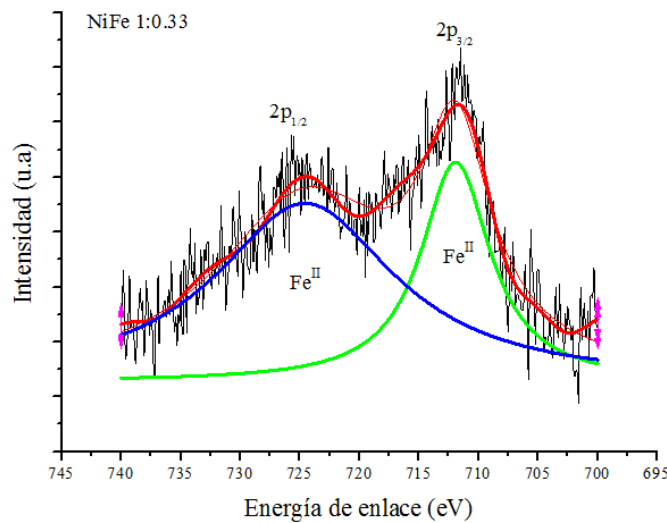


Figura 3.11. Espectro XPS de Fe en la muestra de NiFe 1:0.33.

La figura 3.12 muestra el espectro del Ni en el material NiFe 1:1, el cual presenta especies de Ni ($2p_{3/2}$), Ni ($2p_{3/2}$ sat), Ni ($2p_{3/2}$ sat), Ni ($2p_{1/2}$ sat) y Ni ($2p_{1/2}$ sat) en 852.0 eV, 858.1 eV, 861.2 eV, 874.9 eV y 881.8 eV, asociados a los compuestos químicos Ni^[94], Ni^[75], Ni(OH)₂^[95], Ni^[77] y NiO^[78]. La figura 3.13 muestra el espectro de Fe en NiFe 1:1, donde se observan especies de Fe^(II) ($2p_{3/2}$) y Fe^(III) ($2p_{1/2}$) en 713.6 eV y 726.5 eV correspondientes a los compuestos químicos FeS^[79] y Fe₂O₃^[96].

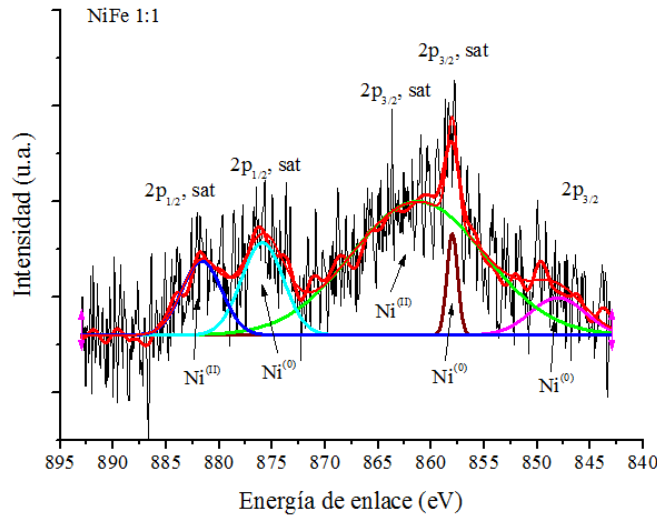


Figura 3.12. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiFe 1:1.

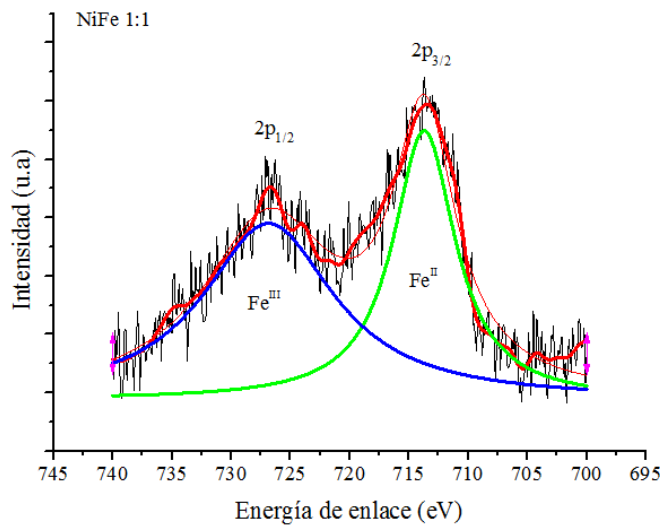


Figura 3.13. Espectro XPS de Fe en la muestra de NiFe 1:1.

El material NiFe 1:3, presentó especies de Ni ($2p_{3/2}$) y Ni ($2p_{1/2}$) en 852.6 eV y 869.9 eV correspondientes a los compuestos químicos de Ni [97,98], como se muestra en la figura 3.14, es notable en el espectro la escasa señal de presencia de níquel. La figura 3.15 muestra en 713.6 eV y 726.5 eV las especies de Fe^{II} ($2p_{3/2}$) y Fe^{III} ($2p_{1/2}$) asociadas a los compuestos $\text{FeS}^{[79]}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3^{[96]}$.

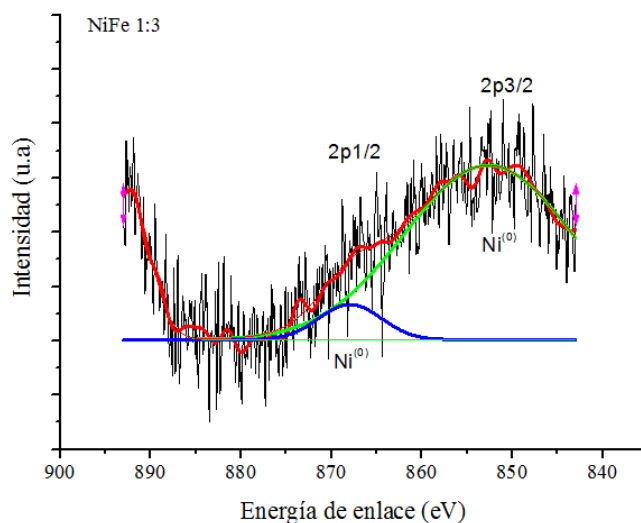


Figura 3.14. Espectro XPS de Ni en la muestra de NiFe 1:3.

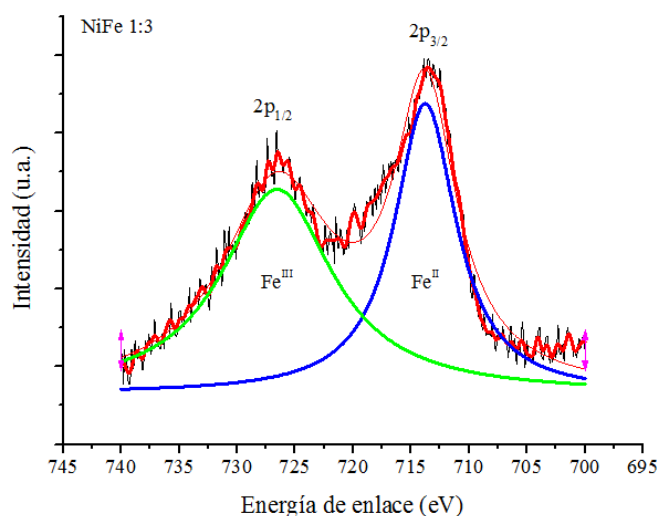


Figura 3.15. Espectro XPS de Fe en la muestra de NiFe 1:3.

En los materiales recuperados de las ME's, fueron observados otros elementos, como el azufre, oxígeno y carbono. Para el caso de azufre en el material recuperado de la ME de Ni presentó una energía de enlace de 169.8 eV, para NiMo1:1 170.6 eV, Mo 169.8 eV, NiFe 1:1 170.15 eV, NiFe 1:3 169.7 eV, que corresponden al S^(VI) (2p) contenido posiblemente en un ambiente químico en un sulfato inorgánico hidratado como se reporta en literatura de (169.50 eV ±0.5 eV- 170.10 eV ±0.5 eV,) [99, 100]. Para el material de NiMo 1:0.33 se encontró una energía de enlace de 171.9 eV y para NiMo 1:3 de 171.2 eV, las cuales representa un espectro no muy claro en s_{2p} para átomos de azufre, sin embargo estas energías de enlace puede indicar la formación de grupos SO₄²⁻ [101]. Para el material Fe se identificó un pico con centro 168.6 eV, que puede ser debido a la posible interacción entre el metal Fe^(III) (2p_{3/2}) y sulfato presente en la molécula del surfactante DBSS, como se reporta para el ambiente químico Fe₂(SO₄)₃ [79].

El oxígeno (O, 1s) en el material Ni, las energías de enlace observadas fueron de 532.9 eV y 537.4 eV, en el material de Mo fueron de 532.7 eV y 537.1 eV, el material NiFe 1:0.33 y Fe se localizaron en 532.9 eV y 537.4 eV, mientras que en NiFe 1:1 están en 533 eV y 537.7 eV y NiFe 1:3 presento un solo pico al centro a 532.7 eV, el primer pico (532.4 ± 0.5 eV) es atribuible para el átomo de O con doble enlace presente en un ambiente químico de los grupos carboxílicos (O=C-O) [102, 103], el segundo pico (537.6 ± 0.5 eV) con menos intensidad se atribuye al oxígeno en un ambiente químico presente en los óxidos metálicos (M₂O_n) [104]. Para la serie NiMo: La muestra NiMo 1:0.33 presentó dos picos, uno a 534.7 eV y otro a 539.4 eV, que fueron identificados para el O (1s) contenido en un ambiente químico de H₂O (534.8 eV ±0.1 eV) y en grupos OH de aromáticos (539.23 eV) presentes en DBSS [105-106]. El material NiMo 1:1 presento para el O (1s) dos energías de enlace, la primera a 533.5 eV correspondientes a oxígeno en un ambiente químico de C-O- y el segundo pico 538.1 eV que puede ser atribuido al O (1s) presente H₂O, como se reporta en literatura (538 eV ±0.1 eV) [107]. El material NiMo 1:3 presento dos energías de enlace, la primera a 534.1 eV que corresponde al O entre dos grupos carboxílicos [108, 109, 110] y 538.6 eV el cual es atribuido al O (1s) presente en H₂O, como se mencionó para NiMo1:1.

Las especies de carbono presentes para las muestras de las ME's de Ni, Mo y NiFe 1:3 presentaron dos picos, el primer 285.9±0.3 eV atribuido a los enlaces simples carbono-

carbono (sp^3)^[111] posiblemente presentes en la cadena del surfactante DBBS, el pico a 289.3 ± 3 eV corresponde con los átomos de carbono presentes en los grupos carboxílicos^[112]. Para el material de NiFe 1:1 se presentó un pico al centro con 286 eV correspondiente a las especies de C-C (sp^3)^[111]. Para NiMo 1:0.33 un pico centrado se localizó con línea espectral 1s a 287.8 eV, atribuido al C presente en los enlaces C=O. Para NiMo 1:1, dos picos fueron identificados para C 1s, uno en 286.5 eV y 290.1 eV valores que pueden atribuirse a enlaces C-O (286.7 ± 2 eV) y para carbono en anillos aromáticos (290.04 ± 0.06 eV)^[113]. Para el material de NiMo 1:3 se encontraron energías de enlace similares a NiMo1:1. Para las ME's de NiFe 1:0.33 y Fe el pico con centro en 284.6 eV fue identificado para el C 1s.

3.1.3 Determinación de tamaño de nanopartícula mediante dispersión dinámica de luz (DLS)

Los resultados de dispersión dinámica de Luz (DLS) revelan tamaño de diámetro hidrodinámico, lo cual nos proporciona información de un tamaño muy próximo al tamaño de las nanopartículas presentes en las micelas.

La figura 3.16, muestra el diámetro promedio de las partículas presentes en las microemulsiones de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiMo 1:3 y Mo y la figura 3.17 presenta las gráficas correspondientes a las partículas a NiFe 1:0.33, NiFe 1:1, NiFe 1:3 y Fe.

Las mediciones se efectuaron sin que la muestra de la microemulsión recibiera algún tratamiento de centrifugación o sonicación, sin embargo fue diluida con tolueno.

La característica principal de todas las mediciones de la serie de NiMo y NiFe es que presentan tamaños de diámetro dentro de la escala nanométrica (1-100 nm)^[31].

Se puede observar para Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiFe 1:0.33 y NiFe 1:1 dos distribuciones de tamaño promedio de diámetro, presentándose el segundo pico con mayor intensidad y con tamaños mayores a 10 nm, debido que al estar en mayor proporción el Ni respecto al otro metal en las microemulsiones bimetalicas, el tamaño del diámetro de las

nanopartículas tiende a incrementarse, posiblemente a una retención de nanopartículas de níquel en la micela favoreciendo la agregación de partículas. Los tamaños de los materiales antes mencionados para ambas distribuciones presentan una mayor población para el Ni (3.1 nm y 18.16 nm), NiMo 1:0.33 (4.84 nm y 15.68 nm), NiMo 1:1 (4.8 nm y 18.54), NiFe 1:0.33 (13.54 nm y 37.84 nm) y NiFe 1:1 (2.01 nm y 18.16 nm).

Para el caso de Mo y Fe se presenta una sola distribución de tamaño, presentandose diámetros más pequeños comparados a las muestras que contienen mayor cantidad de níquel. Las nanopartículas de Fe presentaron tamaños de diámetro promedio con una mayor población entre 2.6-8 nm y el Mo entre 3-8 nm.

NiMo 1:3 presento también una sola distribución con una mayor población en 5.6 nm y NiFe 1:3 presento una distribución de tamaño con mayor intensidad en 4.8 nm y pequeño pico a 28.2 nm posiblemente a aglomerados formados por pequeñas nanopartículas de níquel. Es posible que la parte interna de la micela que esta compuesta por agua atraiga más átomos de níquel y se generen micelas más grandes hasta donde le permita el límite de crecimiento de la gota de agua.

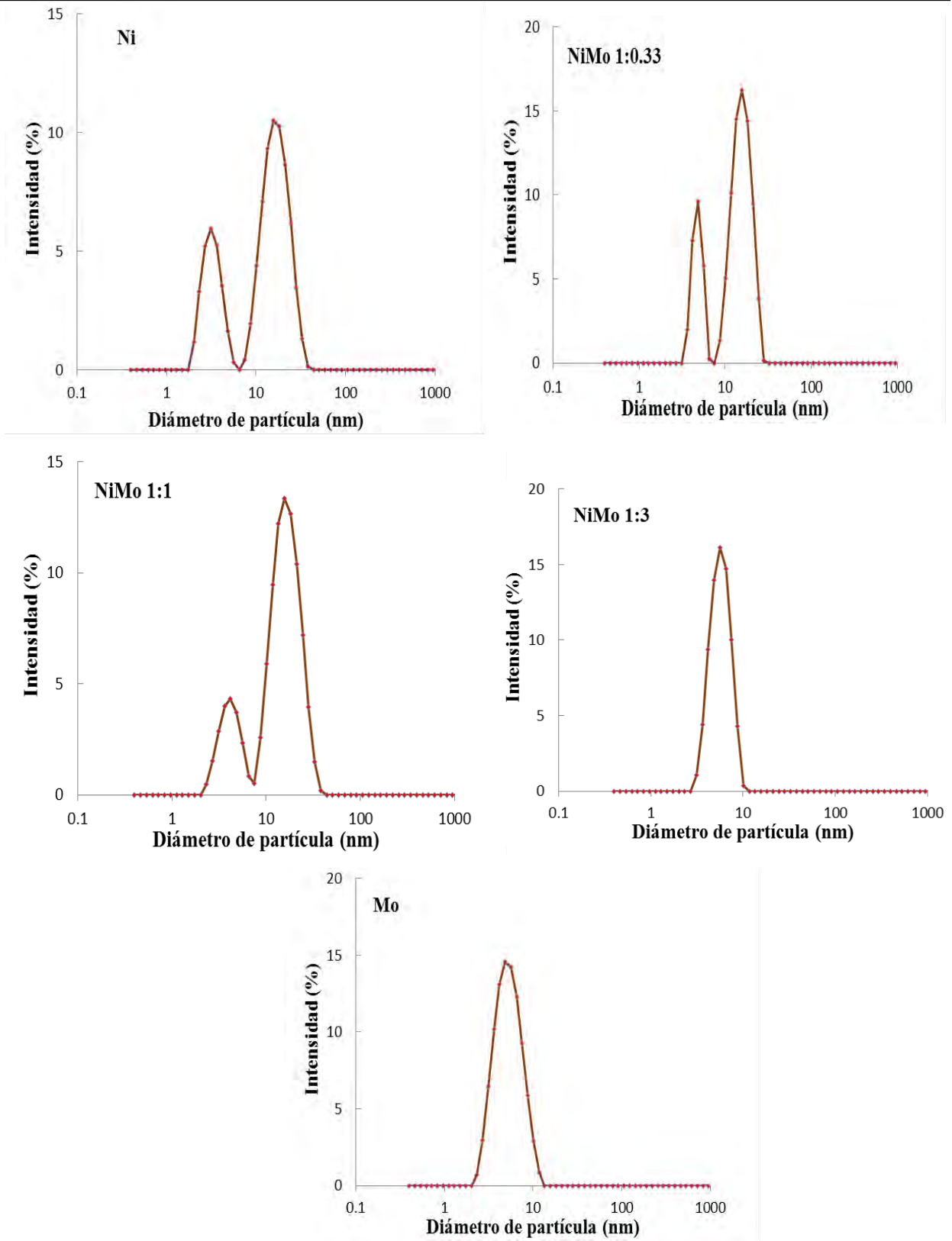


Figura 3.16. Distribución de diámetros promedios por DLS de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo1:1, NiMo 1:3 y Mo.

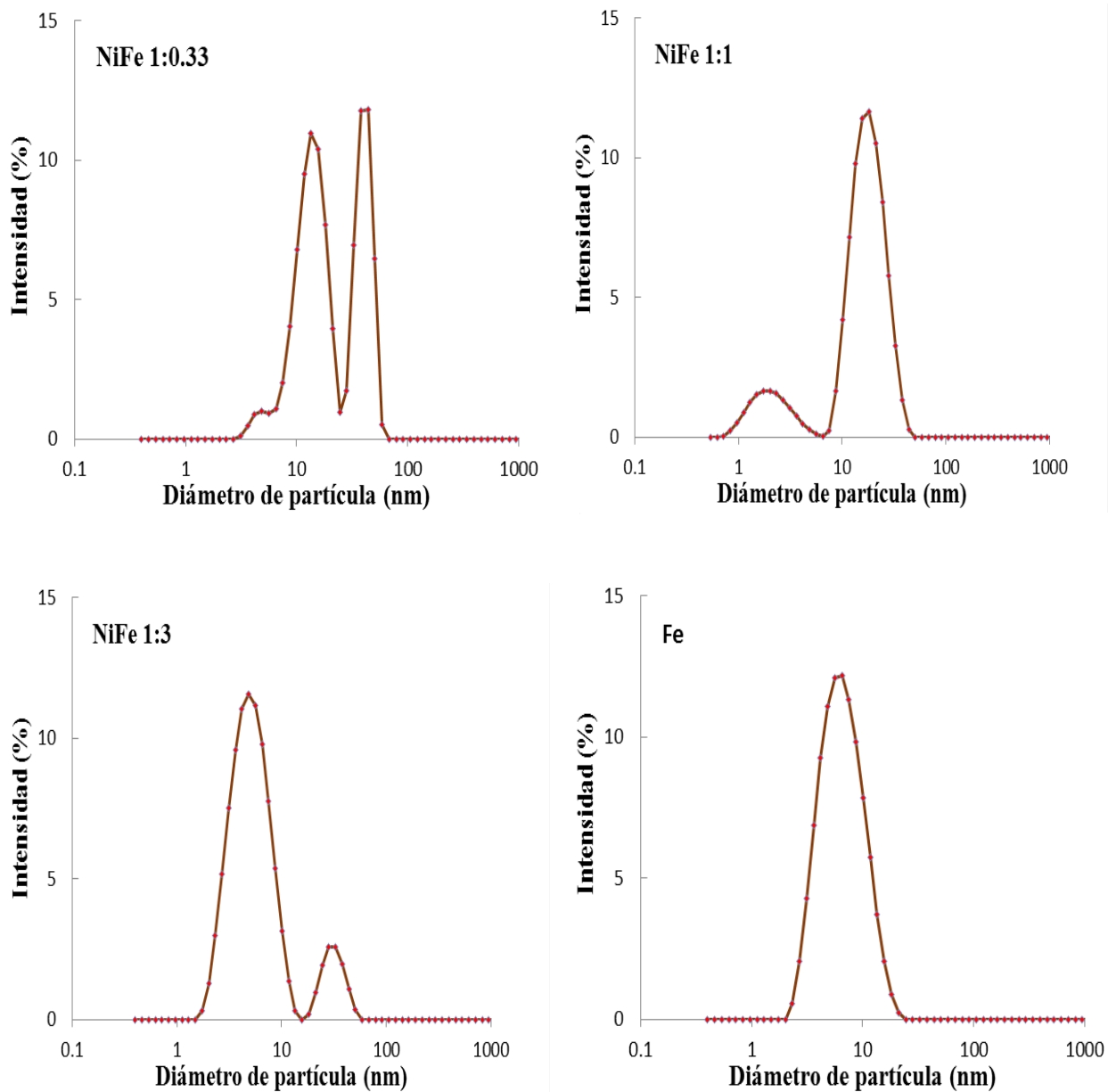


Figura 3.17. Distribución de diámetros promedios por DLS de NiFe 1:0.33, NiFe1:1, NiFe 1:3 y Fe.

3.1.4 Determinación de morfología y tamaño de las nanopartículas mediante dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)

El SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) fue usado para obtener más información sobre tamaño y morfología de las partículas presentes en la microemulsión inversa, esta técnica es válida para caracterizar sistemas con altos contenido de surfactante. En este estudio se presentan resultados de los perfiles de dispersión de Rayos -X, radio de giro (R_G), radios de esferas homogéneas (R_{Esfera}), funciones de distribución de distancias pares (PDDF) "pair-distance distribution functions" por sus siglas en ingles y distribución de tamaños promedio de esferas.

Las figuras 3.18 y 3.19 presentan las curvas de dispersión de Rayos X de los sistemas de NiMo y NiFe donde se puede observar que la tendencia de la pendiente se ajusta a una estructura esférica [50, 65]. Los perfiles SAXS fueron obtenidos por la diferencia de los patrones de dispersión de las microemulsiones con el solvente. Se puede observar en las figuras 3.18 y 3.19 que los sistemas de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiFe 1:0.33 y NiFe 1:1 presentan al inicio de la curva de dispersión una mayor intensidad, esto se correlaciona al hecho de que estos sistemas tienen una mayor relación molar de níquel, caso contrario para los sistemas Mo, NiMo 1:3, NiFe 1:3 y Fe los cuales presentan al inicio de la curva de dispersión una intensidad menor, de igual manera tienen menos oscilaciones comparadas a los sistemas con mayor contenido de níquel.

Los datos experimentales tuvieron un mejor ajuste al modelo de la aproximación de Guinier. La tabla 3.2, presenta resultados de radios de las partículas contenidas en las microemulsiones empleando el método de Guinier. Los tamaños más pequeños de radios para valores de q más bajos se presentan en los sistemas donde se tiene un menor o nulo contenido de níquel. Es notable que para los sistemas de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiFe 1:0.33 y NiFe 1:1, el níquel interviene en el incremento del tamaño de partícula, esto posiblemente a una mayor retención de átomos de níquel en la micela.

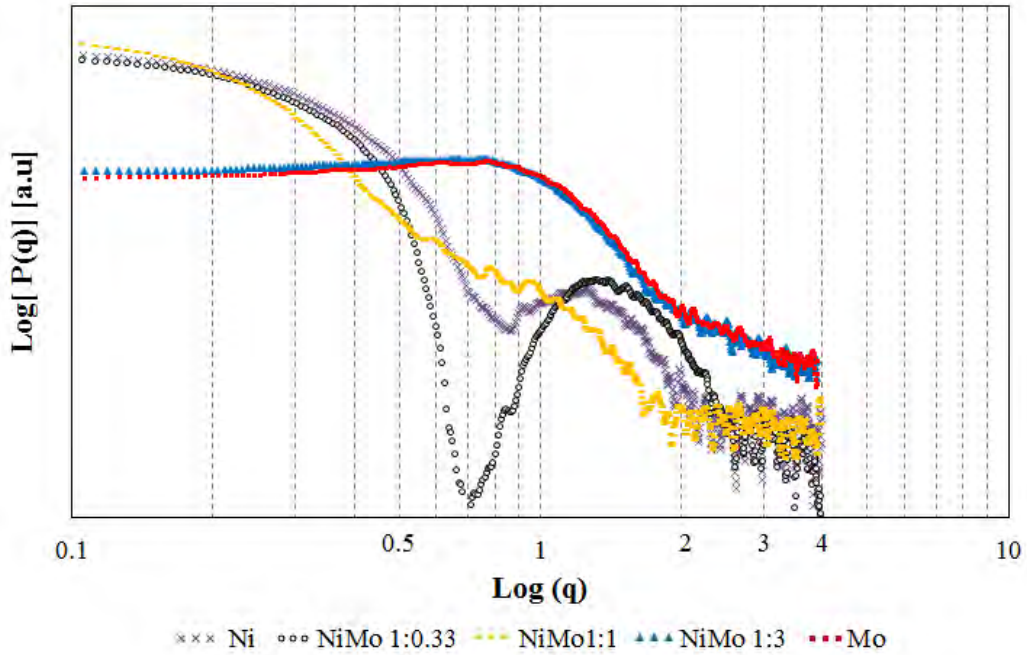


Figura 3.18. Perfiles de dispersión de Rayos X para Ni, NiMo1:0.33, NiMo1:1, NiMo 1:3 y Mo.

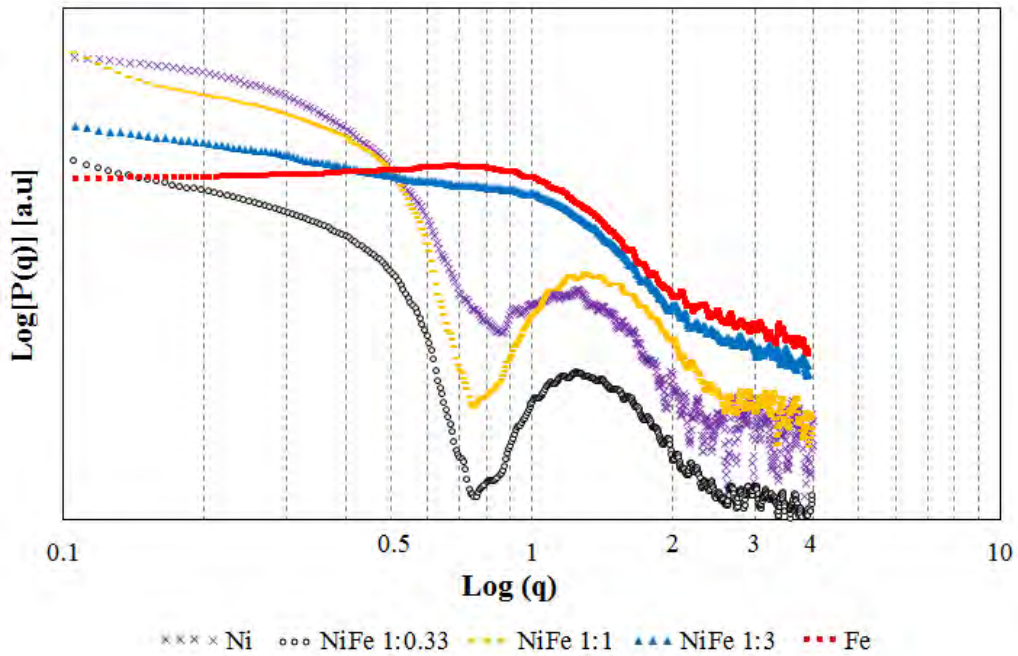


Figura 3.19. Perfiles de dispersión de Rayos X para Ni, NiFe 1:0.33, NiFe1:1, NiFe1:3 y Fe.

Tabla 3.2. Radios de las nanopartículas obtenidos por el método de Guinier.

| ME | Radio de Giro (R_G) (nm) | Radios de esferas homogéneas (r_{Esfera}) (nm) |
|-------------|---------------------------------|---|
| MS | 1.45±0.11 | 1.88±0.11 |
| Ni | 5.705±0.011 | 7.365±0.014 |
| NiMo 1:0.33 | 6.069±0.013 | 7.83±0.017 |
| NiMo 1:1 | 7.606±0.17 | 9.819±0.022 |
| NiMo 1:3 | 1.72±0.15 | 2.22±0.19 |
| Mo | 1.67±0.14 | 2.15±0.37 |
| NiFe 1:0.33 | 5.93±0.10 | 7.65±0.13 |
| NiFe 1:1 | 6.18±0.19 | 7.97±0.24 |
| NiFe 1:3 | 2.878±0.036 | 3.715±0.046 |
| Fe | 1.48±0.16 | 1.91±0.13 |

La información sobre la forma de las partículas a través de las curvas conocidas como funciones de distribución de distancias pares ($P(r)$) "pair-distance distribution functions (PDDF)" por sus siglas en inglés, son obtenidas por la inversión de Fourier de las curvas de dispersión como se observa en la ecuación 2.3. En este trabajo se obtuvieron mediante el software GIFT ®.

Se ha reportado que la PDDF para esferas homogéneas presenta un pico formado simétricamente ^[65] mientras que la PDDF es asimétrica para partículas cilíndricas y laminares. En el caso de las nanopartículas núcleo-coraza (Core-Shell), la PDDF varía de acuerdo al contraste de valores de densidades electrónicas ^[65], donde algunas regiones con señales opuestas con diferentes densidades electrónicas dan como resultados contribuciones negativas para $p(r)$, además, si la coraza es delgada, la PDDF se muestra como si fuera una esfera homogénea ^[115].

En este trabajo se realizó la medición por SAXS directamente en la microemulsión con y sin metales. La solución micelar (SM) presentó una PDDF característica de una partícula núcleo-coraza (no-homogénea) donde se presenta un núcleo de 3.32 nm de diámetro, el cual corresponde a la gota de agua y una coraza de 7.62 nm de diámetro la cual está formada por las cadenas del surfactante, la representación núcleo-coraza se observa en la figura 3.20 (a) y la PDDF se presenta en la figura 3.21.

Las PDDF's de las muestras de NiMo 1:3, Mo y Fe (figura 3.22 y figura 3.23) presentaron la misma tendencia para partículas núcleo-coraza, observándose una pendiente con inclinación hacia valores negativos debido a las diferencias de densidades electrónicas ($\Delta\rho$) entre el núcleo y coraza, donde el núcleo es representado por los metales (M) y la coraza por las cadenas del surfactante como se observa en la figura 3.20 (b).

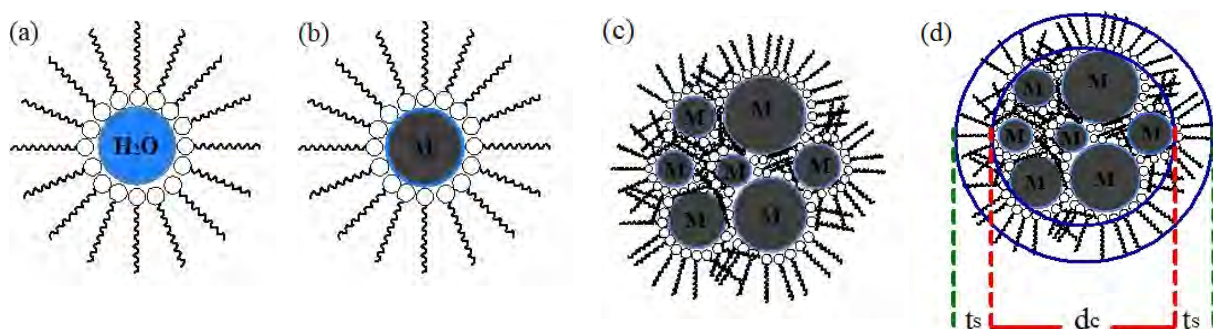


Figura 3.20. (a) Micela sin metales, (b) nanopartícula en la micela (c) Agregados de nanopartículas en las micelas (d) partícula rígida formada por agregados.

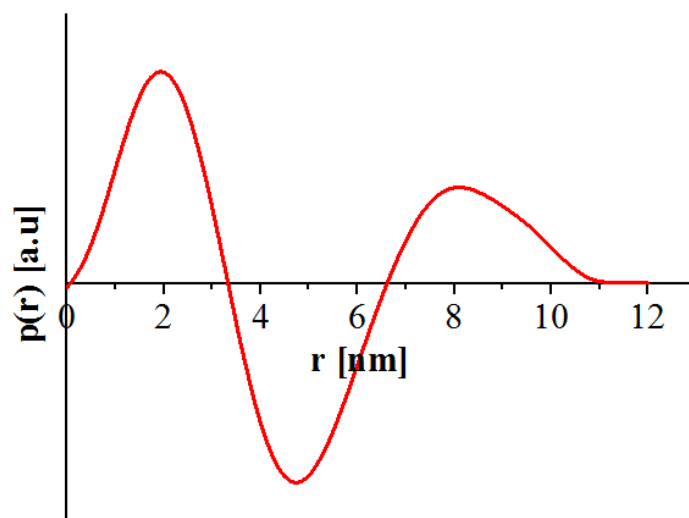


Figura 3.21. PDDF de la solución micelar (SM).

Para todos los casos se esperarían PDDF's de núcleo-coraza, sin embargo, las PDDF's de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1 (Figura 3.22 (a, b y c)) y NiFe 1:0.33, NiFe 1:1 and NiFe 1:3 (Figura 3.23 (a, b y c)) mostraron características de agregados de partículas, las cuales son

facil de identificar debido que muestran dos picos, siendo el segundo pico más pequeño^[65], una representación de un agregado de nanopartículas es observado en la figura 3.20 (c), sin embargo, un proceso de deconvolución fue aplicado a las curvas de las PDDF's con el fin de obtener más información sobre el tamaño de partículas que formaron los agregados. Con la información obtenida de la deconvolución, se puede decir, que los agregados estan formados por varias nanopartículas pequeñas. Donde las corazas de las nanopartículas pequeñas son muy delgadas y se encuentran entre si, porque las largas cadenas del surfactante tienden a ser flexibles, siendo entrelazadas y dobladas entre ellas y el espesor de la coraza externa (ts) del agregado es muy delgado como se observa en la figura 3.20 (d), donde las diferencias de las densidades electronicas entre el surfactante y la fase continua son despreciables, debido que una gran cantidad de fase continua es embebida en la coraza (formada por las cadenas del surfactante)^[114], causando que la coraza no tenga que manifestarse en la PDDF, por lo tanto, la información obtenida fue de un agregado de núcleos (dc) (formado por pequeñas nanopartículas) debido que muestra una diferencia de densidad electrónica más grande que la fase continua y la coraza, esta representación es observada en la figura 3.20 (d).

En la tabla 3.3, podemos observar los valores de los diámetros de partículas encontrados por los diferentes métodos de SAXS. Los diámetros del núcleo fueron obtenidos por medio de las PDDF's, el sistema de NiMo 1:3 presento un núcleo con diámetro de 3.5 nm, el sistema de Mo de 3.35 nm y para el Fe de 3.2 nm, los valores para la coraza se presentan en la tabla 3.3. Los diámetros de partícula obtenidos para los sistemas con mayor relación molar de níquel se encontraron entre 18 y 24 nm (ver tabla 3.3), en contraste, los materiales con mayor relación molar de hierro presentaron tamaños entre 9.54 nm y 14.06 nm (ver tabla 3.3). Estos diámetros son representativos de agregados de partículas como se observaron en las PDDF's. Mediante la deconvolución de los datos de las PDDF's se encontraron los tamaños de las partículas que forman los agregados (ver tabla 3.3).

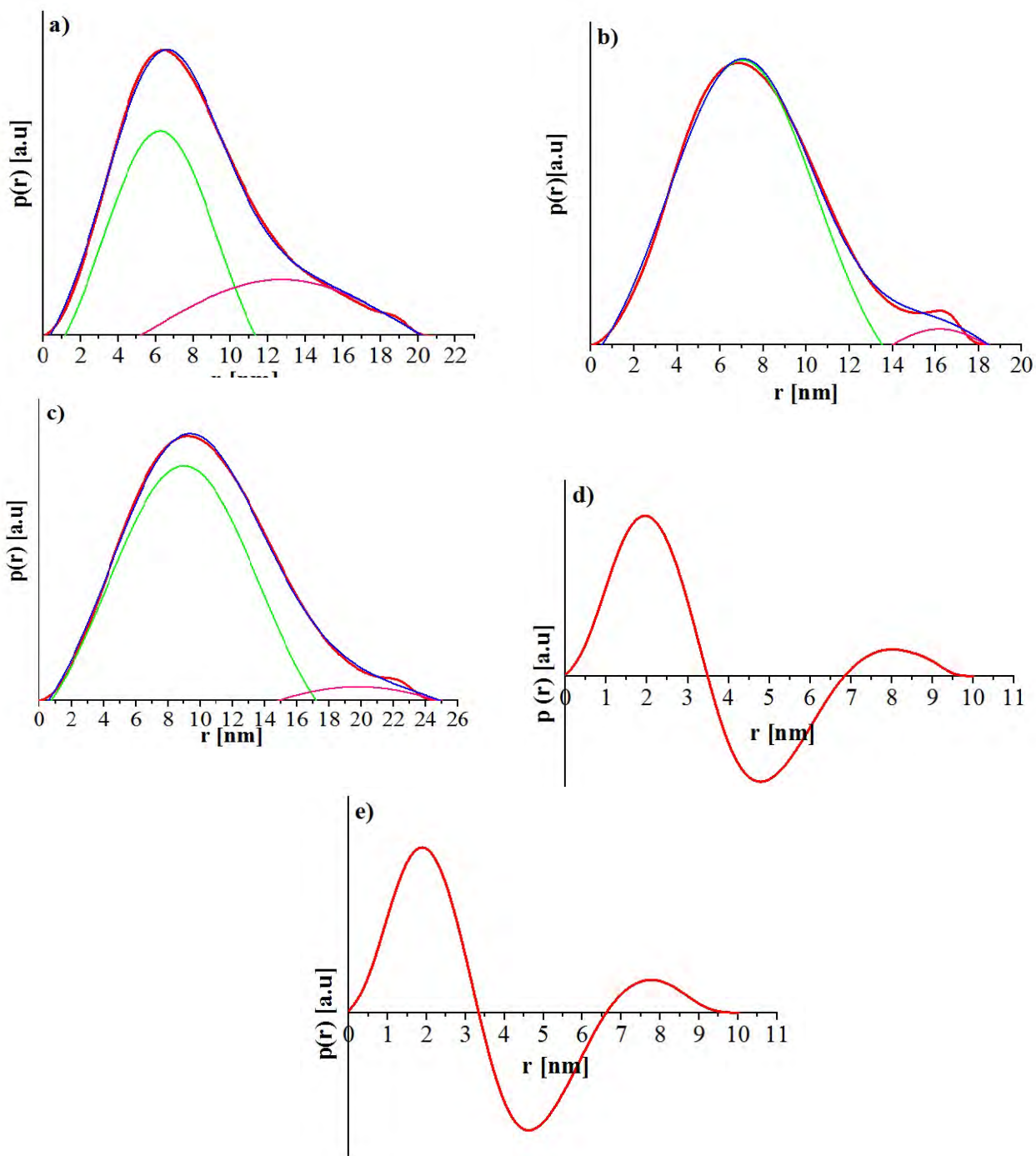


Figura 3.22. PDDF's de a) Ni, b) NiMo1:0.33, c) NiMo1:1 d) NiMo 1:3 y e) Mo.

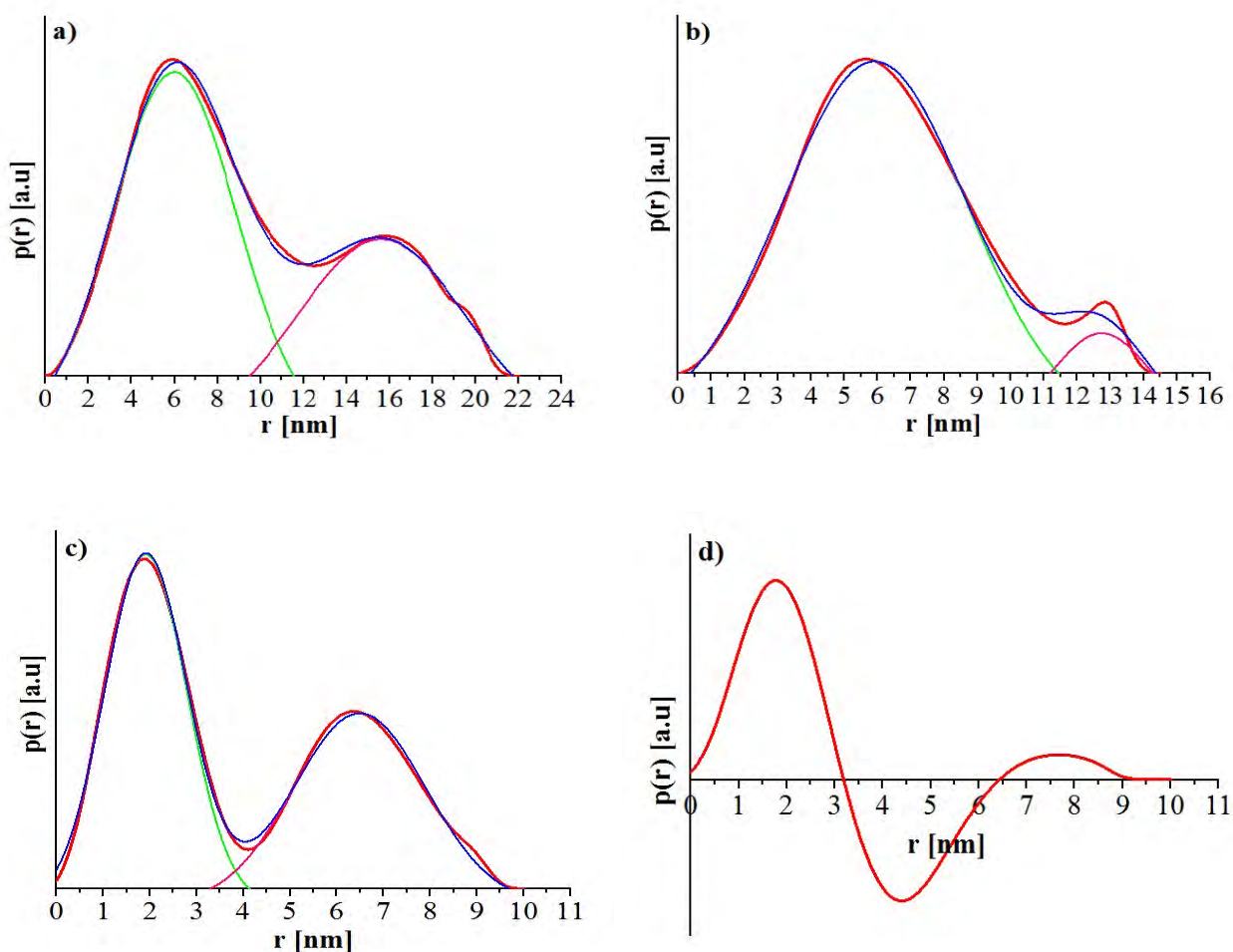


Figura 3.23. PDDF's de a) NiFe 1:0.33, b) NiFe 1:1 c) NiFe 1:3 y d) Fe.

La distribución de diámetros promedio de esferas (r) se observan en la tabla 3.3. Para el caso NiMo 1:3 se presentan tamaños de 1 nm y 3.5 nm, el valor del diámetro promedio de 3.5 nm nos proporciona información de la partícula, debido que el diámetro obtenido por la PDDF fue de 3.5 nm. Para el caso de Mo los diámetros promedios correspondientes al núcleo-coraza son de 1.2 y 3.24 nm respectivamente, en el caso del Fe son de 1 y 3.04 nm, dichos valores son próximos al diámetro del núcleo obtenidos en las PDDF's, lo cual brinda información de un núcleo más denso. Las gráficas correspondientes a la distribución de radios promedio de esferas (r) en nanómetros se pueden observar en la figura 3.24 y figura 3.25.

Tabla 3.3. Diámetros obtenidos de la PDDF de las nanopartículas.

| | Guinier [nm] | PDDF's [nm] | PDDF's deconvolución [nm] | | Distribución de tamaño de esferas (r) [nm] | |
|-------------|-----------------|--------------------------|------------------------------|-------|---|--------|
| | | | | | pico 1 | pico 2 |
| MS | 3.76 | 3.32 (7.62) ^a | - | - | - | - |
| Ni | 14.73 | 20.16 | 10.35 | 15 | 11.98 | 18.9 |
| NiMo 1:0.33 | 15.66 | 18 | 13.53 | 4.37 | 13.6 | 18 |
| NiMo 1:1 | 19.63 | 24 | 16.6 | 9.82 | 15.6 | 21.6 |
| NiMo 1:3 | 4.44 | 3.5 (6.05) ^a | - | - | 1 | 3.5 |
| Mo | 4.3 | 3.35 (6.15) ^a | - | - | 1.2 | 3.24 |
| NiFe 1:0.33 | 15.3 | 21.34 | 11.52 | 12.11 | 11.1 | 19.8 |
| NiFe 1:1 | 15.94 | 14.06 | 11.46 | 3.02 | 11.34 | 16.2 |
| NiFe 1:3 | 7.43 | 9.65 | 4.13 | 6.45 | 1 | 3.5 |
| Fe | 2.96 | 3.2 (5.9) ^a | - | - | 1 | 3.04 |

^a Diámetro de la coraza cuando la partícula se encuentra en un sistema núcleo-coraza.

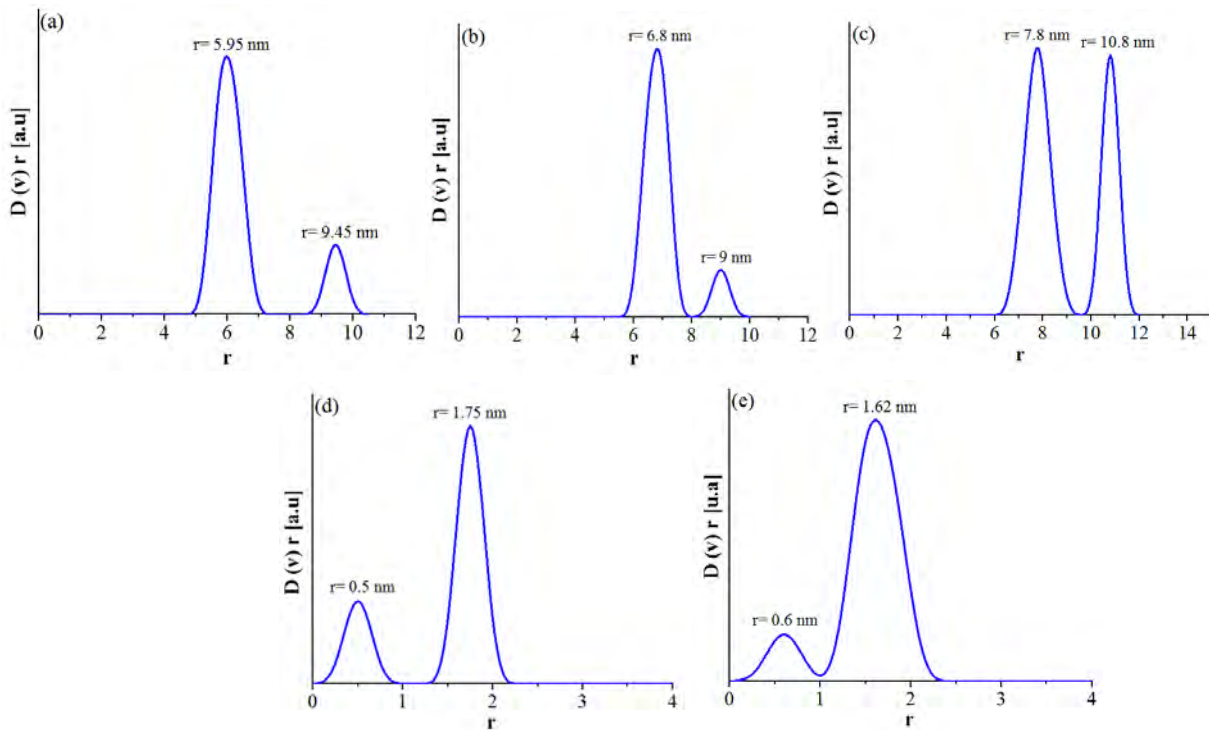


Figura 3.24. Distribución de tamaño promedio de esferas (r) (nm) de a) Ni, b) NiMo 1:0.33, c) NiMo 1:1, d) NiMo 1:3 y e) Mo.

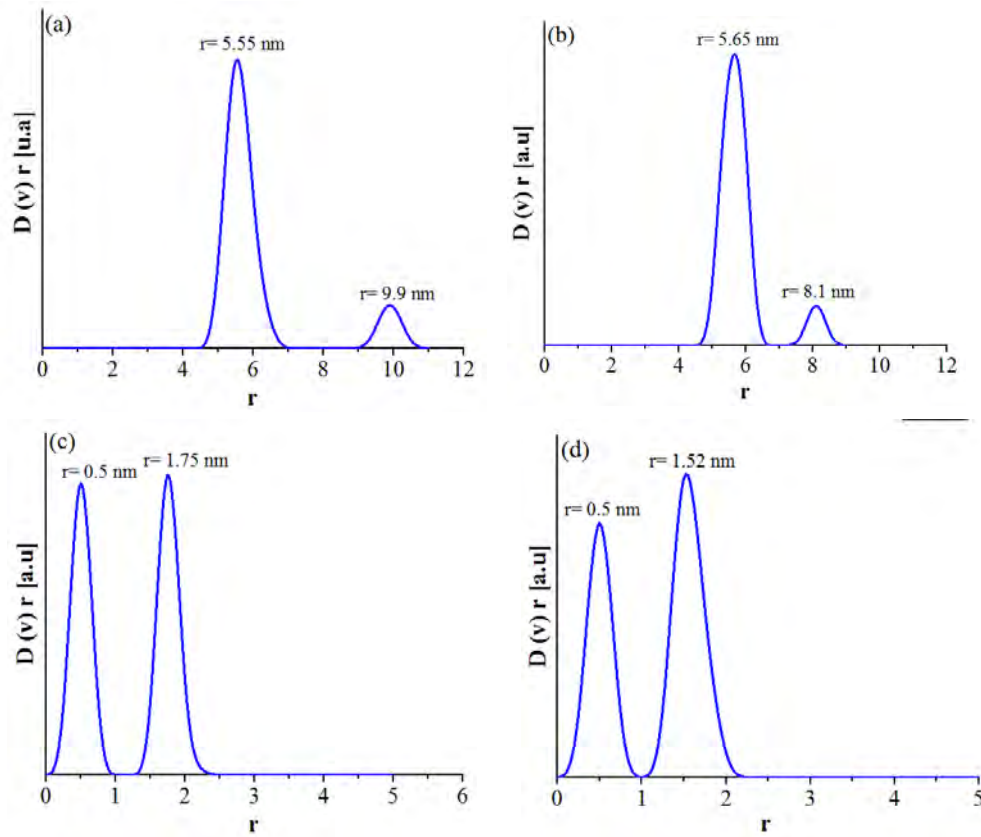


Figura 3.25. Distribución de tamaño promedio de esferas (nm) de a) NiFe 1:0.33, b) NiFe 1:1, c) NiFe 1:3 y d) Fe.

3.1.5 Determinación de la estabilidad mediante potencial zeta

En la tabla 3.4 se presentan los resultados del potencial zeta de las microemulsiones.

Tabla 3.4. Valores de potencial Z de las microemulsiones.

| | Catalizador | Potencial Z (mV) |
|---|-------------|------------------|
| 1 | Ni | 25 |
| 2 | NiMo 1:0.33 | 22 |
| 3 | NiMo 1:1 | 19.5 |
| 4 | NiMo1:3 | 19 |
| 5 | Mo | 19 |
| 6 | NiFe 1:0.33 | 25 |
| 7 | NiFe 1:1 | 26 |
| 8 | NiFe 1:3 | 26 |
| 9 | Fe | 25 |

Las partículas con potenciales mayores a +30 mV o menores a -30mV se consideran estables ^[115]. Para las microemulsiones que presenten un valor de +25 mV o -25 mV se reporta con estabilidad ^[115]. Cuando la magnitud del potencial zeta es pequeño (<10 mV) las fuerzas de repulsión entre las partículas son débiles y estas tienden a aglomerarse, en cambio cuando el valor es más alto (>30mV) permanecen dispersos ^[116].

Se puede observar para las microemulsiones de Ni, NiFe 1:0.33, NiFe 1:1, NiFe 1:3 y Fe presentan un valor de potencial zeta entre 25-26 eV, presentando estabilidad, esto confirma los resultados obtenido por absorción atómica, donde la serie de NiFe fue la que presento mayor concentración metálica comparada con la serie de NiMo. Para las microemulsiones con contenido de níquel y molibdeno (NiMo 1:0.33, NiMo1:1, NiMo 1:3 y Mo) presentaron valores entre 19 y 22 mV lo cual representa inestabilidad y posible floculación, como se mostró en los resultados de absorción atómica, donde una menor proporción del molibdeno con respecto al níquel se recupero en la parte oleosa de la microemulsión. Si las partículas en una suspensión tienen un valor de potencial zeta muy positivo o muy negativo, es decir, alejado de cero, éstas tenderán a repelerse entre ellas y habrá una menor posibilidad de coalescencia. Sin embargo si tienen bajos valores (eV) hay mayor probabilidad de unión y floculación. Las microemulsiones más estables fueron las que presentan Ni, Fe y en forma bimetálica NiFe. Las microemulsiones que presentan molibdeno en mayor proporción presentaron bajos valores de potencial zeta presentando inestabilidad, debido que el molibdeno presenta mayor peso molecular en comparación al níquel y hierro.

3.1.6 Determinación de morfología mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión/ campo oscuro anular de gran ángulo (STEM/ HAADF)

Microscopia electrónica de barrido y transmisión/campo oscuro anular de gran ángulo (STEM/ HAADF/) corresponden al campo claro (BF) y contraste Z respectivamente, ambos obtenidos por STEM, esta técnica nos proporciona información sobre la morfología y

tamaño. En la imagen HAADF los puntos brillantes en el contraste Z corresponden a elementos con números atómicos más pesados comparados al carbono.

Las imágenes de STEM fueron obtenidas en un equipo JEOL modelo JEM-2200FS. El tratamiento de muestra para el análisis de microscopía consistió en el lavado de la muestra, después se depositó en la rejilla, seguido del secado, esta preparación fue distinta comparada con el análisis con DLS donde directamente se analizó la microemulsión.

La figura 3.26 muestra la micrografía (a) STEM y la micrografía (b) HAADF del material Ni, ambas presentan morfología esférica y buena dispersión de nanopartículas, también son visibles pequeños agregados o partículas recubiertas con material orgánico como es el surfactante que puede permanecer por falta de lavado. El tamaño promedio de diámetro se presentó con una mayor población en 20 nm con 55% de frecuencia, tamaños identificados también en SAXS. Pequeños agregados también fueron identificados con tamaños promedio de 25 y 35 nm, como se muestra en el histograma. Sin embargo pequeñas nanopartículas aproximadamente de 10 nm y 15 nm también fueron observadas.

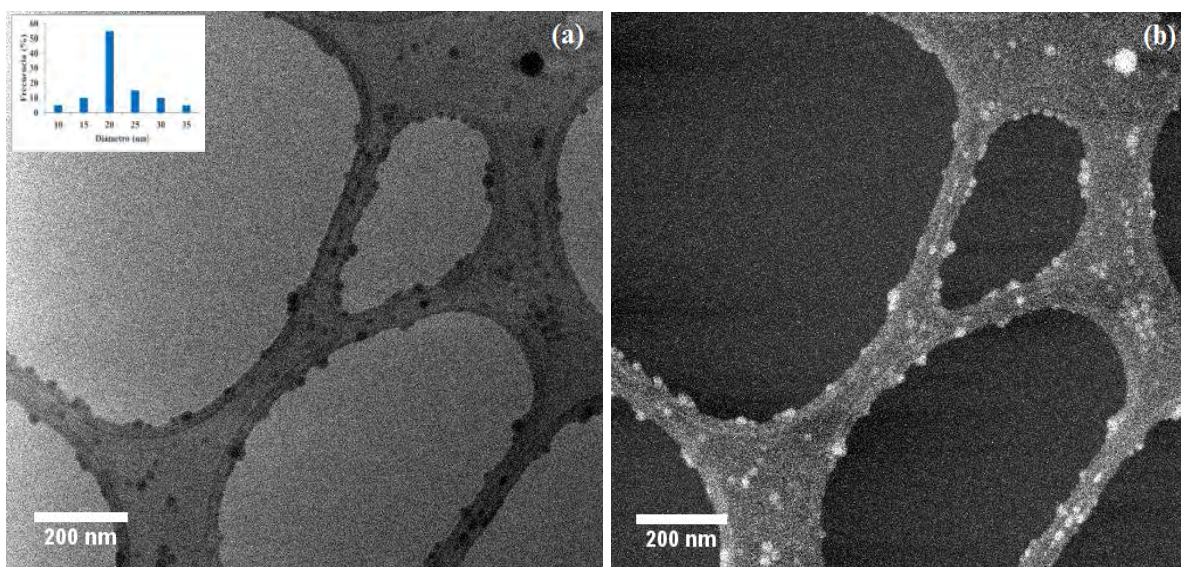


Figura 3.26. Micrografías (a) STEM y (b) HAADF del nanocatalizador de Ni.

La micrografía STEM de la figura 3.27 corresponde al nanocatalizador de Mo, el cual presenta morfología esférica con una población predominante entre los tamaños de 3 nm - 10 nm, estos pequeños tamaños fueron identificados también en los resultados obtenidos en los diversos métodos del SAXS, además, también se pueden observar agregados de partículas de tamaños entre 25 nm y 35 nm, se debe considerar que las muestras son analizadas en seco y posiblemente presenten mayor agregación en comparación con un análisis empleando muestra líquida como fue llevado a cabo en el SAXS.

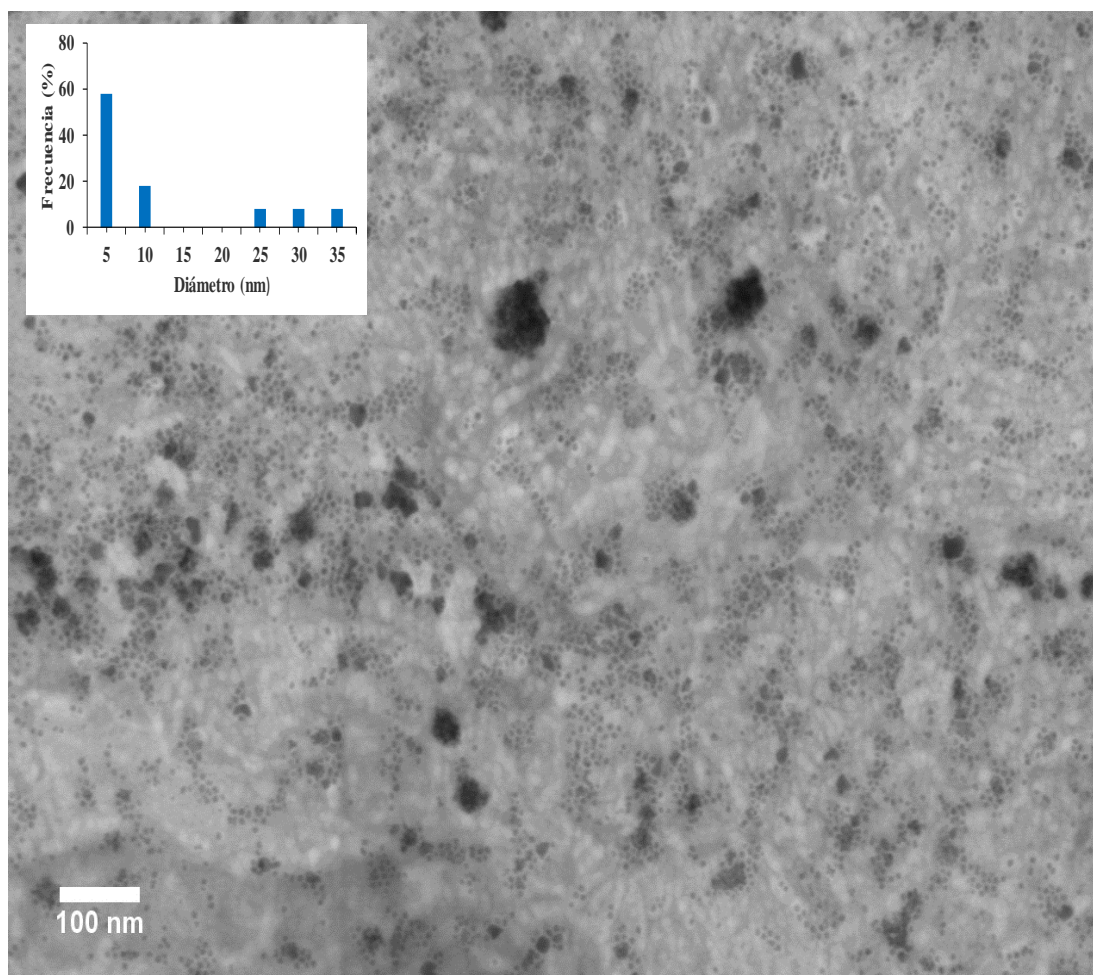


Figura 3.27. Micrografía STEM del nanocatalizador de Mo.

La imagen 3.28 muestra la micrografía STEM de la muestra de Fe, se puede observar buena dispersión de la muestra, las nanopartículas presentaron tamaños con una población predominante entre 3 nm - 4 nm, los aglomerados presentaron tamaños de 30 a 40 nm, es fácil distinguir como las nanopartículas en una muestra seca tienden agregarse entre si. Los tamaños por debajo de 4nm fueron también reportados por DLS y por los métodos de aproximación de Guinier y PDDF, ambos métodos determinados por SAXS.

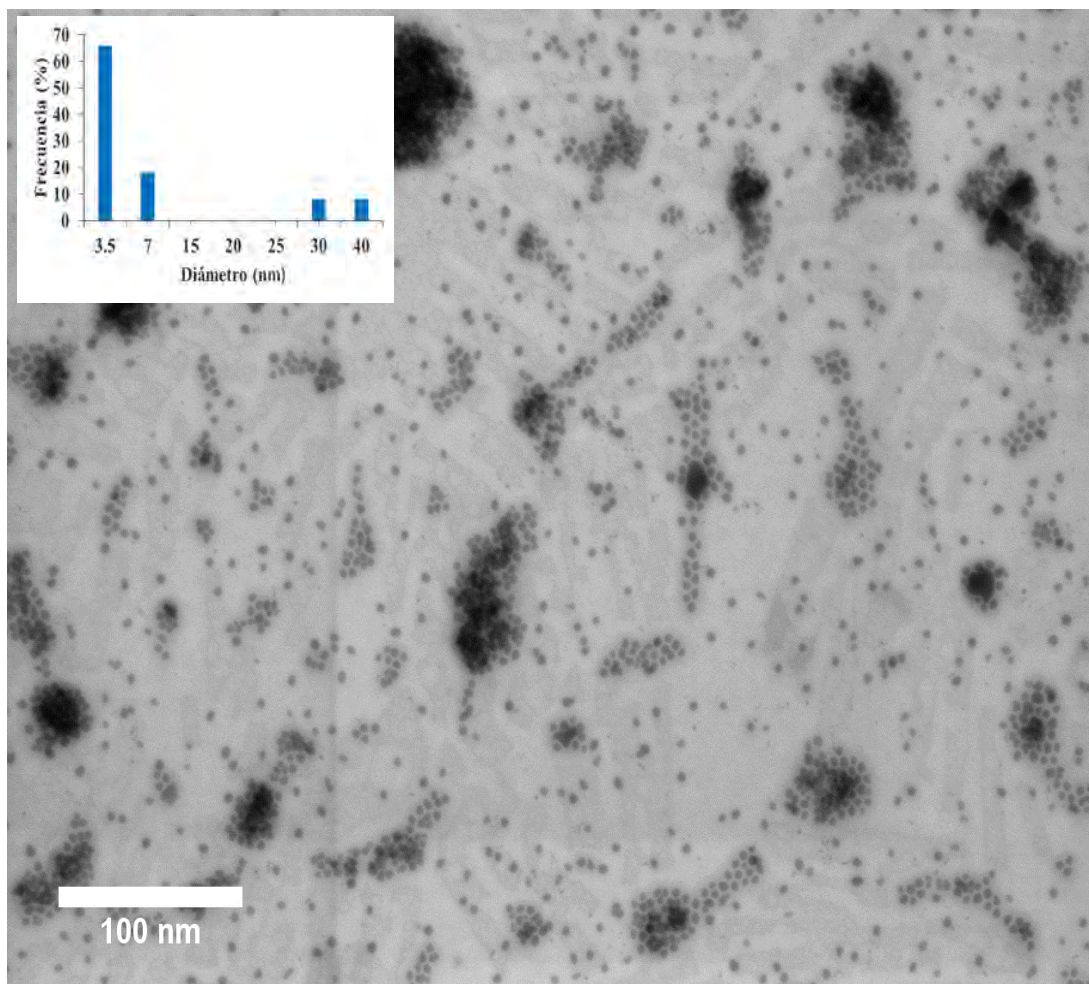


Figura 3.28. Micrografía STEM del nanocatalizador Fe.

Las imágenes STEM y HAADF del NiMo 1:1 se presentan en la figura 3.29 (a, b), se observa también morfología esférica y una población más densa entre 15-20 nm, estos tamaños fueron identificados en los resultados del SAXS.

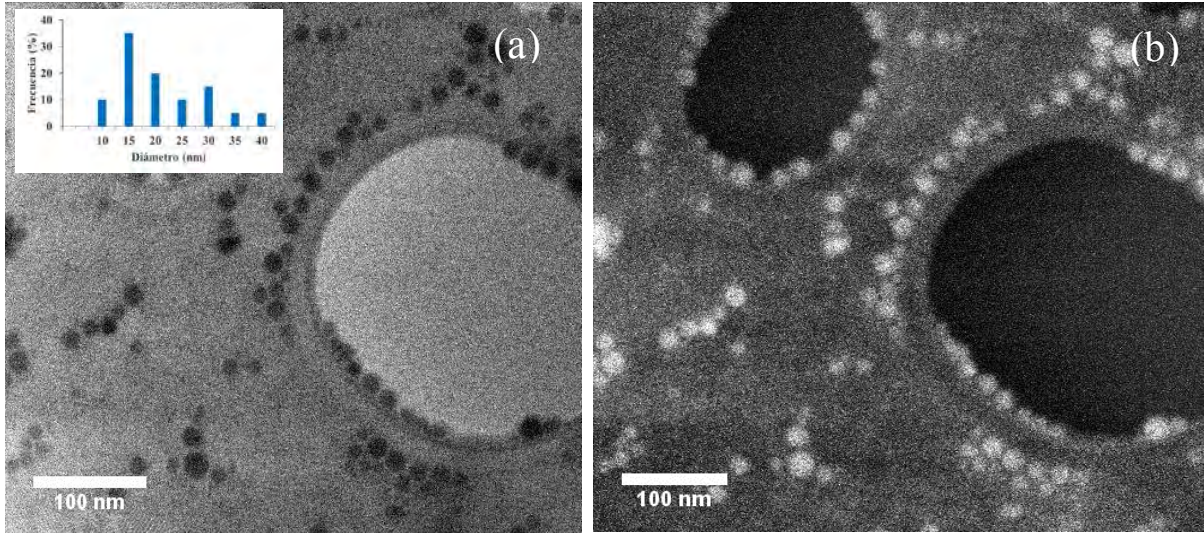


Figura 3.29. Micrográficas (a) STEM y (b) HAADF del nanocatalizador de NiMo 1:1.

Las micrográficas STEM y HAADF del material NiFe 1:1 se presentan en la figura 3.30, se puede observar una morfología esférica, con diámetros que oscilan en su mayoría en el rango de 10-30 nm, siendo más predominante los tamaños entre 15 y 20 nm. Los puntos brillantes en el contraste Z corresponden a partículas de Ni y Fe, los cuales son elementos con números atómicos más pesados comparados al carbono.

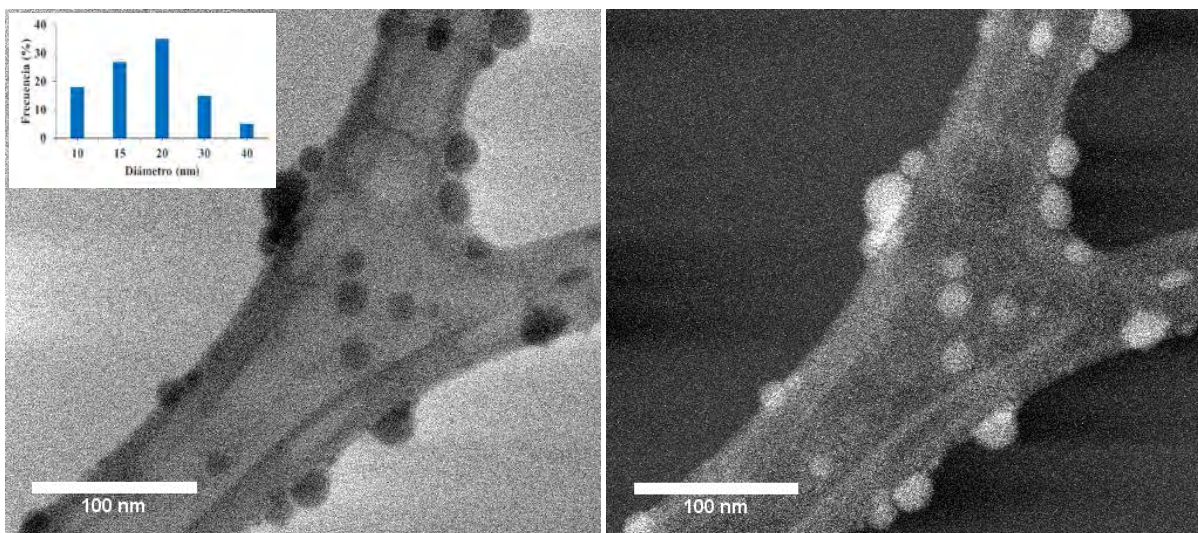


Figura 3.30. Micrográficas (a) STEM y (b) HAADF del nanocatalizador de NiFe 1:1.

Las muestras de Ni, Mo, Fe, NiMo 1:1 y NiFe 1:1 presentaron morfología esférica y tamaños similares a los resultados por DLS y SAXS. Variaciones de ± 3 nm de tamaño son observados en los resultados por diversas técnicas, debido que los diferentes métodos de caracterización requieren de la preparación de la muestra para facilitar el análisis, en el caso del DLS la muestra debe presentarse diluida, el SAXS es una técnica que puede analizar muestras con altas concentraciones surfactante debido que el principio de esta técnica se basa en las diferencias de densidades electrónicas y la microscopía requiere de muestra seca sin residuos orgánicos, para que estos no intervengan en el análisis.

3.1.7 Determinación de la composición química mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

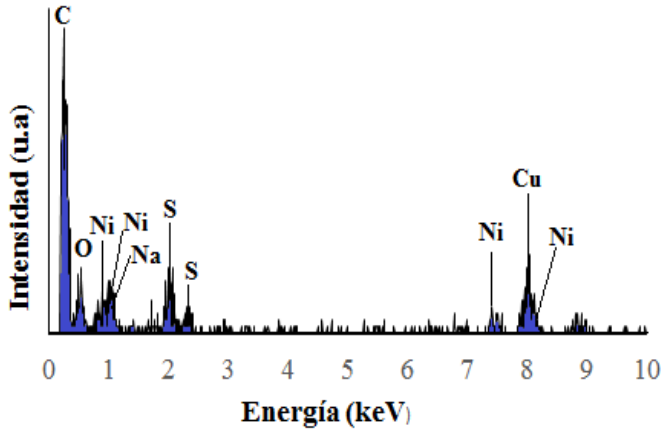
Los elementos de Ni, Mo, y Fe fueron detectados en cada muestra sobre la imagen STEM mediante la técnica de EDX dentro de un tamaño de 50 nm de diámetro.

Los resultados de las señales de los elementos identificados se presentan en los espectros de las figuras 3.31- 3.35, en las tablas se muestran los resultados de composición química donde se confirman la presencia de los metales de Ni, Mo y Fe.

En los espectros se puede observar la presencia de carbono, el cual forma parte de la composición de la rejilla donde la muestra fue depositada. También se observa la presencia del oxígeno esta señal posiblemente sea del plástico formvar que forma parte también de la rejilla o de algunos óxidos presentes como los resultados reportados en la sección 3.1.2. Otros elementos como el sodio y azufre provenientes del surfactante dodecibencesulfonato de sodio se hicieron presentes en el análisis, residuos que no se alcanzaron a retirar en su totalidad al momento del lavado de las nanopartículas.

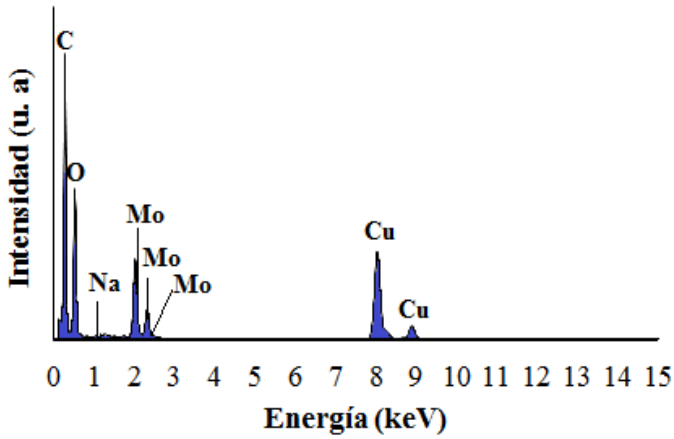
En la figura 3.34, se observa el espectro de NiMo 1:1, donde se obtuvo 5.70 % atómico para el Ni y 4.97 % atómico para el Mo. La figura 3.35 presenta el espectro de NiFe 1:1, en este análisis se obtuvieron 8.56 % y 7.36 % atómico para el Ni y Fe respectivamente.

Los porcentajes atómicos para estas dos muestras con proporción 1:1 se encontraron muy cercanos, sin embargo, este análisis se considera puntual y es susceptible a variaciones en el porcentaje en peso y en el porcentaje atómico que se puedan obtener.



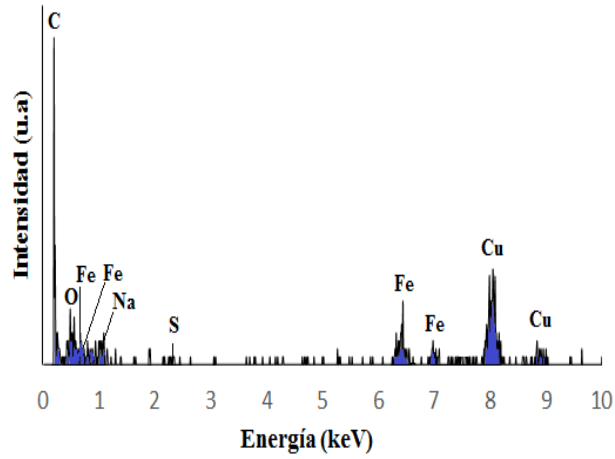
| Ni | | |
|----------|-----------|-----------|
| Elemento | % en peso | % atómico |
| O | 61.21 | 80.62 |
| Na | 6.87 | 6.29 |
| S | 5.43 | 3.58 |
| Ni | 26.49 | 9.51 |

Figura 3.31. Espectro de la muestra de Ni.



| Mo | | |
|----------|-----------|-----------|
| Elemento | % en peso | % atómico |
| O | 78.34 | 94.30 |
| Na | 2.13 | 1.78 |
| Mo | 19.53 | 3.92 |

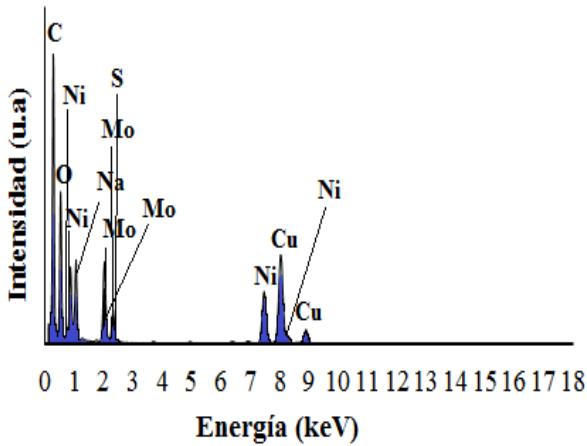
Figura 3.32. Espectro de la muestra de Mo.



a) Fe

| Elemento | % en peso | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O | 63.24 | 83.73 |
| Na | 3.45 | 3.17 |
| S | 1.63 | 1.08 |
| Fe | 31.68 | 12.02 |

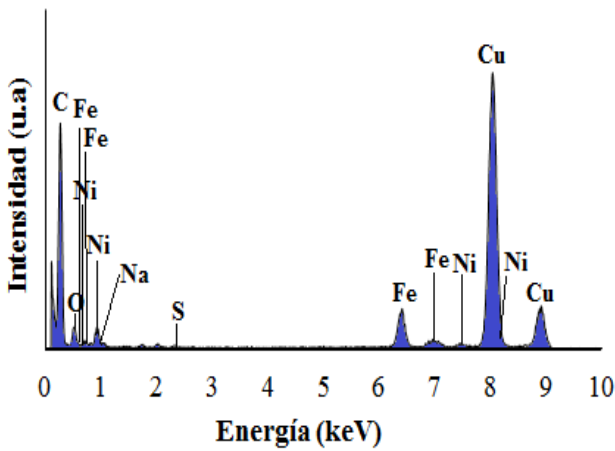
Figura 3.33. Espectro de la muestra de Fe.



NiMo 1:1

| Elemento | % en peso | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O | 58.8 | 84.31 |
| Na | 3.11 | 3.10 |
| S | 2.67 | 1.91 |
| Ni | 14.6 | 5.70 |
| Mo | 20.82 | 4.98 |

Figura 3.34. Espectro de la muestra de NiMo 1:1.



NiFe 1:1

| Elemento | % en peso | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O | 54.32 | 78.72 |
| Na | 2.87 | 2.89 |
| S | 3.41 | 2.47 |
| Ni | 21.67 | 8.56 |
| Fe | 17.73 | 7.36 |

Figura 3.35. Espectro de la muestra de NiFe 1:1.

3.1.8 Determinación de tamaño de partícula y estructura mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Alta Resolución (HRTEM)

Microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución (TEM/HRTEM) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDX), fueron usadas para obtener información de las partículas presentes en NiMo 1:1 (Figura 3.36 a-c) y NiFe 1:1 (Figura 3.37 a-f). La figura 3.36 (a) muestra la imagen TEM donde se observa una morfología esférica con algunos pequeños agregados y diámetros promedio entre 5 hasta 60 nm, con una mayor población entre 15 nm-35 nm, estos resultados concuerdan con los obtenidos en las PDDF's de agregados (SAXS). La figura 3.36 (c) presenta el EDX donde se confirmó la presencia de Ni y Mo. Los resultados de HRTEM presentaron algunas especies con arreglos periódicos como se observan en la figura 3.36 (b), las distancias interplanares identificadas fueron de 0.242 nm correspondiente para MoO₂ (101) (tarjeta 00-002-0422) y de 0.203 nm correspondiente para Ni (101) (tarjeta 04-002-8298), ambas fases se confirman mediante los resultados de XPS para el material NiMo 1:1. Sin embargo en la mayoría de las partículas no se distinguieron arreglos periódicos.

Para el caso de NiFe 1:1, las figuras 3.37 (a-d) corresponden a imágenes TEM campo oscuro, donde se observa morfología esférica y tamaños de diámetro promedio por debajo de 60 nm. En la imagen 3.37 (a) se observa buena dispersión de nanopartículas con presencias de algunos aglomerados, los tamaños promedios oscilan entre 5-55 nm, con una mayor población en 20 nm, dentro de estos valores se encuentra los reportados por el método de Guinier y las PDDF's obtenidas por SAXS. La imagen 3.37 (b) es obtenida con mayor magnificación presentándose buena dispersión de las nanopartículas con tamaños entre 5 -65 nm, en la imagen 3.37 (c) se observan aglomerados formados por pequeños tamaños de nanopartículas entre 2-14 nm, esta imagen representa la unión de nanopartículas como se mostró en la figura 3.20 (d). La imagen 3.37 (d) representa nanopartículas de otras áreas de la muestra donde se observa buena distribución y tamaños con mayor población en 15 nm, tamaños también identificados por los métodos SAXS.

La imagen de HRTEM de la Figura 3.37 (e) presenta como las nanopartículas se encuentran agregadas, además no se observan arreglos cristalinos posiblemente a una reducción rápida de los precursores metálicos ^[117] o posiblemente a un recubrimiento de surfactante como se observa en la figura 3.37 (d). Por lo tanto, algunos tamaños obtenidos de la imagen TEM presentaron un diámetro mayor debido a la agregación de nanopartículas. La figura 3.37 (f) presenta el EDX obtenido de la imagen TEM donde se confirma la presencia de los metales de Ni y Fe.

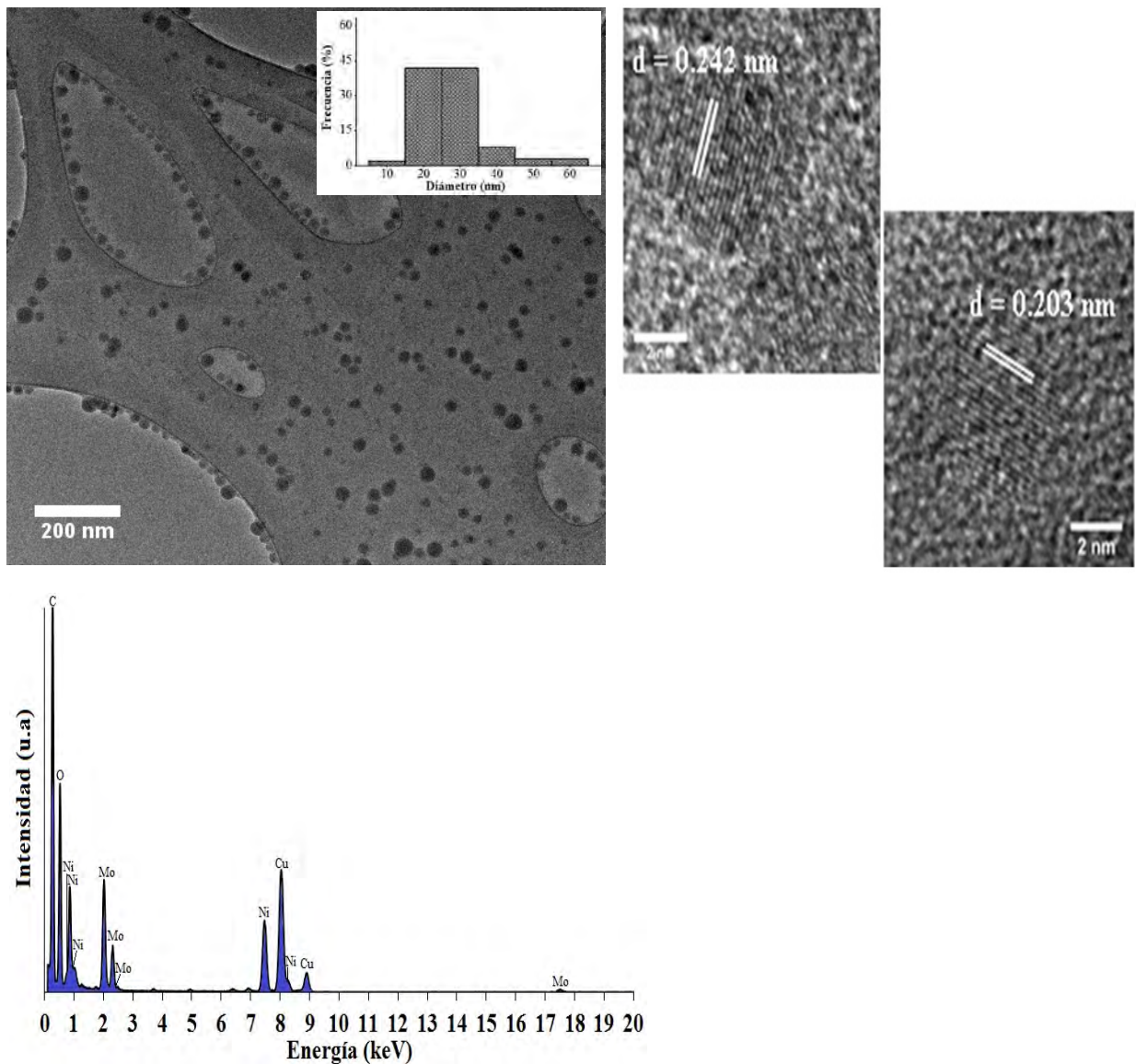


Figura 3.36. (a) TEM, (b) HRTEM, (c) EDX de NiMo 1:1.

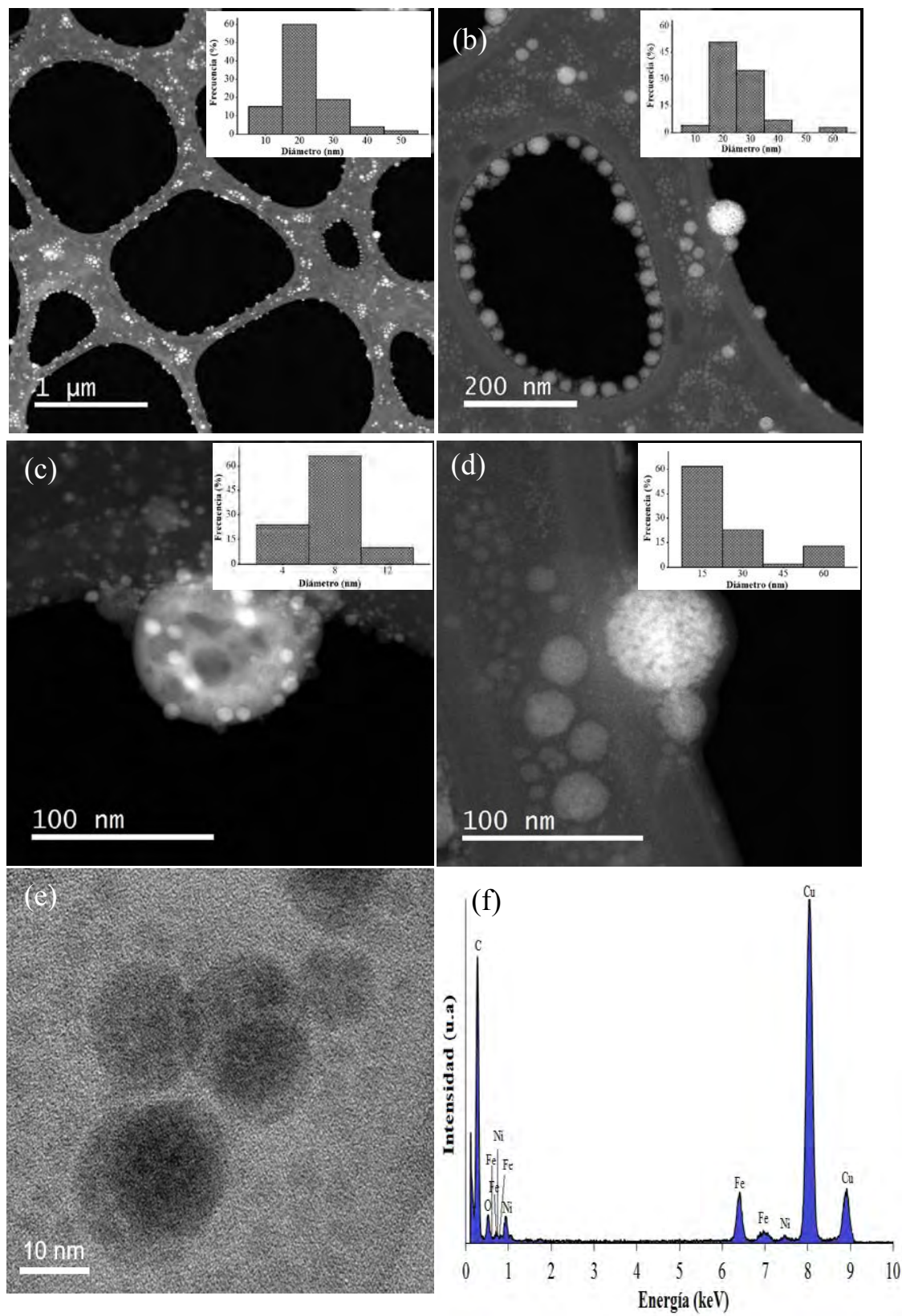


Figura 3.37 (a), (b), (c), (d) TEM (e) HRTEM, (f) EDX de NiFe 1:1.

3.2. Actividad catalítica

Las pruebas de reacción catalítica se llevaron a cabo usando un reactor batch, donde se evaluaron nueve nanomateriales. Los productos de reacción fueron analizados por métodos físicos y químicos y se compararon con el crudo de partida y con los productos de la reacción térmica.

Las propiedades del crudo pesado AG72 con 13.1 °API y 32.5% peso de asfaltenos se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Propiedades fisico-químicas del AG72 antes de las pruebas de reacción.

| Propiedades | Valores |
|--------------------------|---------|
| Viscosidad @ 25°C / [cP] | 9998 |
| Gravedad API / [°] | 13.1 |
| Saturados / [% peso] | 15.5 |
| Aromaticos / [% peso] | 21.5 |
| Resinas [% peso] | 30.5 |
| Asfaltenos / [% peso] | 32.5 |
| S / [% peso] | 5.99 |
| N / [ppm] | 4687 |

3.2.1 Gravedad API

En la tabla 3.6 se observa 13.1 °API para AG72, aumentando a 14 °API después de la reacción térmica del crudo con el gel obtenido de la solución micelar (AG72-SM). Se puede observar un ligero incremento de 15, 16 y 15.5 °API para Ni, NiMo 1:0.33 y NiFe 1:0.33 respectivamente, siendo estos nanomateriales los que presentan mayor cantidad de níquel y mayor tamaño promedio de nanopartícula. Es notable que el níquel interviene posiblemente en algunas otras reacciones que no favorecen en el craqueo catalítico. El Fe mostró el mejor resultado 18.5 °API seguido de los materiales NiFe 1:3, NiMo 1:3, NiFe 1:1 y NiMo 1:1 donde los resultados se presentaron entre el rango de 18 -18.3 °API, sin

embargo, estos resultados se encuentran todavía dentro de la categoría de un crudo pesado, debido que los rangos de la gravedad API de aceites de crudos pesados generalmente son de 10° a 20° [118]. Un factor importante en el incremento de los $^{\circ}$ API de estos nanomateriales fue el tamaño de nanopartícula.

Tabla 3.6 Gravedad API del crudo antes y después de reacción.

| Reacción | Muestra | $^{\circ}$ API |
|----------|-------------|----------------|
| 1 | AG72 | 13.1 |
| 2 | AG72-SM | 14 |
| 4 | Ni | 15 |
| 5 | NiMo 1:0.33 | 17 |
| 6 | NiMo 1:1 | 18 |
| 7 | NiMo1:3 | 18.2 |
| 8 | Mo | 16.3 |
| 9 | NiFe 1:0.33 | 17 |
| 10 | NiFe 1:1 | 18 |
| 11 | NiFe 1:3 | 18.3 |
| 12 | Fe | 18.5 |

3.2.2 Análisis Reológico

Los análisis reológicos se llevaron a cabo en un reómetro modelo Haake Mars marca Thermo Scientific, con una geometría de discos paralelos, se efectuaron 100 mediciones por muestra a temperatura ambiente con velocidades de corte entre 0 y 190 s^{-1} .

La figura 3.38 muestra el reograma del crudo de partida AG72 el cual presenta una viscosidad inicial de 9998 cP, conforme avanza la velocidad de corte la viscosidad disminuye hasta 7668 cP, característica de un fluido no newtoniano.

La figura 3.39 muestra los reogramas de los productos de reacción empleando los nanomateriales, donde se observan en su mayoría comportamientos de fluidos no newtonianos, es notable que a bajas velocidades de corte la viscosidad se presenta por arriba de 900 cP y conforme se incrementa la velocidad de corte disminuye hasta 150 cP. Para Fe y NiMo1:3 el comportamiento de la viscosidad es de un fluido newtoniano donde se observa a bajas velocidades de corte la viscosidad sin cambio representativo conforme

incrementa la velocidad de corte. Los valores de viscosidad a 100 s^{-1} y temperatura ambiente se muestran en la tabla 3.7, donde la viscosidad del $\text{NiFe } 1:3 < \text{NiMo } 1:3 < \text{Fe} < \text{NiMo } 1:0.33 < \text{NiFe } 1:1 < \text{NiMo } 1:1 < \text{NiFe } 1:0.33 < \text{Mo} < \text{Ni} < \text{AG72-SM} < \text{AG72}$. Este análisis es sensible a pequeños cambios en la temperatura, calibración de equipo y colocación de muestra.

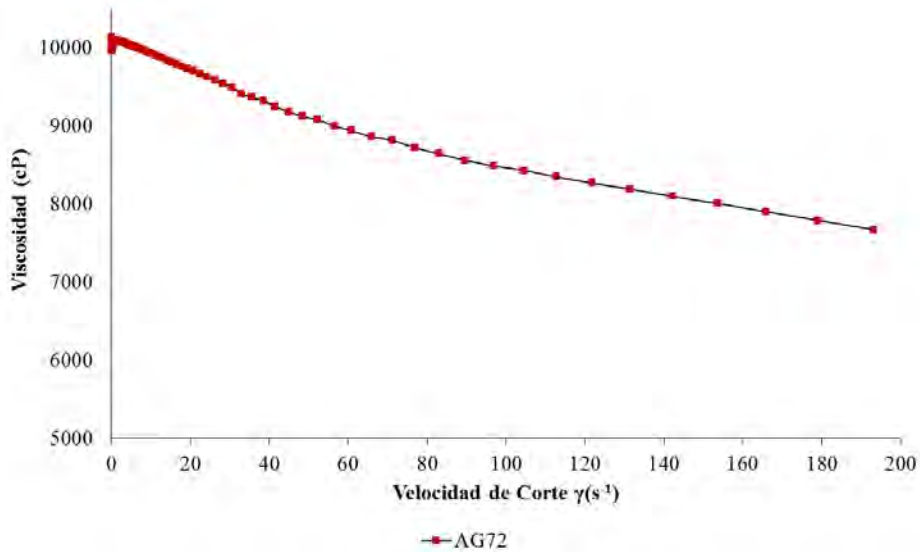


Figura 3.38. Réograma del crudo AG72.

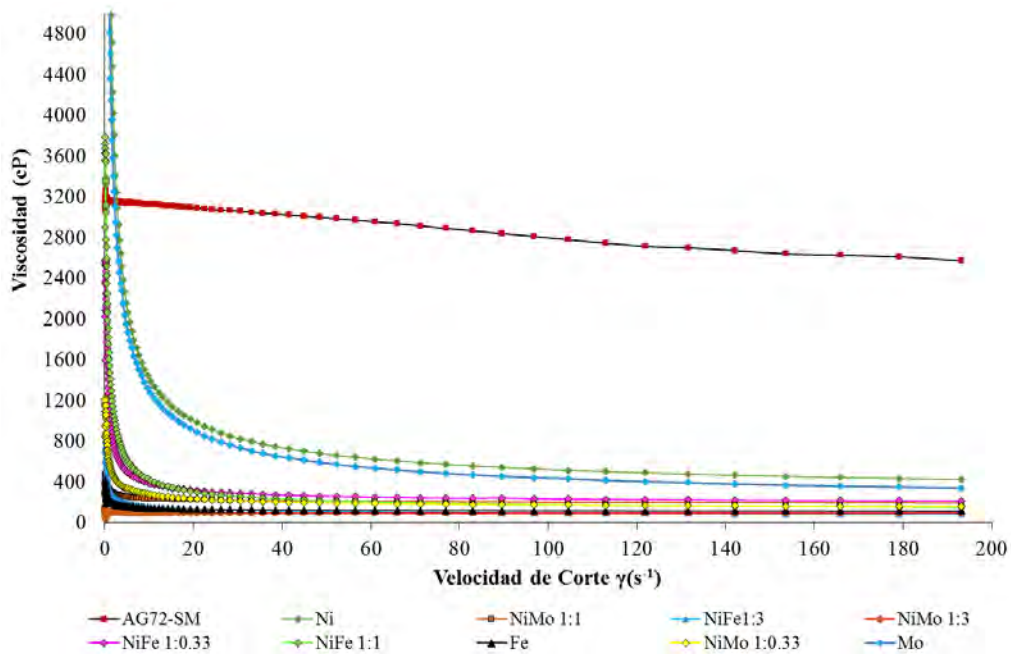


Figura 3.39. Reogramas de los productos de reacción.

Tabla 3.7. Viscosidad del crudo de partida y de los productos de reacción a 100 s⁻¹.

| Viscosidades (cP) | | | | | | | | | | |
|-------------------|---------|-------|-------------|----------|----------|-------|-------------|----------|----------|-------|
| AG72 | AG72-SM | Ni | NiMo 1:0.33 | NiMo 1:1 | NiMo 1:3 | Mo | NiFe 1:0.33 | NiFe 1:1 | NiFe 1:3 | Fe |
| 8483 | 2810 | 529.4 | 174.1 | 203 | 95.98 | 442.6 | 234.1 | 178.3 | 95.39 | 117.5 |

3.2.3 Determinación de las fracciones de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

El análisis SARA fue realizado en el crudo pesado AG72 y en los productos de reacción donde se emplearon los nanomateriales, los resultados de cada una de las fracciones obtenidas para los diversos nanocatalizadores se presentan en la tabla 3.8, observándose las tendencias de comportamiento en las figuras 3.40- 3.44.

Tabla 3.8. Fracciones SARA del crudo AG72 y productos de reacción.

| Fracción | AG72 | AG72-SM | Ni | NiMo 1:0.33 | NiMo 1:1 | NiMo 1:3 | Mo | NiFe 1:0.33 | NiFe 1:1 | NiFe 1:3 | Fe |
|----------------------------------|------|---------|------|-------------|----------|----------|------|-------------|----------|----------|------|
| Saturados (%peso) | 15.5 | 18.5 | 19.6 | 22 | 20.9 | 22.3 | 20 | 21 | 20.5 | 23.4 | 23.5 |
| Aromáticos (%peso) | 21.5 | 23.5 | 26.6 | 33 | 29.6 | 31 | 26.5 | 31.1 | 32 | 33.5 | 35 |
| Resinas (%peso) | 30.5 | 30 | 28.3 | 24 | 26.5 | 27 | 28.5 | 27.5 | 27 | 24.8 | 23 |
| Asfaltenos (%peso) | 32.5 | 28 | 25.5 | 21 | 23 | 19.7 | 25 | 20.4 | 20.5 | 18.3 | 18.5 |
| Conversión de Asfaltenos (%peso) | 0.0 | 14.0 | 21.6 | 35.5 | 29.3 | 39.5 | 23.2 | 37.3 | 37.0 | 43.8 | 43.1 |

Se observa un incremento en la fracción de saturados para los productos de reacción donde se usaron nanocatalizadores, comparados con el crudo inicial AG72 y el de la reacción térmica con la solución micelar AG72-SM, los cuales presentaron 15.5 y 18.5 % peso de saturados. Es notable el incremento de esta fracción en los productos de reacción usando los materiales con mayor contenido de hierro NiFe 1:3 (23.4 % peso), en el material

con solo contenido de hierro Fe (23.5 % peso) y en el material bimetálico NiMo 1:3 (22.3% peso), siendo estos materiales los que presentaron menor tamaño de nanopartícula.

Ni y Mo presentaron 19.6 % peso y 20 % peso respectivamente, seguidas de NiFe 1:1, NiMo 1:1, NiFe 1:0.33 y NiMo 1:0.33 donde se presentan valores entre 20.5 -22 % peso (ver figura 3.40), estos nanomateriales mostraron un mayor tamaño promedio de nanopartículas con agregados, excepto el Mo el cual presento tamaños pequeños, sin embargo la actividad no fue representativa como lo hicieron los materiales de la serie NiMo promovidos con Ni.

La fracción correspondiente a los aromáticos presento similar tendencia de incremento como se observo en los saturados para los productos de reacción donde se usaron los nanocatalizadores, entre 26.5% -35 % peso de aromáticos fueron registrados (ver figura 3.41), resultando con mejor rendimiento los materiales de Fe y NiFe 1:3.

La fracción de resinas para el crudo de partida fue de 30.5 % peso, un 23 % peso presento el producto de reacción del nanocatalizador Fe. Para el Ni y Mo se presentaron fracciones de 28.3 ± 2 % peso. El resto de los catalizadores presentaron una disminución entre 24 %- 27% peso (ver figura 3.42).

La fracción más pesada conocida como asfaltenos disminuyo tanto en el producto de la reacción con la solución micelar AG72-SM como en los productos de reacción donde se usaron los nanocatalizadores como se muestra en la tabla 3.8.

La secuencia de mayor a menor actividad en la reducción de cantidad de asfaltenos de los materiales es NiFe 1:3 > Fe > NiMo 1:3 > NiFe 1:0.33 > NiFe 1:1 > NiMo 1:0.33 > NiMo 1:1 > Mo > Ni > AG72-SM > AG72. La influencia del tamaño de las nanopartículas, el contenido de hierro y las especies encontradas mediante XPS son factores que contribuyen en las reacciones de hidroprocesamiento; además, cuando se encuentra el níquel y el molibdeno en el material con bajo contenido de níquel proporciona una mayor conversión como es el caso de NiMo 1:3. Es importante mencionar que el decremento en la

cantidad de asfaltenos obtenido en el producto de reacción de AG72-SM es debido al hidropesamiento térmico (ver figura 3.43).

La figura 3.44 muestra la conversión de asfaltenos, se puede observar un 14 % de conversión para el AG72-SM, seguido del material Ni con 21.6 %, este material presento los tamaños promedio más grandes de nanoparticulas y formación de agregados, sin embargo, la actividad de conversión en la fracción pesada es representativa. Los materiales que oscilan entre 29.3- 37 % son aquellos que contienen igual o mayor cantidad de níquel en la serie NiMo y NiFe. En los casos que contienen una mayor proporción de hierro como son los materiales NiFe 1:3 y Fe, así como el material NiMo 1:3 con menos cantidad de níquel presentaron mayores conversiones de asfaltenos entre 39.5%-43.1 %.



Figura 3.40. Fracción de saturados en crudo de partida y productos de reacción.

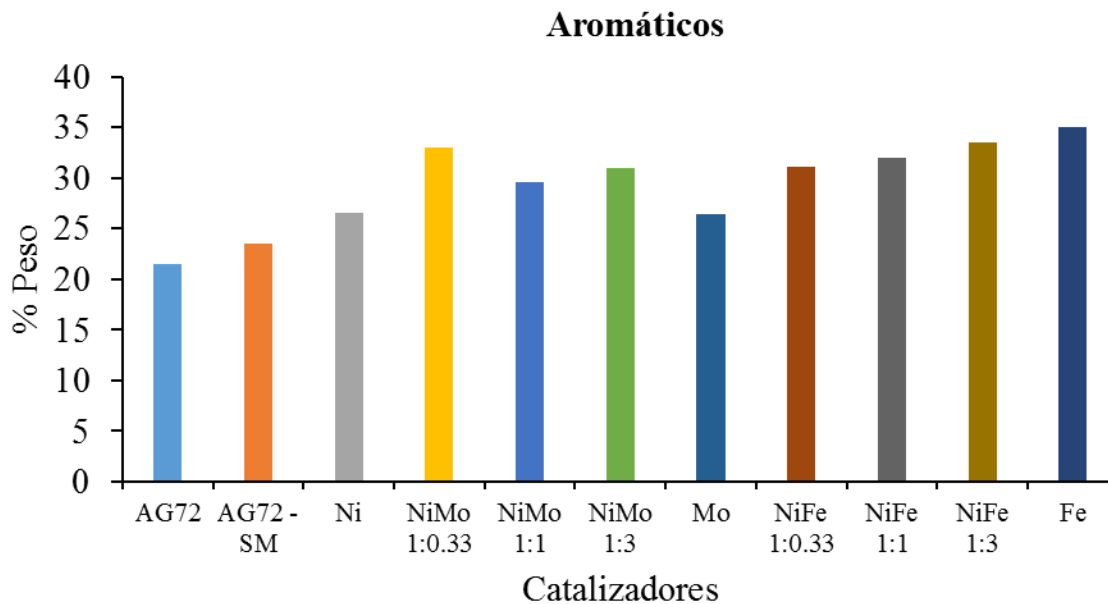


Figura 3.41. Fracción de aromáticos en crudo de partida y productos de reacción.

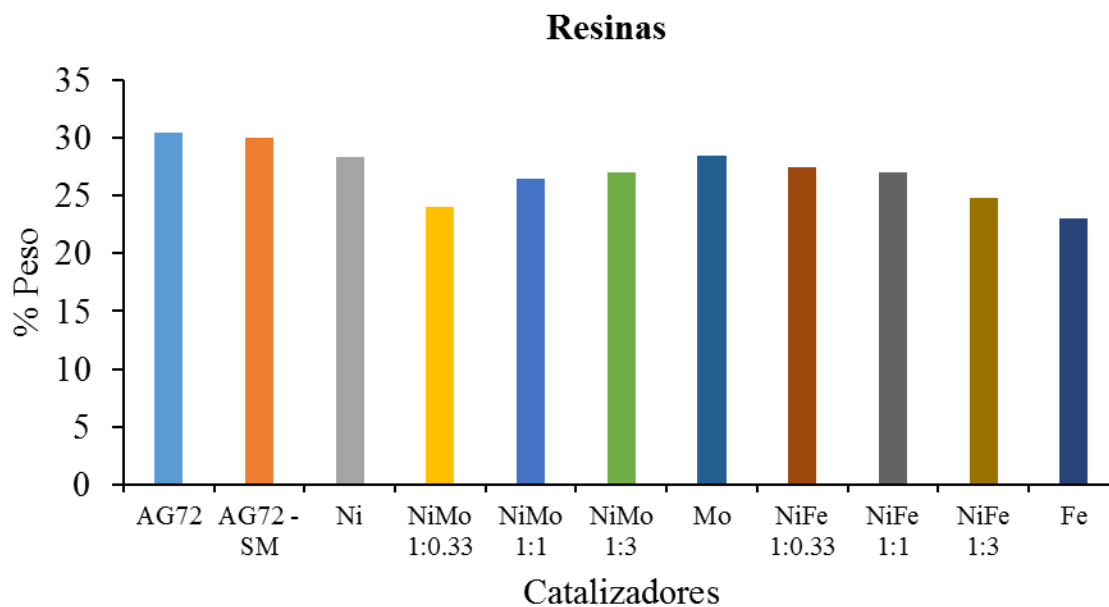


Figura 3.42. Fracción de resinas en crudo de partida y productos de reacción.

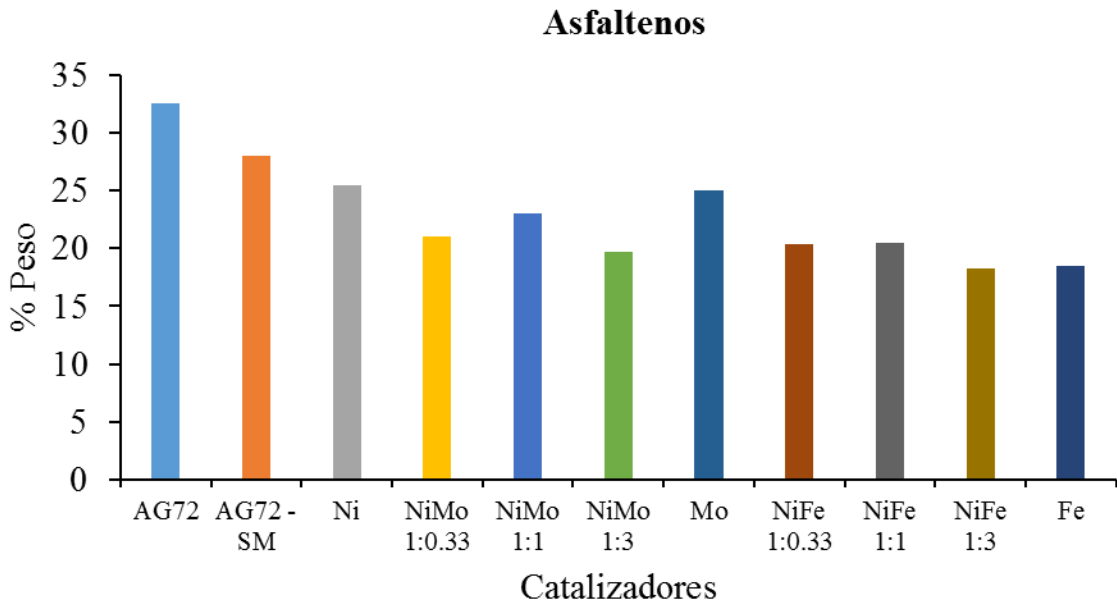


Figura 3.43. Fracción de asfaltenos en crudo de partida y productos de reacción.

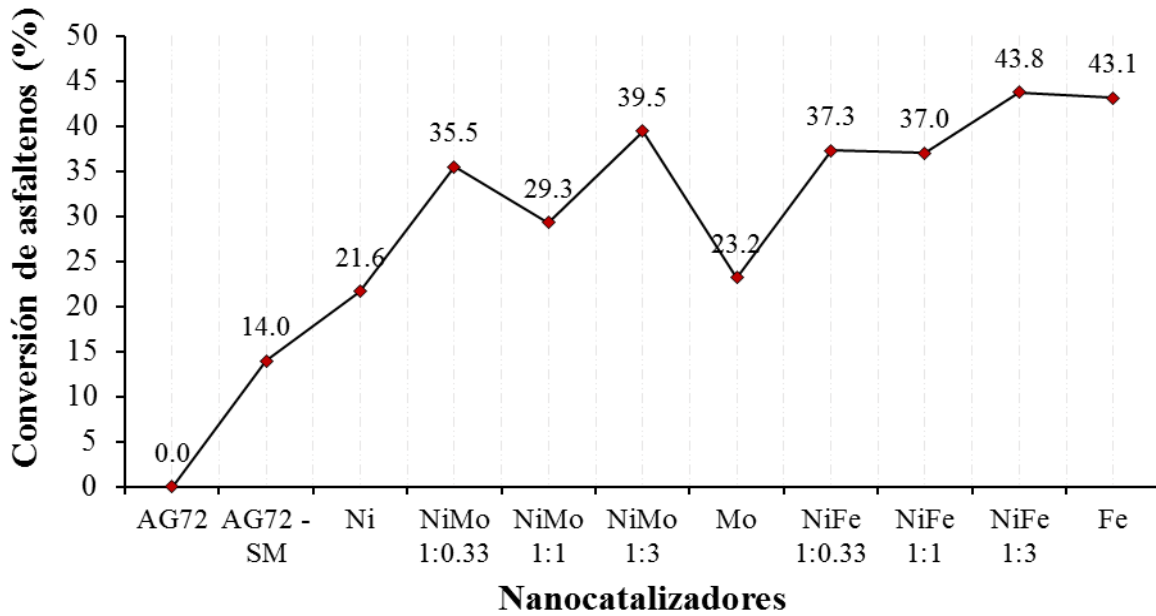


Figura 3.44. Conversión de asfaltenos presentes en el crudo de partida y productos de reacción.

3.2.4 Remoción de azufre y Nitrógeno

La tabla 3.9 muestra los resultados de porcentajes de conversión de HDS y HDN del crudo de partida y de los productos de reacción, siendo estas reacciones importantes en el hidroprocesamiento para la remoción de impurezas en los componentes del crudo.

Las conversiones más representativas de HDS resultaron en los nanocatalizadores bimetalicos de las series NiMo y NiFe presentando alrededor de un 31 % de conversión en promedio. Usualmente un catalizador NiM (M=Metal) remueve azufre, nitrógeno y metales en alimentaciones de crudo pesado a presiones elevadas de hidrógeno y tratamientos térmicos ^[120]. Los catalizadores compuestos por NiMo han resultado en previas investigaciones eficientes en la remoción del azufre, debido que los catalizadores promovidos usualmente por níquel o cobalto consisten en la aceleración de apertura del enlace C-S por ceder el átomo de azufre, cual forma el puente entre el ion molibdeno y el promotor, con propiedades más básicas ^[119, 120]. El material Mo fue el que presento menos remoción de azufre disminuyendo a 4.8 % peso de 5.99 % peso que contenia el crudo de partida AG72 (ver figura 3.45).

Los materiales NiFe 1:1, NiFe 1:3 y Fe fueron activos tanto en remoción de azufre y nitrógeno debido a sus fases reportadas en las sección 3.1.2 donde fueron localizadas especies de Fe^(II) (2p_{3/2}) y Fe^(III) (2p_{1/2}) asociadas a los compuestos FeS^[79] y Fe₂O₃^[80, 96]. El NiFe 1:0.33 presento especies de Fe^(II) (2p_{3/2}) y Fe^(III) (2p_{1/2}), asociadas a los compuestos químicos de FeS^[92] y FeOOH^[93] presentando menor remoción de azufre (27.4%) dentro de la serie NiFe.

Las reacciones de HDN involucran la conversión de compuestos nitrogenados no básicos tales como los derivados del pirrol y las porfirinas son destruidas para convertirse en productos básicos ^[119]. Además HDN incluye dos reacciones claves: la hidrogenación de anillos nitrogenados y la hidrogenolisis de los enlaces C-N para producir amoníaco e hidrocarburos.

La figura 3.46, muestra los materiales que presentaron mayor remoción de nitrógeno en este caso sobresalieron los de la serie NiFe seguidos de la serie NiMo. El orden de mayor a menor actividad de remoción fue: NiFe 1:3 > NiFe1:1 > Fe > NiFe1:0.33 > Ni > NiMo1:0.33 > NiMo1:1 > NiMo1:3 > Mo > AG72-SM > AG72. Es claro que los catalizadores bimetalicos NiMo muestran buena actividad tanto en hidrodesnitrogenación como en hidrodesulfuración como se ha reportado previamente por Maite y Ancheyta (2003) [121].

Los catalizadores NiFe también presentaron buena actividad de remoción de N y S, materiales que considero estudiar en futuras investigaciones debido a la escasa información, sin embargo la actividad posiblemente se deba al tamaño de las nanopartículas, la buena dispersión del material sobre el crudo y las fases activas contenidas en los materiales y las fases in-situ formadas durante la reacción.

Las figuras 3.45 y 3.46 muestran la conversión de HDN y HDS, así como la cantidad del azufre (% peso) y del nitrógeno (ppm).

Tabla 3.9. Remoción de azufre y nitrógeno en el crudo de partida y productos de reacción.

| Nanocatalizador | S, %p | %Conversión | | %conversión |
|-----------------|-------|-------------|----------------------|-------------|
| | | HDS | N ₂ , ppm | HDN |
| AG72 | 5.99 | 0.0 | 4687 | 0.0 |
| AG72 –SM | 5.03 | 16.1 | 4280 | 8.7 |
| Ni | 4.2 | 29.9 | 3301 | 29.6 |
| NiMo 1:0.33 | 3.98 | 33.6 | 3330 | 29.0 |
| NiMo 1:1 | 4.12 | 31.3 | 3475 | 25.9 |
| NiMo 1:3 | 4.28 | 28.6 | 3595 | 23.3 |
| Mo | 4.8 | 19.9 | 4080 | 13.0 |
| NiFe 1:0.33 | 4.35 | 27.4 | 3188 | 32.0 |
| NiFe 1:1 | 4.01 | 33.1 | 3060 | 34.7 |
| NiFe 1:3 | 3.91 | 34.8 | 2999 | 36.0 |
| Fe | 4.3 | 28.3 | 3266 | 30.3 |

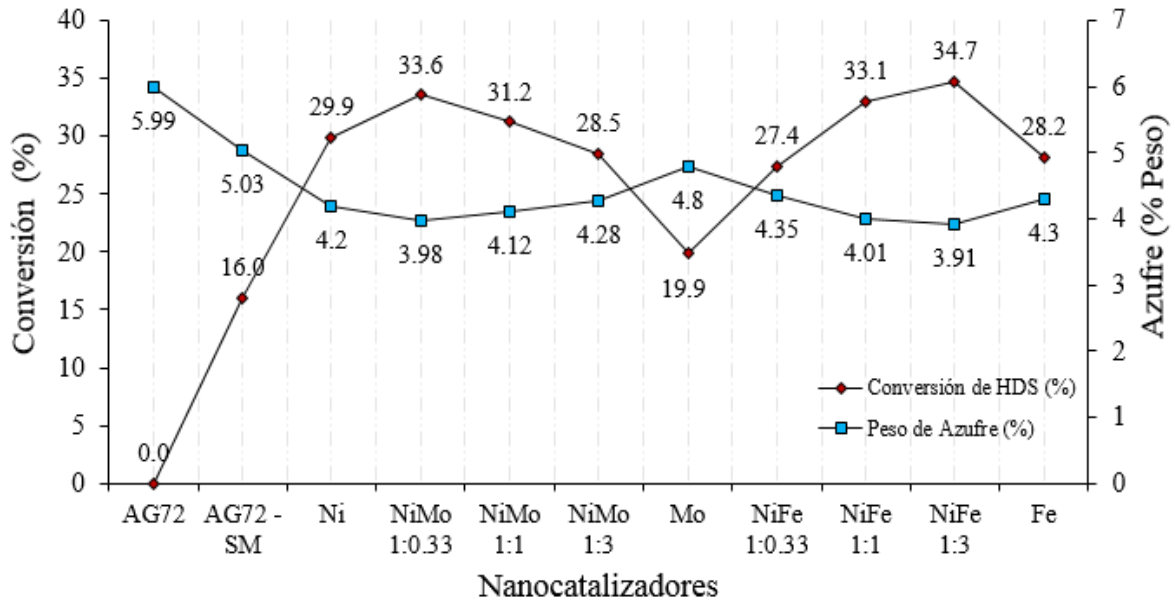


Figura 3.45. Conversión de HDS del crudo de partida y de los productos de reacción.

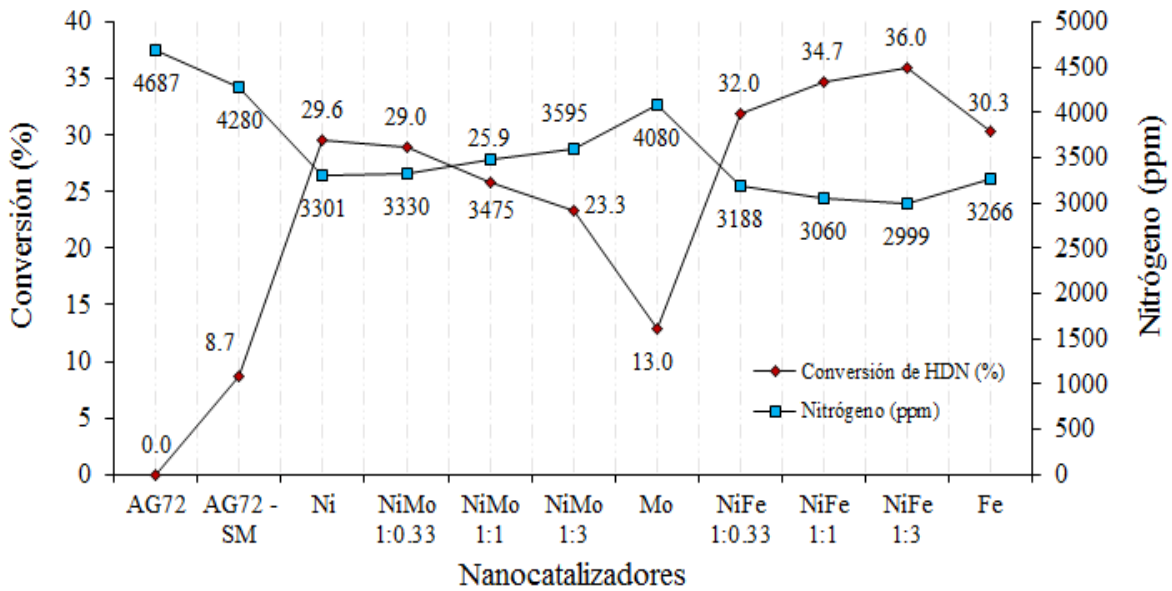


Figura 3.46. Conversión de HDN del crudo de partida y de los productos de reacción.

3.2.5 Análisis de gases de refinería

En condiciones de hidrogenación, se lleva a cabo el rompimiento de compuestos de alto peso molecular que contienen S y N, dando lugar a la hidrogenación produciendo al mismo tiempo hidrocarburos más ligeros (+ de 5 carbonos) y gases como metano, etano y propano como productos secundarios. La HDN y HDS incluyen dos reacciones claves: la hidrogenación de anillos nitrogenados e hidrogenólisis de los enlaces C-N para dar amonio e hidrocarburos ^[122].

El sulfuro de hidrógeno se genera a consecuencia de la hidrogenación y remoción de azufre de los compuestos que lo contienen por ejemplo: compuestos cíclicos, mercaptanos, tiofenos etc ^[123]. Los parámetros clave que afectan la conversión de los compuestos en las reacciones de hidrotreamiento son la presión del hidrógeno, la naturaleza de los componentes del nitrógeno y azufre, temperatura, composición del catalizador, tiempo de contacto, relación H₂S: H y alguno otros ^[119].

La tabla 3.10 presenta la composición de gases de refinería, obtenidos de las muestras de gases tomadas al final de la reacción. Se observa que el hidrógeno representa menos del 92 %mol/g para los productos de reacción donde estuvieron presentes los nanocatalizadores, excepto para el caso del Mo que presenta un 98.44 % mol/g, valor cercano a AG72-SM con 98.47 % mol/g.

Se puede observar en todos los análisis la presencia de altas cantidades de %mol/g de H₂S, excepto para el Mo. Estos resultados representan la actividad catalítica de los nanocatalizadores. Dentro de los análisis de refinería se presenta mayor cantidad en %mol/g de H₂S, nitrógeno y metano para los materiales NiMo 1:0.33 (5.08, 3.49 y 9.89 %mol/g), NiFe 1:1 (3.49, 6.41 y 1.87 %mol/g) y NiFe 1:3 (9.89, 12.83 y 1.26 %mol/g) respectivamente. El H₂S (%mol/g) de los materiales NiMo 1:0.33, NiMo 1:1 y NiMo 1:3 presentaron las cantidades de 5.08, 2.95 y 2.34 %mol/g respectivamente, valores próximos observados para el material Ni con 2.84 %mol/g. Se puede observar que el material con mayor cantidad de níquel y menor fase activa (NiMo 1:0.33) presento mayor actividad. Es posible la formación in-situ de fases características de materiales para HDS, en este caso el níquel juega un papel preponderante como promotor, debido que esta reportado que el rol

del promotor de un catalizador HDS (generalmente níquel o cobalto) consiste en la aceleración de la escisión del enlace C-S donando al átomo de azufre y modificando las propiedades ácido-base del catalizador ^[120].

Los materiales NiFe 1:0.33, NiFe 1:1, NiFe 1:3 y Fe presentaron (2, 3.49, 9.89 y 1.14 %mol/g de H₂S, estos materiales favorecieron las reacciones de hidrodesulfuración debido a la presencia de fases de FeS presentes en los materiales así como óxidos metálicos Fe₂O₃, posibles fases in situ formadas y tamaños pequeños de nanopartículas. Además se observa que conforme aumenta la cantidad de hierro en la serie NiFe se incrementa la producción de H₂S.

Previas investigaciones han reportado la conversión en HDS al emplear catalizadores FeMo en función de la relación atómica (Fe/Fe+Mo), donde el catalizador 100% Fe ha mostrado un desempeño favorable cuando este se encuentra sin otro metal, reduciendo el azufre hasta 10300 ppm de un total de 20500 ppm contenidas en el VHGO virgen, debido que el método de preparación del catalizador conduce a la producción de nanopartículas FeS, además a medida que aumenta la relación atómica del metal promotor Fe en los catalizadores se reporta una disminución en la conversión, tendencia en donde el hierro no ejerce un efecto promotor sobre la fase activa correspondiente (MoS₂), reportándose valores de conversión en HDS de los catalizadores bimetalicos menores en comparación del catalizador 100% Mo el cual reduce hasta 14400 ppm ^[124]. El catalizador más activo en HDS reportado es el de 15% Fe 85% Mo al ser relacionado con los demás catalizadores bimetalicos y el mínimo valor reportado para la conversión en HDS fue para el catalizador 45% Fe 55%Mo ^[124].

En otras investigaciones realizadas con base a sulfuros FeMo másicos empleados en las reacciones de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno se ha encontrado un máximo de actividad cuando el Fe se encuentra en un porcentaje igual a 55% ^[125].

Tabla 3.10. Análisis de Gases de refinería del producto de gas de reacción.

| Gases (%mol /g) | AG72 - SM | Ni | NiMo 1:0.33 | NiMo 1:1 | NiMo 1:3 | Mo | NiFe 1:0.33 | NiFe 1:1 | NiFe 1:3 | Fe |
|---------------------|-----------|--------|-------------|----------|----------|--------|-------------|----------|----------|--------|
| Hydrogen | 98.474 | 88.199 | 83.029 | 89.292 | 89.342 | 98.447 | 89.783 | 81.134 | 39.687 | 92.952 |
| C5=/C6+ | 0.027 | 1.213 | 0.44 | 1.1375 | 0.726 | 0.027 | 0.473 | 0.949 | 0.681 | 0.249 |
| Propano | 0.033 | 0.710 | 1.271 | 0.751 | 0.547 | 0.033 | 0.605 | 0.801 | 4.256 | 0.306 |
| Acetyleno | 0.006 | 0.042 | 0.052 | 0.0287 | 0.018 | 0.006 | 0.013 | 0.028 | 0.083 | 0.01 |
| Propyleno | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ S | 0.463 | 2.847 | 5.085 | 2.954 | 2.344 | 0.462 | 2.005 | 3.49 | 9.89 | 1.141 |
| i-Butane | 0.003 | 0.269 | 0.311 | 0.268 | 0.133 | 0.003 | 0.186 | 0.269 | 0.679 | 0.065 |
| Propadieno | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| n-Butano | 0.014 | 0.800 | 0.711 | 0.771 | 0.311 | 0.014 | 0.407 | 0.676 | 19.24 | 0.13 |
| 1-Buteno | 0 | 0.017 | 0.009 | 0.010 | 0.002 | 0 | 0.002 | 0.007 | 0.021 | 0.002 |
| i-Butileno | 0 | 0.019 | 0.01 | 0.015 | 0.002 | 0 | 0.002 | 0.021 | 0.026 | 0.002 |
| t-2-Buteno | 0 | 0.013 | 0.1 | 0.0101 | 0.003 | 0 | 0.002 | 0.007 | 0.042 | 0.002 |
| c-2-Buteno | 0 | 0.009 | 0.006 | 0.007 | 0.002 | 0 | 0.001 | 0.005 | 0.027 | 0.001 |
| 1,3-Butadieno | 0 | 0.005 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| i-Pentano | 0 | 0.508 | 0.262 | 0.468 | 0.139 | 0 | 0.167 | 0.325 | 0.384 | 0.049 |
| n-Pentano | 0.005 | 0.629 | 0.203 | 0.569 | 0.154 | 0.005 | 0.168 | 0.344 | 0.441 | 0.05 |
| Dióxido de carbono | 0 | 0 | 0.696 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.811 | 0 |
| Etileno | 0 | 0 | 1.487 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Etano | 0 | 0.510 | 0 | 0.593 | 0.807 | 0 | 0.546 | 0.707 | 6.544 | 0.439 |
| Oxigeno | 0.302 | 1.059 | 0.085 | 0.463 | 0.423 | 0.315 | 0.934 | 2.955 | 1.081 | 0.692 |
| Nitrogeno | 0.52 | 2.043 | 2.012 | 1.282 | 1.483 | 0.532 | 2.871 | 6.411 | 12.838 | 2.252 |
| Metano | 0.153 | 1.043 | 4.231 | 1.335 | 3.564 | 0.156 | 1.835 | 1.871 | 1.269 | 1.658 |
| Monoxido de Carbono | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Las tendencias de los principales gases generados se pueden observar en la figura 3.47 (a-d). Se puede apreciar en la figura 3.47 (a) la cantidad de hidrógeno en las muestras de gas de reacción, presentando en menos cantidad el material NiFe 1:3, dicho consumo de hidrógeno se debe a la saturación compuestos. Las muestras de NiFe 1:3, NiFe 1:1 y NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, Ni, NiMo 1:3, NiFe 1:0.33 y Fe mostraron un alto contenido en %mol/g de H₂S, los catalizadores bimetalicos de la serie NiMo presentaron valores 2.34-5.08 %mol/g de H₂S, los cuales proporcionan ventajas para las reacciones de HDS, comportándose prácticamente igual los nanocatalizadores de la serie NiFe como se observa en la figura 3.47 (b). En la figura 3.47 (c) se pueden apreciar las tendencias del metano en las muestras de gas analizadas, observándose un mayor porcentaje en NiMo 1:3 y NiMo

1:0.33, presentándose en menos cantidad en los materiales bimetalicos de la serie NiFe (1.26-1.87 %mol/g). En la figura 3.43 (d) se observa que los nanocatalizadores de la serie NiFe y Fe fueron los que más presentaron nitrógeno en el gas recuperado, superando a los de la serie NiMo.

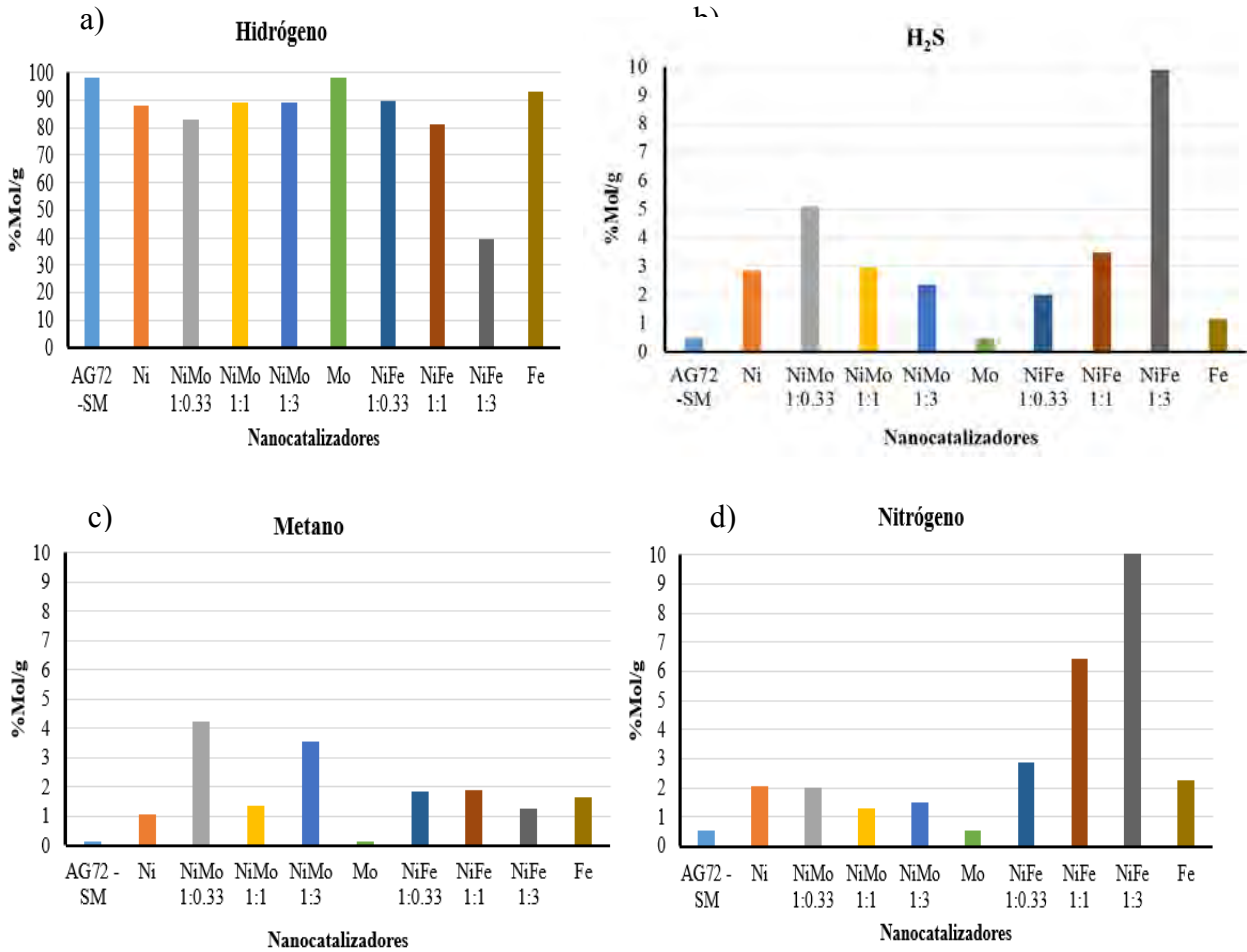


Figura 3.47. Gases de refinería obtenidos del crudo de partida y productos de reacción a) hidrógeno, b) sulfuro de hidrógeno, c) metano y d) nitrógeno.

Los gases de refinería mediante las reacciones de hidroprocesamiento son importantes para ser aprovechados como productos comerciales o como materia prima. Como ejemplo podemos mencionar el H₂S el cual mediante el uso de una planta Claus produce azufre líquido, otro ejemplo es la mezcla de metano rico en H₂S el cual mediante el proceso de endulzamiento se obtiene metano con muy bajas ppm de H₂S o purificado.

3.2.6 Destilación Simulada (SIMDIS)

La destilación simulada nos proporcionó información sobre la cantidad de nafta, destilados medios, pesados y residuos de las muestras líquidas antes y después de la reacción.

Los porcentajes de cada una de las fracciones obtenidas dependen de los puntos de ebullición. Las fracciones fueron agrupadas de acuerdo a los cortes reportados por Sanchez y col (2005) ^[73] en: nafta (TIE-204°C), destilados medios (204°C – 343°C), pesados (343°C – 538°C) y residuos (538+°C). En la tabla 3.11, se muestran los resultados obtenidos del crudo de partida AG72 y de los productos de reacción empleando los nanocatalizadores. El mejor desempeño fue para los materiales NiFe 1:3, NiMo 1:3 y Fe convirtiendo el residuo un 16 %±2, este comportamiento se mostró también en la conversión de asfaltenos, debido que estos nanocatalizadores presentan tamaños pequeños de partícula entre 3-9 nm y posibles formaciones de fases in-situ que favorezcan el hidrocrqueo. El catalizador con menos actividad en la conversión del residuo fue el Ni el cual presento 7.23 % de conversión y poblaciones mas densas de tamaños de nanoparticulas 20 nm.

Tabla 3.11. Productos antes y después de reacción obtenidos por SIMDIS.

| Nanocatalizadores | Fracciones | | | |
|-------------------|------------|-----------------------|-------------|-------------|
| | Nafta (%) | Destilados medios (%) | Pesados (%) | Residuo (%) |
| | TIE-204 | 204-343 | 343-538 | 538+ |
| AG72 | 7.26 | 12.81 | 26.18 | 53.75 |
| AG72-SM | 6.42 | 12.21 | 25.29 | 56.07 |
| Ni | 5.84 | 14.18 | 30.11 | 49.86 |
| NiMo 1:0.33 | 10.10 | 14.20 | 28.40 | 47.30 |
| NiMo 1:1 | 8.50 | 12.89 | 30.11 | 48.49 |
| NiMo 1:3 | 9.15 | 15.20 | 29.72 | 45.94 |
| Mo | 6.40 | 14.59 | 28.55 | 50.46 |
| NiFe 1:0.33 | 8.37 | 14.42 | 27.70 | 49.51 |
| NiFe 1:1 | 10.14 | 14.59 | 28.44 | 46.82 |
| NiFe 1:3 | 10.22 | 14.83 | 29.14 | 45.80 |
| Fe | 9.85 | 15.43 | 29.59 | 45.14 |

La figura 3.48, muestra las fracciones obtenidas de nafta (TIE-204°C). El comportamiento de los nanocatalizadores del más activo al menos activo en la producción de nafta son: NiFe 1:3 > NiFe 1:1 > NiMo 1:0.33 > Fe > NiMo 1:3 > NiMo 1:1 > NiFe1:0.33 > AG72 > AG72-MS > Mo > Ni. Se puede observar que los nanocatalizadores de la serie NiFe y el NiMo 1:0.33 son más activos para la producción de líquidos, estos nanomateriales presentaron tamaños más pequeños de nanopartículas comparados a los nanomateriales que presentan en mayor proporción el níquel, lo cual resulta que la dispersión del nanocatalizador, tamaño de nanopartícula y fases activas presentes o formadas in-situ son factor clave para favorecer el hidrocrqueo de la fracción pesada.

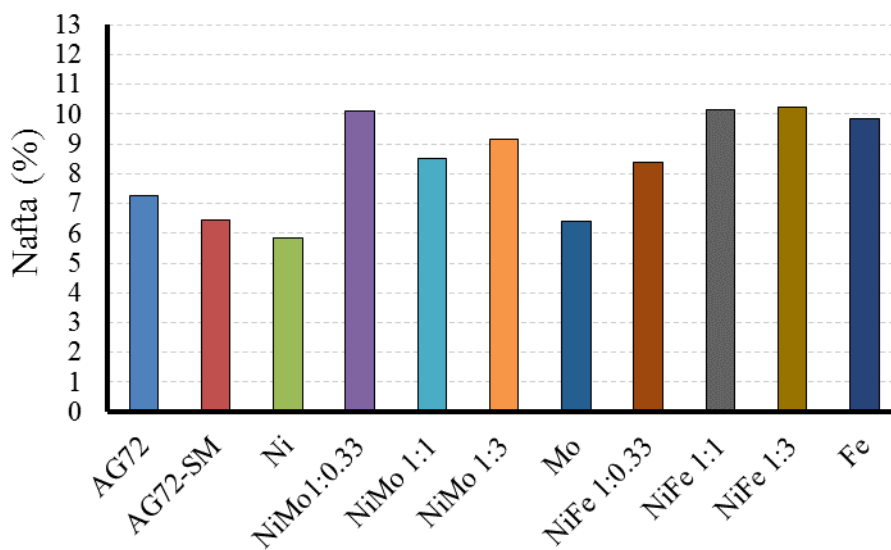


Figura 3.48. Fracción de Nafta del crudo reaccionado y no reaccionado.

La figura 3.49, muestra los porcentajes de destilados medios, los nanomateriales de la serie NiMo, NiFe y los monometalicos Fe y Ni presentaron una recuperación entre 14-15.5 %, el NiMo 1:1 fue el que presentó una menor recuperación de 12.89 % valor próximo al obtenido para el crudo de partida AG72 y AG72-SM los cuales presentaron 12.81 % y 12.21% respectivamente. La figura 3.50 presenta los resultados de la fracción pesada, el AG72 presentó un 26.18 % de recuperación, esta fracción incrementa entre 27.70% hasta 30.11% usando los nanocatalizadores.

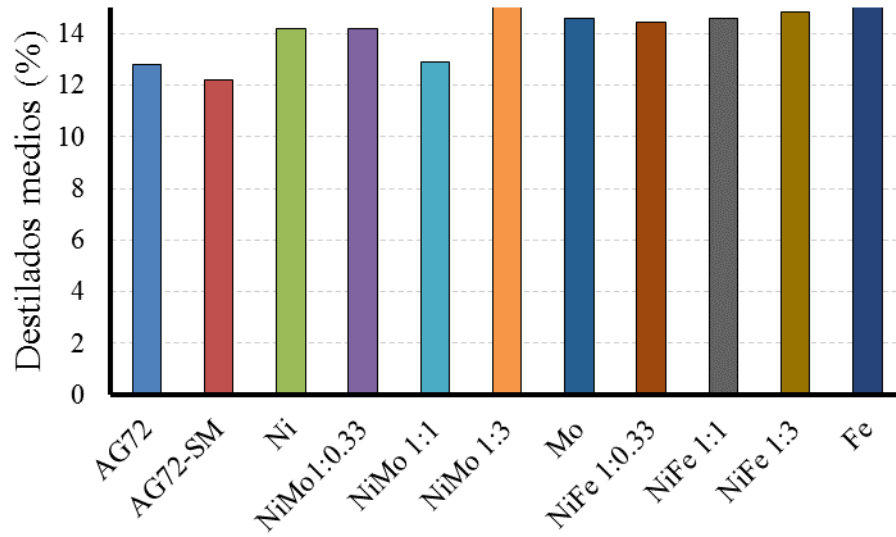


Figura 3.49. Fracción de destilados medios del crudo reaccionado y no reaccionado.

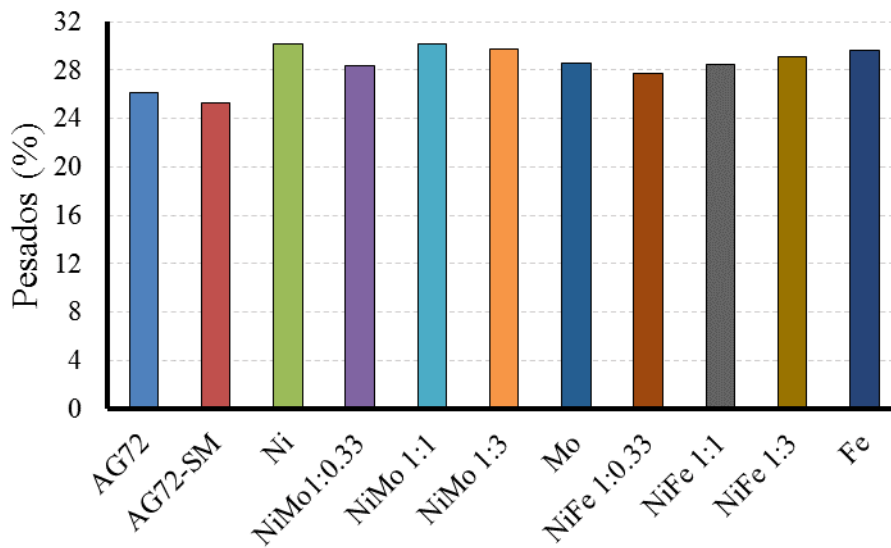


Figura 3.50. Fracción de pesados del crudo reaccionado y no reaccionado.

La figura 3.51, presenta los residuos los cuales fueron obtenidos por diferencia con respecto a las anteriores fracciones (538+°C), Se observa que AG72 presenta un 53.75 % de residuo observándose una reducción de esta fracción hasta un 45.14 % para el Fe. Los nanomateriales NiMo 1:3, NiFe 1:3 y NiFe 1:1 presentaron 45.94%, 45.80% y 46.82 % de

residuo. El NiFe 1:0.33 presento 49.51 y los nanomateriales de Ni y Mo fueron los que presentaron menos conversión de residuo obteniéndose 49.89% y 50.46 % respectivamente. Estos resultados muestran que los nanomateriales bimetalicos con mayor contenido de hierro muestran mayores conversiones de la fracción del residuo a fracciones más ligeras. Las diferencias apreciables en los resultados de las fracciones mediante SIMDIS de los nanomateriales de las series NiFe y NiMo, resultan cuando el hierro se encuentra en mayor cantidad o solo y posee un carácter hidrocraqueante ^[124] mayor que los materiales que poseen metal más molibdeno o puro molibdeno, comportándose en la conversión HDS similar a los de la serie NiMo debido a la presencia de FeS.

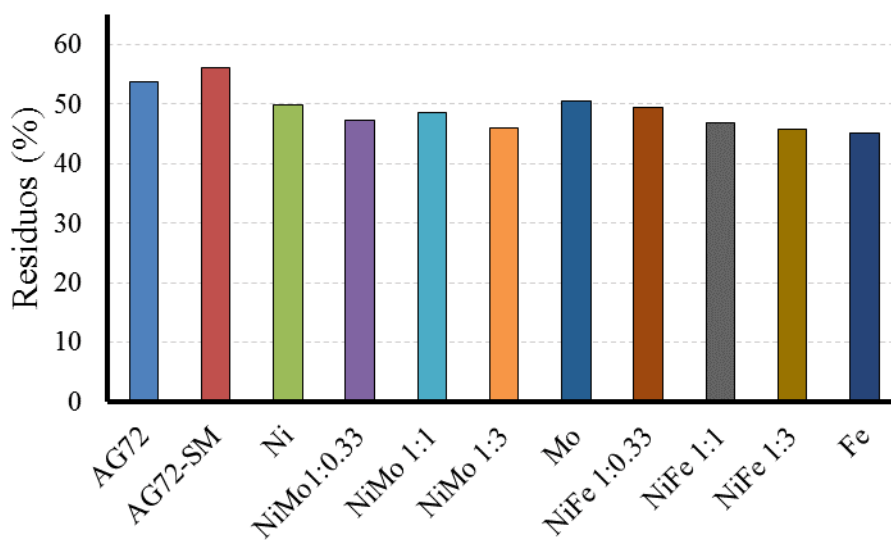


Figura 3.51. Fracción de residuos del crudo reaccionado y no reaccionado.

La figura 3.52 presenta las curvas de destilación simulada SIMDIS de los productos de reacción obtenidos usando los nanocatalizadores así como las que corresponden al crudo de partida AG72 y al crudo obtenido de la reacción de hidroprocesamiento térmico con la solución micelar AG72-SM. El desplazamiento de las curvas hacia la derecha significa que poseen una menor cantidad de residuo y como consecuencia un mayor rendimiento en las fracciones menos pesadas.

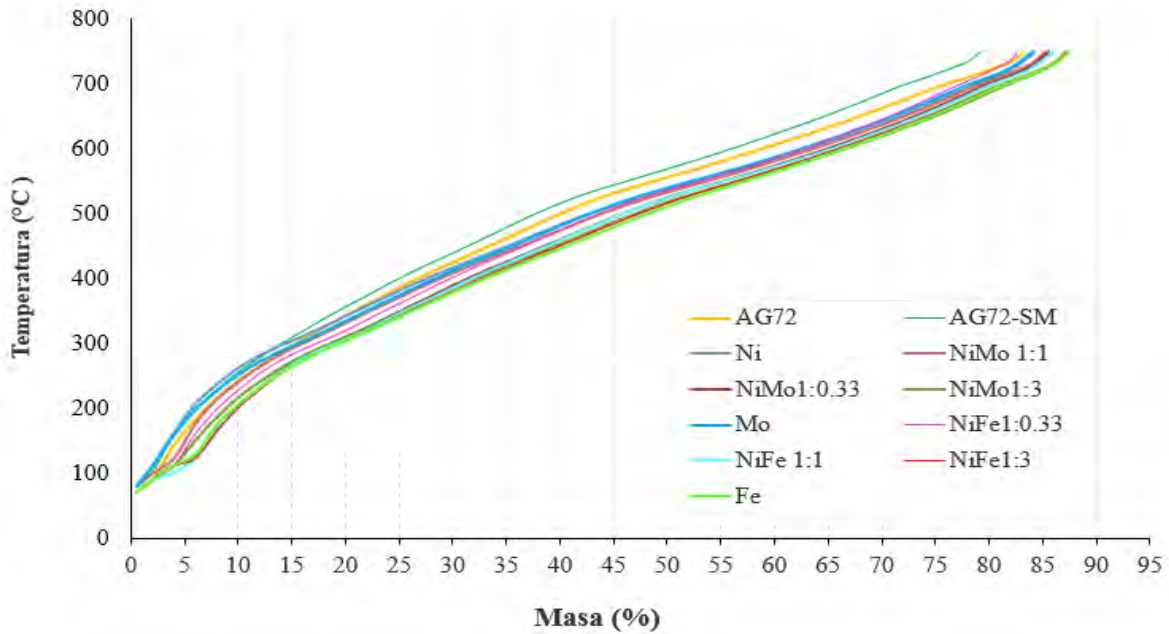


Figura 3.52. Curvas de SIMDIS del crudo de partida y productos de reacción.

La figura 3.53 presenta el resumen de las fracciones obtenidas por SIMDIS de cada producto de reacción empleando los nanomateriales, donde la tendencia de la fracción pesada disminuye en todos los casos donde se usaron los nanomateriales, observándose un incremento de la fracción pesada en AG72-SM esto posiblemente a la generación de gases de fracciones ligeras y a la falta de conversión de la fracción más pesada, generándose un incremento en los residuos.

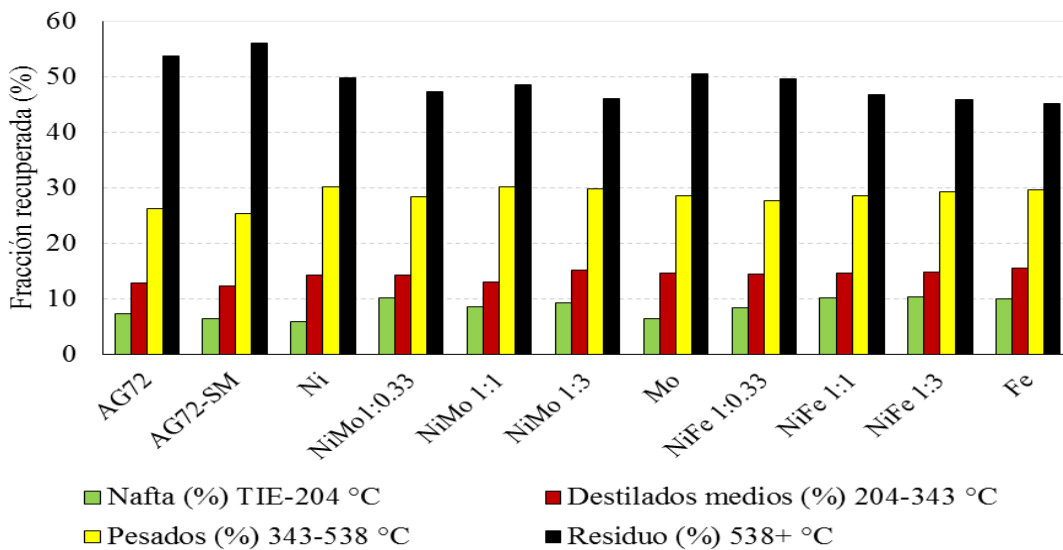


Figura 3.53. Fracciones antes y después de reacción obtenidos mediante SIMDIS.

La tabla 3.12, muestra el resumen de los resultados físicos y químicos obtenidos por las diversas técnicas de caracterización mostradas en la sección 3.2, las cuales fueron aplicadas en el crudo de partida AG72, el producto de reacción de AG72-SM y los productos de reacción de los nanomateriales.

Tabla 3.12. Resumen de los resultados de caracterización química y física de los productos de reacción.

| Nanomateriales | AG72 | AG72-SM | Ni | NiMo 1:0.33 | NiMo 1:1 | NiMo 1:3 | Mo | NiFe 1:0.33 | NiFe 1:1 | NiFe 1:3 | Fe |
|------------------------------|-------|---------|-------|-------------|----------|----------|-------|-------------|----------|----------|-------|
| Resultados SINDIS (% peso) | | | | | | | | | | | |
| TIE-204 °C | 7.26 | 6.42 | 5.84 | 10.10 | 8.50 | 9.15 | 6.40 | 8.37 | 10.14 | 10.22 | 9.85 |
| 204-343 °C | 12.81 | 12.21 | 14.18 | 14.20 | 12.89 | 15.20 | 14.59 | 14.42 | 14.59 | 14.83 | 15.43 |
| 343-538 °C | 26.18 | 25.29 | 30.11 | 28.40 | 30.11 | 29.72 | 28.55 | 27.70 | 28.44 | 29.14 | 29.59 |
| 538+ °C | 53.75 | 56.07 | 49.86 | 47.30 | 48.49 | 45.94 | 50.46 | 49.51 | 46.82 | 45.80 | 45.14 |
| Calidad del producto líquido | | | | | | | | | | | |
| S (% peso) | 5.995 | 5.03 | 4.2 | 3.98 | 4.12 | 4.28 | 4.8 | 4.35 | 4.01 | 3.91 | 4.3 |
| HDS (% Conversion) | 0.0 | 16.1 | 29.9 | 33.6 | 31.3 | 28.6 | 19.9 | 27.4 | 33.1 | 34.8 | 28.3 |
| N ₂ (ppm) | 4687 | 4280 | 3301 | 3330 | 3475 | 3595 | 4080 | 3188 | 3060 | 2999 | 3266 |
| HDN (% Conversion) | 0.0 | 8.7 | 29.6 | 29.0 | 25.9 | 23.3 | 13.0 | 32.0 | 34.7 | 36.0 | 30.3 |
| Saturados (% peso) | 15.5 | 18.5 | 19.6 | 22 | 20.9 | 22.3 | 20 | 21 | 20.5 | 23.4 | 23.5 |
| Aromáticos (% peso) | 21.5 | 23.5 | 26.6 | 33 | 29.6 | 31 | 26.5 | 31.1 | 32 | 33.5 | 35 |
| Resinas-Polares (% peso) | 30.5 | 30 | 28.3 | 24 | 26.5 | 27 | 28.5 | 27.5 | 27 | 24.8 | 23 |
| Asfaltenos (% peso) | 32.5 | 28 | 25.5 | 21 | 23 | 19.7 | 25 | 20.4 | 20.5 | 18.3 | 18.5 |
| Conversion de asfaltenos (%) | 0.0 | 14.0 | 21.6 | 35.5 | 29.3 | 39.5 | 23.2 | 37.3 | 37.0 | 43.8 | 43.1 |
| °API | 13.1 | 14 | 15 | 17 | 18 | 18.2 | 16.3 | 17 | 18 | 18.3 | 18.5 |

Conclusiones

Este trabajo presentó la preparación de nanopartículas de Ni, NiMo 1:0.33, NiMo 1:1, NiMo 1:3, Mo, NiFe 1:0.33, NiFe 1:1, NiFe 1:3 y Fe mediante el método de microemulsión inversa, usando dodecilsulfonato de sodio como surfactante, ácido cítrico y borohidruro de sodio como agente dispersante y reductor respectivamente.

El método de microemulsión inversa (W/O) presentó la ventaja de obtener nanopartículas esféricas, tamaños de nanopartículas menores de 100 nm, buena dispersión y ser un proceso económico, evitando los métodos térmicos y gastos de energía. Sin embargo se recomienda implementar un método de lavado de nanopartículas debido a la dificultad para retirar el surfactante de los nanomateriales.

El método de microemulsión inversa resultó ser selectivo para obtener nanopartículas de Ni y NiFe de acuerdo a las proporciones empleadas en este trabajo y comparados con los materiales de la serie NiMo y Mo. Las microemulsiones de la serie NiFe y las microemulsiones de Fe y Ni presentaron estabilidad, sin embargo, se observó que entre más contenido de níquel este presente en las microemulsiones de la serie, las nanopartículas presentan un crecimiento debido a la agregación de este metal. Por otro lado, los materiales con contenido de molibdeno no presentaron estabilidad y en consecuencia precipito gran parte del metal.

Los resultados de DLS, SAXS, STEM y TEM mostraron tamaños de nanopartículas con poblaciones más densas para Ni, Mo, Fe, NiMo 1:1 y NiFe 1:1 alrededor de 15-20 nm, 3-10 nm, 3-4 nm, 15-20 nm y 15-20 nm, además en todos los casos se observaron agregados entre 25-40 nm conformados por pequeñas nanopartículas. Variaciones de ± 3 nm de tamaño son observados en los resultados por las diversas técnicas, debido que los diferentes métodos de caracterización requieren de preparación especial de la muestra para facilitar el análisis, en el caso del DLS la muestra se diluyó, en el SAXS se analizo la microemulsión con contenido de metales sin aplicarse tratamientos debido que el principio de esta técnica se basa en las diferencias de densidades electrónicas por

tanto altas concentraciones surfactante no impide obtener información del tamaño de partículas, por otra parte microscopía requiere de muestra seca depositada en rejilla y sin residuos orgánicos, para que estos no intervengan en el análisis.

Las técnicas de EDS y XPS mostraron la presencia de los metales Ni, Mo y Fe en la superficie del nanomaterial.

Los materiales de Fe, NiFe 1:3, NiFe 1:1 y NiFe 1:0.33 incrementaron la gravedad API en el crudo entre 17-18.5 °API de un 13.1 °API que presentó el crudo de partida AG72, además, presentaron un buen desempeño en la remoción azufre, decremento en la cantidad de asfaltenos y resultados representativos en los cortes obtenidos por SIMDIS, los nanomateriales de Fe, NiFe 1:3, NiFe 1:1 y NiFe 1:3 redujeron 16 %, 14.8 %, 12.9 % y 7.9 % de la fracción pesada respectivamente. Los factores importantes en estos materiales fue el tamaño de nanopartícula, la proporción de hierro con respecto al níquel y las fases de sulfuro de hierro (FeS) presentes, así como la posible formación de fases in-situ en el hidropesamiento. El empleo de Fe en este tipo de nanomateriales para reacciones de hidrotreamiento representa una alternativa debido a su bajo costo en comparación con otros metales, además su incorporación en sistemas bimetalicos podrían conducir a incrementar la actividad catalítica en reacciones de hidrosulfuración e hidrocraqueo.

Los materiales de la serie NiMo presentaron en los productos de reacción entre 17-18.2 °API, el NiMo 1:3 fue el que presento mayor actividad de hidrocraqueo presentando 19.7% peso de asfaltenos y 14.5 % de conversión de la fracción pesada y 18.2 °API, en este caso el níquel juega un papel importante como promotor en la fase activa del molibdeno, siendo representativo el tamaño de partícula y posibles formaciones de fases in-situ las cuales contribuyeron también en las reacciones de hidrosulfuración.

El material Ni se oriento más a reacciones hidrosulfuración e hidrosnitrogenación y no produjo un considerable hidrocraqueo en el crudo presentando solo 15°API en el producto de reacción, sin embargo la posible formación de fases in-situ y tamaños de nanopartículas de 20 nm juegan un papel preponderante en

su comportamiento. El material menos activo fue el Mo, el cual presento 25% peso de asfaltenos y menos remoción de azufre, este tipo de material desempeña una mejor actividad catalítica cuando es promovido por níquel.

Este trabajo de investigación ofrece la ventaja de usar la microemulsión (w/o), el gel con metales obtenida de la microemulsión o recuperar las nanopartículas para futuras aplicaciones en sistemas de reacción. Las referencias relacionadas a la síntesis suele ser escasa y las comparaciones que se establecen con algunos catalizadores empleados en reacciones de hidrotratamiento están sujetas a ciertas diferencias.

REFERENCIAS

1. PEMEX, *Petróleos Mexicanos*. Las reservas de hidrocarburos, (2012):
<http://www.ri.pemex.com/files/content/Libro%20Reservas%202012.pdf>
2. CONACYT, *Fondo Sectorial CONACYT*, (2011).
http://2006_2012.conacyt.gob.mx/fondos/fondossectoriales/sener/hidrocarburos/201102/05_fondo_sectorial_conacyt-sener-hidrocarburos_convocatoria_2011-02.pdf
3. Orduño, A. *El mundo del petróleo: Origen, usos y escenarios*. México: Fondo de cultura económica (2010).
4. Covantes, H. *El petróleo, Pemex*: Ed. Conmemorativa, (1988).
5. Speight, J. *The chemistry and technology of petroleum*. Ed. CRC Press, (2014).
6. IMP, <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>, (2011).
7. Auflem, I. *Influence of asphaltene aggregation and pressure on crude oil emulsion stability*. Noruega: Norwegian University of Science and Technology, (2002).
8. Alboudwarej H, Taylor S, *Highlighting Heavy oil*, oilfield Review (2008).
9. PEMEX. *Oportunidades de negocio*:
<http://www.pep.pemex.com/InformesDGP/CMIC%20FINAL.pdf.pdf>, (2015).
10. SENER. Prontuario del sector energético:
http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/116479/05_Cifras_relevantes_May_16.pdf, (2016).
11. NIPER. *Enhanced Oil Recovery*. Bartlesvill-Oklahoma: National Institute for Petroleum and Energy Research, U.S. Department of Energy, (1986).
12. Bolufer, P. *Extracción de petróleo y gas de rocas sedimentarias*, Ingeniería Química, 500 (2011) 60-65.
13. Banerjee, D. *Oil Sands, Heavy Oil and Bitumen: From Recovery to Refinery*. Oklahoma, Estados Unidos: PennWell, (2012).
14. Topsoe, H. B. *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. Springer, 11 (1996) 303.

15. Heinemann, H. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. Ed. CRC Press (2007).
16. Ali, S. Thermodynamic Aspects of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, *Pet. Sci. Technol*, 7 -25 (2007) 841-852.
17. López-Salinas, E. V. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*, Ed. CRC Press. (2007).
18. Furimsky, E. *Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds*, Elsevier, 169 (2007).
19. Hubaut, R. Rives A, Miguel L, Scott C.E, *Surface characterization of bulk Fe-Mo mixed sulphide catalysts*, *Catalysis Communications*, 4(3) (2003)134-139.
20. Speight, J. G. *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, ed. Marcel Dekker Inc Nueva York, E. U, (2000).
21. Vogelaar B. M, Eijsbouts S, Bergwerff J. A., Heiszwoold J. J. *Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice. Catal. Today*, 154 (2010) 256-263.
22. Bartholomew, C. *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60.
23. Muegge B. D, and Massoth F. E. *Basic studies of deactivation of hydrotreating catalysts with anthracene*. *Fuel Process. Technol.*, 29 (1991)19-30.
24. Hunter R. J . *Foundations of Colloid Science* Vol (II) ed. Oxford University Press, Inglaterra (1989).
25. Baxter R. J. *Ornstein–Zernike Relation for a Disordered Fluid*. *Australian Journal of Physics*, 21(5) (1968) 563-570 .
26. Goodwin J. W. *Emulsions and Microemulsions, Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction* ed. Wiley, (2004), pág. 177-193
27. Hunter R. J, Ottewill R. H and Rowell R. L. *The Zeta-Potential in Colloid Science*. Ed. Academic Press, Londres (1981).
28. Sanchez-Dominguez M, Pemartin K, Boutonnet M. *Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17 (5) (2012) 297–305.
29. Khadzhiev S. N, Kadiev K. M, Yampolskaya G and Kadieva M. K. *Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in*

- hydrocarbon media*, *Advances in colloid and interface Science* 197-198 (2013). 132-145.
30. Robbins, M. L. *Theory for the phase behavior of microemulsions - Micellization, solubilization and microemulsions*, ed. Plenum Press, Nueva York (1977).
 31. Dowling, A. *Developmet of nanotechnologies*, *Nano Today*, 7(12) (2004) 30-35.
 32. Yu H, Regulacio M, Ye E, Han M. *Chemical routes to top-down nanofabrication*, *Chemical Society Reviews*, 42(14) (2013) 6006-6018.
 33. Deguchi S, Mukai S, Sakaguchi H and Nonomura Y. *Non-Engineered Nanoparticles of C-60*, *Scientific Reports* (2013) 1-4.
 34. Salager, J. M, *Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. Influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation*, *Langmuir* (2000) 5534-5539.
 35. Gallarate M. C. *Photostability of naturally occurring whitening agents in cosmetic microemulsions*. *J. Cosmet. Sci*, 55 (2) (2004) 139-148.
 36. Sarciaux J. A. *Using microemulsion formulations for oral drug delivery of therapeutic peptides*, *Int.J. Pharm* (1995) 127-136.
 37. Djordevic L. M. *Characterization of caprylocaproyl macrogolglycerides based microemulsion drug delivery vehicles for an amphiphilic drug*, *International Journal of Pharmaceutics*, (2004) 11-19.
 38. Bucak S, and Rende D. *Colloid and Surface Chemistry: A laboratory guide for exploration of the Nano World*, ed. CRC Press, USA (2014).
 39. Holmberg K. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons (2002).
 40. Jakobs B. S. *Amphiphilic Block Copolymers as Efficiency Boosters for Microemulsions*. *Langmuir*, 15(20) (1999) 6707-6711.
 41. Mihailescu M. M. *Dynamics of bicontinuous microemulsion phases with and without amphiphilic block-copolymers*. *The Journal of Chemical Physics*, 115 (20) (2001) 9563-9577.
 42. Lopez-Quintela M. T. *Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions*. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 9 (2004) 264-278.

43. Capek I. *Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsion*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (2004) 49-74.
44. Moulik S. P, Paul B. K, *Structure, dynamic and transport properties of microemulsions*, *Adv colloid Interface Sci.* 78 (1998) 99-195.
45. Bukanova E. *Micelle formation in surfactant solutions*, *Colloid chemistry of surfactants*, (2006).
46. Reis M. *Influence of Surfactants on Lipase Fat Digestion in a Model Gastro-intestinal System*, *Food Biophysics* (2008) 370-381.
47. Khadzhiev S. N, Kadiev K. M, Yampolskaya G.P, Kadieva M. Kh. *Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media*, *Advances in colloid and interface Science*, 197-198 (2013) 132-145.
48. Uskokovic V and Drofenik, M. *Synthesis of materials within reverses micelles*, *Surf. Rev. Lett.* (2) (2005) 239-277.
49. Wongwailikhit K and Horwongsakul S. *The preparation of iron (III) oxides nanoparticles using W/O microemulsion*, *materials letters*, 65(2011) 2820-2822.
50. Kockrick E, Schrage C, Grigas A, Geiger D and Kaskel S. *Synthesis and catalitic properties of microemulsion-derived cerium oxide nanoparticles*, *Journal of solid state chemistry* (2008) 1614-1620.
51. Corzo Lucioni, A. Síntesis de nanopartículas de oro obtenidas por reducción de H[AuCl₃], *Rev Soc Quím Perú*, (2) (2012) 78.
52. Zhang X, Zhang F, Guan R. F., and Chan, K.Y. *Preparation of Pt- Ru- Ni ternary nanoparticles by microemulsion and electrocatalytic activity for methanol oxidation*. *Materials Research Bulletin*, 42 (2007). 327-333.
53. Gul Hur Y, Kim M-S, Lee D-W, Kim S. Eom H-J, Jeon G, No M-H, Nho N.S, Lee K-Y. *Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nonosheet-structured WS₂ catalyst*, *fuel* 137 (2014) 237-244.
54. Maity S.K, Ancheyta J, Soberanis L, Alonso F. *Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude*. *Appl. Catal. A: Gen*, 253 (2003)125-134.
55. Scott C.E, Perez Zurita M.J, Carbognani L.A., Molero H; Vitale. G., Guzman. H.J; P., Pereira Almao, *Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating*, *Catalysis today*, 250 (2015) 21-27.

56. Olivas A, Zepeda T.A, Villalpando I, Fuentes S. Performance of unsupported Ni(Co,Fe)/MoS₂ catalysts in hydrotreating reactions, *Catalysis communications* 9 (2008) 1317-1328.
57. Jiang J, Yang Y.M, Li L C. *Surfactant-assited synthesis of nanostructured NiFe₂O₄ via refluxing route*, *Materials Letters* (62) (2008). 1973-1975.
58. Han D, Yan H. Y, Shen C. B, Zhou X and Wang F. H. *Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion*, *Powder Technology* 147 (2004) 113-116.
59. Wei Qiang , Zhou Yasong , Xu Chunming , Liu Yindong . *Effects of Citric Acid as a chelating agent on the performance of a heavy oil hydrotreatment catalyst*. ACS Symposium Series 1088 (2011)3-13.
60. Patton, R. R. Estados Unidos (1993), Patente no. 5,182,046.
61. UNAM. (2008). *Hojas de seguridad. Obtenido de Facultad de química:* http://quimica.unam.mx/cont_espe2.php?id_rubrique=54&id_article=1341&color=E6AD04&rub2=564
62. Choussy, D. *Estudio de una tecnología para el reciclaje de los componentes de baterías de Ni- Cd*. Tesis de Licenciatura, Universidad de las Américas Puebla.: Departamento de Ingeniería Química y Alimentos (2004).
63. Seah M.P. and Briggs D. *Practical surface análisis by Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy*, ed. John Wiley and Sond Ltd. Chichester (R.U) (1990) 1-16.
64. Malvern Instruments, L. *Zetasizer Nano User Manual, Reyno Unido* (2012)..
65. Glatter O and Kratky O. *Small Angle X-ray Scattering*, New York : Academic Press INC (1982).
66. Socolovsky L. *Magnetoresistividad gigante y propiedades estructurales y magnéticas de los sistemas Fe-Cu y Fe-Au producidos por aleamiento mecánico*, Universidad Nacional de La Plata, Tesis Doctorado (2001).
67. Palacios, E. P. *Microscopía Electrónica de Barrido. Caracterización de Catalizadores*, ed. Hernández L. L. (2014).
68. Nukala h. *Quantitative thickness mapping in high-angle annular dark-field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM)*. Andhra university, visakhapatnam, tesis de maestría, (2004).

69. Williams D. B. *Transmission Electron Microscopy*, ed. Springer (2009).
70. Paz del Angel V. *Aplicaciones de la Microscopía Electrónica de Transmisión en Catálisis*. Caracterización de Catalizadores, Academia de Catalisis de México (2014).
71. ASTM D7042-04, Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).
72. ASTM D4124-97, Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions.
73. Sanchez S, Rodríguez M. A, Ancheyta J. *Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils*, Ind Eng Chem Res 44 (2005) 9409–9413.
74. ASTM D7169 Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography.
75. Hsu L. S and William R. S. *Electronic-structure study of the Ni-Ga and the Ni-In intermetallic compounds using X-Ray photoemission spectroscopy*, J. Phys. Chem. Solids 55 (1994) 305-12.
76. Mansour A. N. *Characterization of β -Ni(OH)₂ by XPS* Surf. Sci. Spectra, 3 (1994) 239- 246.
77. Mansour A. N. *Nickel monocromated Al K α XPS spectra from the physical electronics model 5400 spectrometer*, Surf. Sci. Spectra 3 (1994) 221-230.
78. Mansour A. N. *Characterization of NiO by XPS* Surf. Sci. Spectra, 3 (1994) 231-238.
79. Siriwardene R. V and Cook J. M. *Interactions of SO₂ with sodium deposited on silica*, J. Colloid Interface Sci. 108 (1985) 414- 422.
80. Hallam P.M, Gómez-Mingot M, Kampouris D.K, Banks C.E. *Facile synthetic fabrication of iron oxide particles and novel hydrogen superoxide supercapacitors*. RCS Adv. 2 (2012) 6672-79.
81. Al-Shihry S.S, Halawy S.A. *Unsupported MoO₃-Fe₂O₃ Catalysts: Characterization and Activity during 2-Propanol Decomposition*. J. Molecular Catal. A, 113 (1996) 479-487.

82. Thube M. G, Kulkarni S. K, Huerta D and Nigaveka A. S. *X-ray photoelectron spectroscopy study of the electronic structure of Ni-P metallic glasses*, Phys. Rev. B 34 (1986) 6874- 6879.
83. Zheng Z, Li N, Wang C Q, Li De Yu, Zhu Y M and Wu G *Ni-CeO₂ composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte* Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 13921- 13932.
84. Mansour A. N. and Melendres C. A. *Characterization of α - Ni(OH)₂ by XPS* Surf. Sci. Spectra 3 (1994) 255- 62.
85. Anwar M, Hogarth C. A and Bulpett R. J. *Effect of substrate temperature and film thickness on the surface structure of some thin amorphous films of MoO₃ studied by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA)* Mater. Sci. 24 (1989) 3087- 3090.
86. Lee Y. J, Barrera D, Luo K and Hsu J. W. P. *In situ chemical oxidation of ultrasmall MoOx nanoparticles in suspension* J. Nanotech. ID 195761 2012 (2012) 1-5.
87. Oliveira M. C. and Botelho A. M. and Rego do. *The effect of the hypophosphite ion oxidation on the Ni surface electrode- and XPS study*, J. Alloy. Comp. 425 (2006) 64- 68.
88. Mansor A. N. and Melendres C. A. *Characterization of Electrochemically prepared γ -NiOOH by XPS* Surf. Sci. Spectra 3 (1994) 271- 278.
89. Brox B and Olefjord I. *ESCA studies of MoO₂ and MoO₃* Surf. Interf. Anal. 13 (1988)3- 6.
90. Guo L. Q, Lin M. C, Qiao L. J and Volinsky A. A. *Duplex stainless Steel passive film electrical properties studied by in situ current sensing atomic force microscopy* Corros. Sci. 78 (2014) 55- 62.
91. Buono-Core G. E, Klahn A. H, Castillo C, Muñoz E, Manzur C, Cabello G and Chornik B. *Synthesis and characterization of thin molybdenum oxides films prepared from molybdenum dioxo tropolonate precursors by photochemical metal-organic deposition (PMOD) and its evaluation as ammonia gas sensors*, J. Non-Cryst. Solids 387 (2014) 21-27.
92. Binder, H., Z. Naturforsch. B. 28 (1973) 256.

93. Tan B. J, Klabunde K. J and Sherwood P. M. A. *X-ray photoelectron Spectroscopy Studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic Iron and Bimetallic Iron-Cobalt particles on alumina*, Chem. Mater. 2 (1990)186- 191.

94. Nemoshalenko V.V, Didyk V.V, Krivitskii V.P and Senekevich A.I *Investigation of the atomic charges in iron, cobalt and nickel phosphides*, Zh. Neorg. Khim, 28 (1983) 2182- 2192.

95. Dube C.E, Workie B, Kounaves S.P, Robbat A, Jr, Aksu M.L, and Davies G, J. *Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using A Single-Precursor Tetranuclear Copper-Nickel Complexes*, Electrochem. Soc. 142 (1995) 3357-65.

96. Bououdina M., Handbook of Research on Nanoscience, Nanotechnology, and Advanced Materials, IGI Global, 2014.

97. Li C.P., Proctor A., Hercules D.M. *Curve fitting analysis of ESCA Ni 2p spectra of nickel-oxygen compounds and Ni/Al₂O₃catalysts*, Appl. Spectrosc. 38 (1984) 880-86.

98. Mansour A.N. *Nickel Mg K_α XPS Spectra from the Physical Electronics Model 5400 Spectrometer*. Surf. Sci. Spectra 3 (1994) 211.

99. Peisert H, Chasse T, Streubel P, Meisel A and Szargan R. *Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 68 (1994) 321- 328.

100. Siriwardene R. V. and Cook J. M. Interactions of SO₂ with sodium deposited on CaO, J. Colloid Interface Sci. 114 (1986) 525- 35.

101. Kurmaev E. Z, Fedorenko V. V, Galakhov V. R, Bartkowski S, Uhlenbrock S, Neumann M, Slater P R, Greaves C and Miyazaki Y. Analysis of Oxyanion (BO³⁻, CO³⁻, SO²⁻, PO⁴⁻, SeO⁴⁻) substitution in Y123 Compounds Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, J. Supercond. 9 (1996) 97- 100.

102. Portales-Martínez B, González-Huerta R G, Domínguez J. M and Cortés-Escobedo C. A. J. *New Mat. Electr. Sys.* 15 (2012) 203- 09.
103. Rjeb M, Labzour A, Rjeb A, Sayouri S, Chafik M, Idrissi El, Massey S, Adnot D and Roy A. Contribution To The Study By X-Ray Photoelectron Spectroscopy Of The Natural Aging Of The Polypropylene, *M.J Condens. Matter*, 5 (2004) 168- 72.
104. Groot F. M. F, Grioni M, Fuggle J C, Ghijsen J, Sawatzky G. A. and Petersen H. *Oxygen 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides* *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 5715- 5723.
105. Russat J. *Characterization of polyamic acid/polyimide films in the nanometric thickness range from Spin- deposited polyamic acid*, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 414- 420.
106. Siggel M. R. F. and Thomas T. D. *Linear correlation of oxige core-ionization energies of alcohols and acids with those of the corresponding methyl and ethyl ethers and esters*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon*, 48 (1989) 101- 116.
107. Lundholm M, Siegbahn H, Holmberg S and Arbman M. *Core electron spectroscopy of water solution*. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon.* **40** (1986)163- 180.
108. Beamson G and Briggs D. *High resolution XPS of organic polymers - the scienta ESCA300 Database*, New York ed. Wiley, (1992).
109. Briggs D and Beamson G. *XPS studies of the oxygen 1s and 2s levels in a wide range of functional polymers*, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1517- 1523.
110. López G. P, Castner D. G and Ratner B. D, *XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups*, *Surf. interface anal.* **17** (1991) 267- 272
111. Lipinska M. E, Rebelo S. L. H, Pereira M. F. R, Gomes J. A. N. F, Freire C and Figueiredo J. L. *New insights into functionalization of multi- walled carbon nanotubes with aniline derivatives*, *Carbon* 50 (2012) 3280- 3294.

112. Wagner C. D, Riggs W. M, Davis L. F and Moulder J. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota USA, ed. Eden Prairie, (1978).
113. Crenshaw M. L. and Banna M. S. *A study of C 1s binding energies in some gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 48 (1989) 179- 185.
114. Stubenrauch K, Moitzi C, Fritz G, Glatter O, Trimmel G and Stelzer F. *Precise Tuning of Micelle, Core, and Shell Size by the Composition of Amphiphilic Block Copolymers Derived from ROMP Investigated by DLS and SAXS*, Macromolecules 39 (2006)5865- 5874.
115. Patel P, Monpara M. *Formulation and Evaluation of Microemulsion Based Gel of Itraconazole*. Pharmagene, 1 (2013).
116. Ihnfeldt RV. *The effects of chemistry on the colloidal behavior of alumina slurries and copper nanohardness for copper chemical mechanical planarization*, Universidad de San Diego, tesis doctoral (2008).
117. Xiao K, Bao Z, Qi X, Wang X, Zhong L, Lin M, Fang K and Sun Y. *Unsupported CuFe bimetallic nanoparticles for higher alcohol synthesis via syngas*, Catal. Comm. 40 (2013) 154- 157.
118. Martínez- Palou R, Mosqueira MdL, Zapata- Rendon B, Mar- Juarez E, Bernal-Huicochea C, de la Cruz Clavel-López J, et al. *Transportation of heavy and extraheavy crude oil by pipeline: a review*. J Petrol Sci Eng 2011; 75:274-278.
119. Okunev A.G, Parkhomchuk E.V, Lysikov A.I, Parunin P.D, Semeykina V.S, Parmon V. N. *Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks*, Russian chemical Reviews 84 (9) (2015) 981-999.

120. Alsobaai A.M., Zakaria R, *Hydrocracking of petroleum gas oil over NiW/MCM-48-USY composite catalyst*, Fuel Processing Technology 88 (2007) 921-928.

121. Maity S.K., Ancheyta J., Soberanis L., Alonso F., *Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude*, Appl. Catal. A: Gen 253 (2003) 125-134.

122. Clark P, Wang X, Deck P, Oyama S T, *Push–Pull Mechanism of Hydrodenitrogenation over Silica-Supported MoP, WP, and MoS₂ Hydroprocessing Catalysts*, J. Catal. 210 (2002) 116-126.

123. Hashemi R, Nassar N, *In situ upgrading of Athabasca Bitumen using multimetallic ultradispersed nanocatalysts in an oil sands packed bed column: Part 1, produced liquid quality enhancement*, Energy Fuels 28 (2014) 1338-1350.

124. Provenzano Maximiliano. Tesis: *Estudio de la morfología, actividad y selectividad en catalizadores en base a Fe-Mo y Fe-W soportados y activados con compuestos orgánicos de azufre en el hidrotratamiento de fracciones de crudo*. Universidad central de venezuela facultad de ciencias escuela de química. Caracas, Agosto 2011.

125. Luis, M; Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, (2001).



Designation: D 7042 – 04 An American National Standard Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)¹

This standard is issued under the fixed designation D 7042; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method specifies a procedure for the concurrent measurement of both the dynamic viscosity, h , and the density, r , of liquid petroleum products and crude oils, both transparent and opaque. The kinematic viscosity, n , can be obtained by dividing the dynamic viscosity, h , by the density, r , obtained at the same test temperature.

1.2 The result obtained from this test method is dependent upon the behavior of the sample and is intended for application to liquids for which primarily the shear stress and shear rate are proportional (Newtonian flow behavior).

1.3 While the precision has only been determined for base oils in the viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C (see 15.4), the test method can be applied to a wider range of materials, viscosity, density, and temperature. For materials not listed in Precision and Bias (Section 15), the precision and bias may not be applicable.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. No other units of measurement are included in this standard. The accepted units of measure for density are grams per millilitre (g/mL) or kilograms per cubic metre (kg/m³).

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)
- D 2162 Test Method for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards
- D 2270 Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100 °C
- D 4052 Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
- D 6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance
- D 6300 Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants
- D 6617 Practice for Laboratory Bias Detection Using Single Test Result from Standard Material
- D 6708 Practice for Statistical Assessment and Improvement of the Expected Agreement Between Two Test Methods that Purport the Same Property of a Material

2.2 ISO Standards:³

- ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
- ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories

2.3 Other Documents:⁴

- NIST Technical Note 1297, Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *dynamic viscosity (h), n*—the ratio between the applied shear stress and rate of shear of a liquid.

3.1.1.1 *Discussion*—It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity or, simply, viscosity. Thus, dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or to deformation of a liquid under external shear forces.

3.1.1.2 *Discussion*—The term dynamic viscosity can also be used in a different context to denote a frequency-dependent

quantity in which shear stress and shear rate have a sinusoidal time dependence.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on

² Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036. ⁴

Available from National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.



Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved July 1, 2004. Published July 2004. 2

For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive,
PO Box C700, West Conshohocken,

PA 19428-2959, United States.

3.1.2 Kinematic viscosity (ν), ν —the ratio of the dynamic viscosity (η) to the density (ρ) of a liquid.

3.1.2.1 Discussion—For gravity flow under a given hydrostatic head, the pressure head of a liquid is proportional to its density (ρ). Therefore the kinematic viscosity (ν) is a measure of the resistance to flow of a liquid under gravity.

3.1.3 density (ρ), ρ —mass per unit volume.

3.1.4 Relative density (also called specific gravity (SG)), ρ_r —the ratio of the density of a material at a stated temperature to the density of a reference material (usually water) at a stated temperature.

Summary of Test Method

The test specimen is introduced into the measuring cells, which are at a closely controlled and known temperature. The measuring cells consist of a pair of rotating concentric cylinders and an oscillating U-tube. The dynamic viscosity is determined from the equilibrium rotational speed of the inner cylinder under the influence of the shear stress of the test specimen and an eddy current brake in conjunction with adjustment data. The density is determined by the oscillation frequency of the U-tube in conjunction with adjustment data. The kinematic viscosity is calculated by dividing the dynamic viscosity by the density.

Significance and Use

Many petroleum products, and some non-petroleum materials, are used as lubricants and the correct operation of the equipment depends upon the appropriate viscosity of the liquid being used. In addition, the viscosity of many petroleum fuels is important for the estimation of optimum storage, handling, and operational conditions. Thus, the accurate determination of viscosity is essential to many product specifications.

Density is a fundamental physical property that can be used in conjunction with other properties to characterize both the light and heavy fractions of petroleum and petroleum products.

Determination of the density or relative density of petroleum and its products is necessary for the conversion of measured volumes to volumes at the standard temperature of 15°C.

Apparatus

6.1 Stabinger Viscometer^{3,6}

6.1.1 Viscosity measurement—The Stabinger viscometer uses a rotational coaxial cylinder measuring system. The outer cylinder (tube) is driven by a motor at a constant and known rotational speed. The low-density inner cylinder (rotor) is held in the axis of rotation by the centrifugal forces of the higher density sample and in its longitudinal position by the magnet and the soft iron ring. Consequently, the system works free of bearing friction as found in rotational viscometers. A permanent magnet in the inner cylinder induces eddy currents in the surrounding copper casing. The rotational speed of the inner cylinder establishes itself as the result of the equilibrium between the driving torque of the viscous forces and the retarding eddy current torque. This rotational speed is measured by an electronic system (Hall effect sensor) by counting the frequency of the rotating magnetic field (see Fig. 1 and Fig. 2, No. 2).

6.1.2 *Density Measurement*—The digital density analyzer uses a U-shaped oscillating sample tube and a system for electronic excitation and frequency counting (see Fig. 2, No. 3).

6.1.3 *Temperature Control*—The copper block surrounds both the viscosity and the density measuring cell in a way that both cells are held at the same temperature. A thermoelectric heating and cooling system (see Fig. 2, No. 1) ensures the temperature stability of the copper block within 0.005 °C from the set temperature at the position of the viscosity cell over the whole temperature range. The uncertainty ($k = 2$; 95 % confidence level) of the temperature calibration shall be no more than 0.03°C over the range from 15 to 100°C. Outside

³ The Stabinger viscometer is covered by a patent. Interested parties are invited to submit information regarding the identification of an alternative to this patented item to the ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.⁶

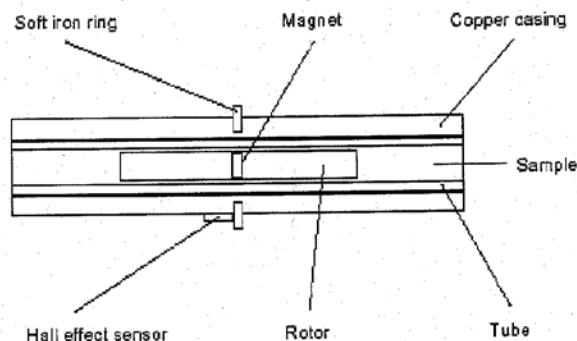
The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, A-8054 Graz, Austria. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

this range the calibration uncertainty shall be no more than 60.05 °C.

6.1.4 The thermal equilibration time depends on the heat capacity and conductivity of the liquid and on the difference

FIG. 1 Viscosity Cell

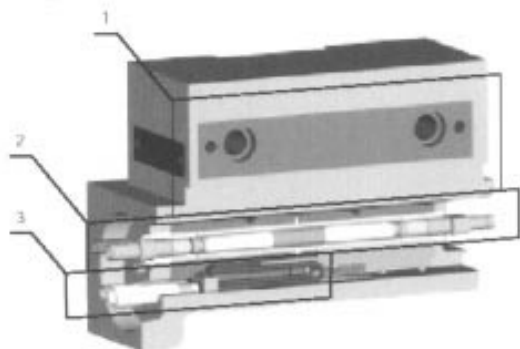
between injection temperature and test temperature. Adequate temperature equilibration of the test specimen is automatically determined when successive viscosity values are constant within 60.07 % over 1 min and successive density values are



constant within 60.00003 g/mL over 1 min.

6.2 *Syringes*, commercially available, at least 5 mL in volume, with a Luer tip. All construction materials for syringes shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

6.3 *Flow-Through or Pressure Adapter*, for use as an alternative means of introducing the test specimen into the measuring cells either by pressure or by suction, provided that sufficient care and control is used to avoid any bubble formation in the test specimen. All construction materials for adaptors shall be fully compatible with all sample liquids and



cleaning agents, which contact them.

FIG. 2 Cell Block

6.4 *Screen*, with an aperture of 75 µm, to remove particles from the sample.

6.5 *Magnet*, strong enough to remove iron fillings from the sample. Magnetic stirring rods are suitable.

7. Reagents and Materials

7.1 *Sample Solvent*, completely miscible with the sample.

7.1.1 For most samples, a volatile petroleum spirit or naphtha is suitable. If the solvent dries up without residues in an applicable time frame, the use of a separate drying solvent is not required.

7.1.2 For residual fuels, a prewash with an aromatic solvent such as toluene or xylene may be necessary to remove asphaltic material.

7.2 *Drying Solvent*, a volatile solvent miscible with the sample solvent (see 7.1).

7.2.1 Highly concentrated ethanol (96 % or higher) is suitable.

7.3 *Dry Air or Nitrogen*, for blowing the measuring cells.

7.3.1 If the measuring cell temperature is below or near the dew point temperature of the ambient air, the use of an appropriate desiccator is required.

8. Sampling, Test Specimens, and Test Units

8.1 Sampling is defined as all the steps required to obtain an aliquot of the contents of any pipe, tank, or other system, and to place the sample into the laboratory test container. The laboratory test container and sample volume shall be of sufficient capacity to mix the sample and obtain a homogeneous sample for analysis.

8.2 *Particles*—For samples that are likely to contain particles (for example, used oils or crude oils) pass the sample through a 75-µm screen to remove the particles. For the removal of iron filings the use of a magnet is appropriate. Waxy samples must be heated to dissolve the wax crystals prior to filtration and a preheated filter shall be used.

8.3 *Test Specimen*—A portion or volume of sample obtained from the laboratory sample and delivered to the measuring cells. The test specimen is obtained as follows:

8.3.1 Mix the sample, if required, to homogenize. Mixing at room temperature in an open container can result in the loss of



volatile material; mixing in closed, pressurized containers, or at sub-ambient temperatures is recommended.

8.3.2 Draw the test specimen from a properly mixed laboratory sample using an appropriate syringe. Alternatively, if the proper attachments and connecting tubes are used, the test specimen can be delivered directly to the measuring cells from the mixing container. For waxy or other samples with a high pour point, before drawing the test specimen, heat the laboratory sample to the desired test temperature, which has to be high enough to dissolve the wax crystals.

9. Calibration and Verification

9.1 Use only a calibrated apparatus as described in 6.1. The calibration shall be checked periodically using certified reference standards as described in 9.2 and 9.3. The recommended interval for viscosity and density calibration is once a month, for temperature control once a year. For the calibration procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

9.2 *Certified Viscosity and Density Reference Standards*— These are for use as confirmatory checks on the procedure in the laboratory. Certified viscosity and density reference standards shall be certified by a laboratory, which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. Viscosity standards shall be traceable to master viscometer procedures described in Test Method D 2162. Density standards shall have a certified uncertainty of the density values of 0.0001 g/mL. The uncertainty of the reference standards shall be stated for each certified value ($k = 2$; 95 % confidence level). See ISO 5725 or NIST 1297.

9.3 *Thermometer*—For calibration and adjustment of the temperature control, a digital thermometer with a probe diameter of 6.25 mm and a maximal length of 80 mm shall be used. For smaller probes the use of an adapter is suitable. The uncertainty ($k = 2$; 95 % confidence level) of this thermometer must be no more than 0.01°C and has to be certified by a laboratory which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. A suitable thermometer is available from the manufacturer of the apparatus.

9.4 *Acceptable Tolerance*—If the determined values of a calibration check measurement do not agree within the acceptable tolerance band of the certified values, as calculated from Annex A1, re-check each step in the procedure, including the

special cleaning procedure from 12.2, to locate the source of error.

NOTE 1—Values exceeding the acceptable tolerance are generally attributable to deposits in the measuring cells that are not removed by the routine flushing procedure.

10. Adjustment

10.1 An adjustment has to be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the Acceptable Tolerance Band as stated in 9.4 and the error cannot be located elsewhere. For the adjustment procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

10.2 For an adjustment, use only certified viscosity and density reference standards that fulfill the requirements as stated in 9.2. The reference standards have to be within the viscosity, density, and temperature range specified by the manufacturer of the apparatus.

10.3 After an adjustment procedure a calibration check measurement shall be performed.

11. Procedure

11.1 Standard procedure (rinsing and drying)

11.1.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.1.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.1.3 Load a minimum of 3 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to fill the entire syringe. Pour at least 2 mL of the test specimen into the measuring cells. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.1.4 Inject a further 1 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.1.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.1.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.1.5.1 For products not listed in the precision section, it is the responsibility of the user of this standard to establish a repeat precision by a series of tests.



11.1.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1 and repeat step 11.1.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.1.6 Remove the test specimen immediately, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1.

11.2 Alternative Procedure (sample displacement)—For a series of samples that are mutually soluble (for example, various diesel fuels). It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this procedure to each class of samples.

11.2.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.2.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.2.3 Load a minimum of 5 mL of the test specimen to the syringe. If enough sample is available it is recommended to use a 10 mL or larger syringe and to fill the entire syringe. Pour slowly at least 3 mL of the test specimen into the measuring cells. A slow flow ensures that the new test specimen displaces the old one rather than merging with it. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.2.4 Inject slowly a further 2 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.2.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.2.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.2.5.1 For products not listed in the precision section it is the responsibility of the user of this

standard to establish a reasonable repeat precision by a series of tests.

11.2.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination repeat step 11.2.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.2.6 For the next sample of this series repeat the steps 11.2.3-11.2.5.

11.2.7 After the last sample of a series perform a cleaning procedure as described in 12.1.

12. Cleaning of the Measuring Cells

12.1 Fill the density cell with at least 3 mL of the sample solvent (see 7.1). Check if the density cell is filled completely by examining the displayed density value. Start the motor for at least 10 s. For poorly soluble samples, extend this time and repeat the procedure. Then rinse the measuring cells with the drying solvent (see 7.2) and pass through a stream of dry air or nitrogen until the last trace of solvent is removed. Make sure that the measuring cells are clean and dry by checking if the air density value is lower than 0.0020 g/mL. If the value exceeds this limit repeat the procedure or parts of it.

12.2 *Special Cleaning Procedure*—If necessary, clean the viscosity measuring cell by manually wiping and brushing the measuring rotors using a suitable sample solvent. If necessary clean the density oscillator using suitable cleaning agents. This procedure must be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the acceptable tolerance as stated in 9.4. Follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

13. Calculation of Results

13.1 The recorded values are the final results, expressed either as dynamic viscosity in mPa·s or as kinematic viscosity in mm²/s and as density in g/mL or kg/m³.

13.2 *Viscosity Index*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C the Viscosity Index (VI) can be calculated according to Test Method D 2270 from the kinematic viscosity results at the above temperatures.



| | 15°C | 40°C | | 100 °C |
|----------------------------------|---------------|--------------|----------|-----------------|
| Dynamic viscosity of base oils | not available | 0.00101 X | (0.10 %) | 0.0003516 (X+5) |
| Kinematic viscosity of base oils | not available | 0.00094 X | (0.09 %) | 0.0003473 (X+5) |
| Density of base oils | 0.00046 g/mL | 0.00030 g/mL | | 0.00033 g/mL |

NOTE—X is the average of results being compare d.

TABLE 2 Reproducibility (95 %)

| | 15°C | 40°C | | 100 °C |
|----------------------------------|---------------|--------------|----------|----------------|
| Dynamic viscosity of base oils | not available | 0.00540 X | (0.54 %) | 0.002563 (X+5) |
| Kinematic viscosity of base oils | not available | 0.00584 X | (0.58 %) | 0.002889 (X+5) |
| Density of base oils | 0.00177 g/mL | 0.00147 g/mL | | 0.00131 g/mL |

TABLE 1 Repeatability (95 %)

NOTE—X is the average of results being compared.

13.3 *Density extrapolation*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C density values at other temperatures can be calculated by linear extrapolation from the density results at the above temperatures. The limit for this extrapolation temperature is given by the point where changes of state (for example, cloud point or gassing) of the involved sample occur. It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this calculation to each class of samples.

14. Report

Report the following information:

14.1 The type and identification of the product tested.

14.2 The reference to this test method.

14.3 Any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified.

14.4 The test results for the dynamic or kinematic viscosity, or both, to four significant figures, optionally also for the density to three decimal places in g/mL or integer in kg/m³ (example: 0.877 g/mL or 877 kg/m³), together with the test temperature to the second decimal place.

14.5 Date and time of the test.

14.6 Name and address of the test laboratory.

15. Precision and Bias

15.1 Comparison of Results

15.1.1 *Repeatability (r)*—The difference between successive results obtained by the same operator in the same laboratory with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 1).

15.1.2 *Reproducibility (R)*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on nominally identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 2).

15.2 *Bias*—No information can be presented on the bias of the procedure in this test method, because no material having an accepted reference value has been tested.

15.3 *Relative Bias*—No bias to Test Methods D 445 and D 4052 was found to exist (see Appendix X1 and Appendix X2).

15.4 *Interlaboratory Study*—These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results obtained by twelve laboratories from ten mineral oils (base oils without additive package) in the dynamic viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15 °C. Density results at 15°C were calculated by linear extrapolation from the results obtained at 40 and 100°C. The number of replicates was two, obtained in the shortest possible time interval, typically ten minutes, using the standard procedure described in 11.1.



15.4.1 The interlaboratory study was performed according to Practices D 6300 and D 6708. For the determination of the bias the samples were also tested by kinematic viscometers according to Test Method D 445 and by digital density meters according to ASTM D 4052 in the same laboratories.

15.4.2 Precision data were first published in 2003.⁴

16. Keywords

16.1 density; dynamic viscosity; kinematic viscosity; Stabinger viscometer; viscosity; viscosity index

⁴ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1555.

ANNEX

(Mandatory Information)

A1. CALCULATION OF ACCEPTABLE TOLERANCE ZONE⁸ (BAND) TO DETERMINE CONFORMANCE WITH A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

A1.1 Determine the standard deviation for site uncertainty,⁹ s_{site} , from a laboratory quality control program.

A1.1.1 If the standard deviation for site uncertainty, s_{site} , is not known, use the value 0.30 % for viscosity and 0.0005 g/mL for density.

A1.2 Determine the combined extended uncertainty, CEU, of the accepted reference value (ARV) of the certified reference material (CRM) from the supplier's label or included documentation. If the density uncertainty is not known use the value 0.0005 g/mL for the CEU.

A1.3 Calculate the standard error of the accepted reference value, SE_{ARV} , by dividing the CEU by the coverage factor, k, listed on the supplier's label or included documentation.

These calculations are based on Test Method D 6617. 9
See Test Method D 6299.

A1.3.1 If the coverage factor, k, is not known, use the value 2.

A1.4 Construct the acceptable tolerance zone:

$$TZ_{561.44} = s_{site}^2 + 1 SE_{ARV}^2 \quad (A1.1)$$

A1.4.1 Worked out example for viscosity tolerance band:

$$s_{site} = 0.30 \% \quad (A1.2)$$

$$CEU_{ARV} = 0.35 \%$$

$$TZ_{561.44} = 0.30^2 + 1 \cdot 0.175^2 = 0.09 + 0.03 = 0.125 = 560.50 \%$$

A1.4.2 Worked out example for density tolerance band:

$$s_{site} = 0.0005 \text{ g/mL} \quad (A1.3)$$

$$CEU_{ARV} = 0.0005 \text{ g/mL}$$

$$TZ_{561.44} = 0.0005^2 + 1 \cdot 0.00025^2$$

$$= 0.00000025 + 0.0000000625$$

$$= 0.0000003125 \text{ g/mL}$$

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. KINEMATIC VISCOSITY BIAS AT 100°C COMPARED TO TEST METHOD D 445

X1.1 The bias calculation according to Test Method D 6708 applied to the results of the interlaboratory study on base oils (see 15.4) suggested a bias correction of $(Y = 0.998 X)$ at 100°C. This corresponds to a deviation of 0.2 % of the measured value. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of

both test methods over the whole viscosity range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X1.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X1.2 The kinematic viscosity bias at 40°C was found to be 1.000 X, corresponding to 0.0 %.



Anexo A

TABLE X1.1 Kinematic Viscosity Precision versus Bias (Base Oils at 100 °C)

NOTE—X is the average of results being compared.

| | Test Method D 445 | Test Method D 445 at this study | Test Method D 7042 |
|------------------------------------|--|---------------------------------|--------------------|
| Reproducibility, R (95 %) | 0.0065 X (0.65 %) | 0.008916 X (0.89 %) | 0.002889 (X+5) |
| Repeatability, r (95 %) | 0.0011 X (0.23 %) | 0.002299 X | 0.000347 (X+5) |
| Bias against Test Method D 445 | | | 0.998 X (0.2 %) |
| Reference standard oil uncertainty | 0.30 % to 0.32 % for the viscosity range of this study | | |

X2. DENSITY BIAS AT 40°C COMPARED TO TEST METHOD D 4052

X2.1 The bias calculation according to Practice D 6708 applied to the results of the interlaboratory study (see 15.4) suggested a bias correction of ($Y = 1.0053 X - 0.0046 \text{ g/mL}$) at 40°C. This corresponds to a maximum deviation of 0.0003 g/mL over the density range tested in this interlaboratory study. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of this test method

over the whole density range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X2.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X2.2 The density bias at 15°C was found to be 0.0000 g/mL.

TABLE X2.1 Density Precision versus Bias (Base Oils at 40 °C)

NOTE—X is the average of results being compared.

| | Test Method D 4052 | Test Method D 4052 at this study | Test Method D 7042 |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|------------------------|
| Reproducibility, R (95 %) | 0.0005 g/mL | 0.00044 g/mL | 0.0015 g/mL |
| Repeatability, r (95 %) | 0.0001 g/mL | 0.00010 g/mL | 0.0003 g/mL |
| Bias against Test Method D 4052 | | | 0.0053 X - 0.0046 g/mL |
| Reference standard oil uncertainty | Typically 0.0005 g/mL | | |

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Designation: D 4124 – 97

Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions⁵

This standard is issued under the fixed designation D 4124; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

These test methods cover the separation of four defined fractions from petroleum asphalts. The four fractions are defined as saturates, naphthene aromatics, polar aromatics, and nC_7 -asphaltenes. These methods can also be used to isolate saturates, naphthene aromatics, and polar aromatics from distillate products such as vacuum gas oils, lubricating oils, and cycle stocks. These distillate products usually do not contain asphaltenes.

1.1 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in Section 8 and 15.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

C 802 Practice for Conducting an Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of Test Methods for Construction Materials²

D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials³ D 3279 Test Method for n -Heptane Insolubles³ 2.2 Other Documents:

Manual on Hydrocarbon Analysis⁴

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *asphaltenes or n-heptane insolubles*—insoluble matter that can be separated from asphalt following digestion of the asphalt in n -heptane under the specified conditions in these test methods.

3.1.2 *naphthene aromatics*—material that is adsorbed on calcined F-20 alumina in the presence of n -heptane, and desorbed by toluene, after removal of the saturates under the conditions specified.

3.1.3 *petrolenes*—the n -heptane-soluble matter recovered following separation of the asphaltenes from the digested mixture under the specified conditions in these test methods.

3.1.4 *polar aromatics*—material desorbed from calcined F-20 alumina absorbent, after the saturates and naphthene aromatics have been removed, using toluene and trichloroethylene eluants under the conditions specified.

3.1.5 *saturates*—material that, on percolation in a n -heptane eluant, is not absorbed on calcined F-20 alumina absorbent under the conditions specified.

METHOD A

4. Summary of Test Method

4.1 The sample containing the four defined fractions is first separated into n -heptane-insoluble asphaltenes and the n -heptane-soluble petrolenes. Petrolenes are then adsorbed on calcined F-20 alumina and further fractionated into the saturate, naphthene aromatic and polar aromatic fractions by downward solvent elution in a glass chromatographic column. Eluted fractions are recovered by solvent removal prior to final weighing. The three eluted fractions plus the n -heptane-precipitated (nC_7) asphaltenes comprise the four fractions defined in Section 3.

5. Significance and Use

5.1 This test method separates asphalts into four well-defined fractions. Analysis of these fractions can be used to evaluate asphalt composition. For example, one can compare the ratios of the fractions with other asphalt systems to evaluate processing and aging parameters that relate to performance properties of the asphalt.

6. Apparatus and Materials

6.1 *Glass Chromatographic Column*, ⁶ 1000 mm long and 31 mm in inside diameter with features as specified in Fig. 1.

6.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source, and drying oven (Rotavapor solvent stripper and electric heating mantles optional).

6.3 Beakers, graduated; Erlenmeyer flasks, 400-mL; Round Bottom Flasks, 500-mL, if Rotavapor is used for solvent removal.

⁵ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 in Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 4124 – 82. Last previous edition D 4124 – 91.

⁶ Can be custom-made by any professional glassblower.

2

Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.02.³
 Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.03.⁴
 Available from ASTM as PCN 03-332030-12.

Copyright © ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

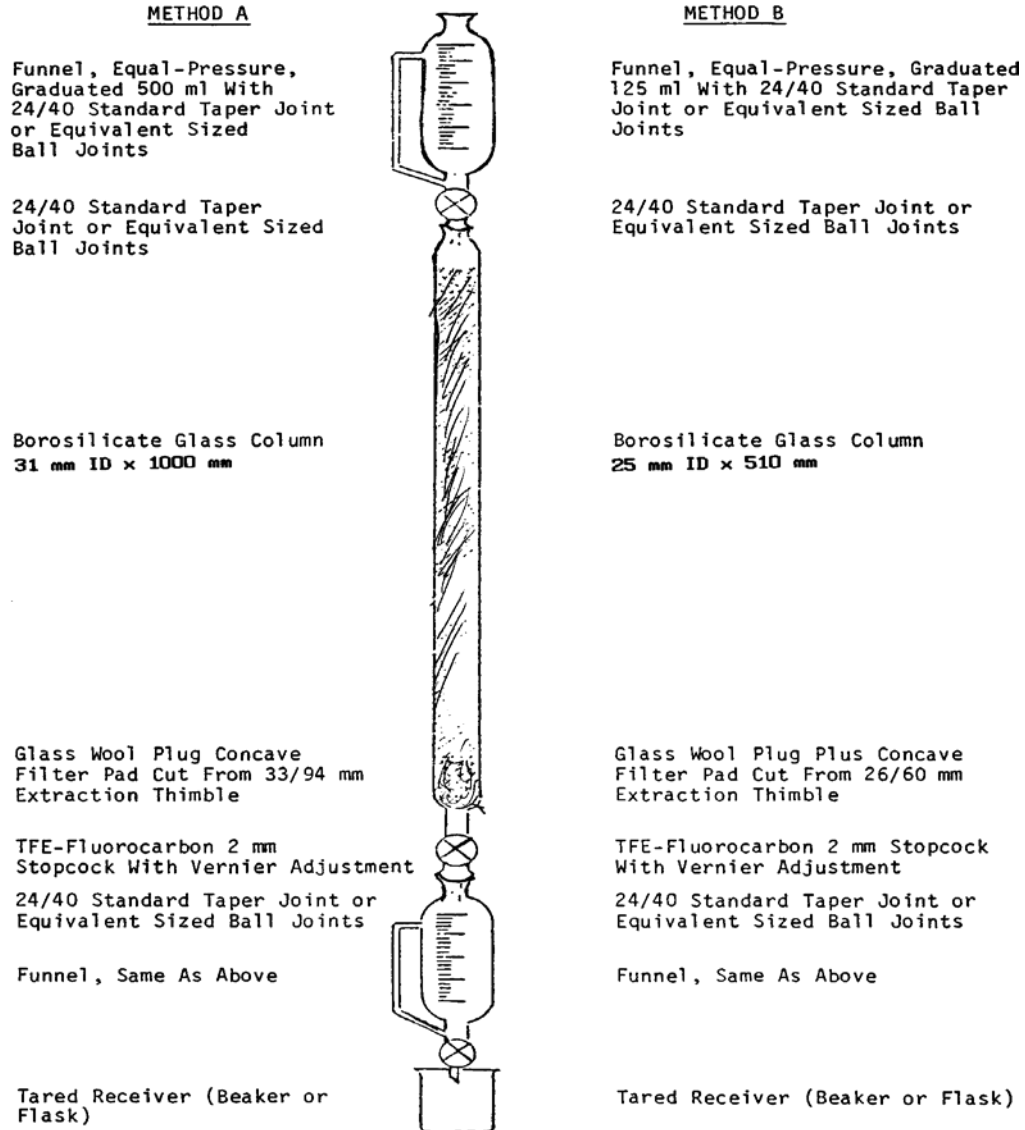


FIG. 1 Chromatographic Column for Separation of Asphalt by Elution-Adsorption (Method A or B)

6.4 *Funnels*, two, pressure-equalizing, 500-mL.

6.5 *Funnel*, Büchner, 12.5-cm.

6.6 *Funnel, Separatory*, 1-L, TFE-fluorocarbon stopcock preferred.

6.7 *Flask*, Suction, 2- L.

6.8 *Flask, Erlenmeyer*, 2-L, with foil-covered rubber stopper.

6.9 *Rinse Squeeze Bottle*, 0.5 L size, polyethylene or TFEfluorocarbon.

6.10 *Evaporating Dishes*, porcelain, 16 and 28-cm.

- 6.11 Analytical Balance.
 6.12 *Filter Paper*, slow to medium filter speed, qualitative grade, 12.5-cm diameter.
 6.13 Extraction Thimble, 33/94 mm.
 6.14 *Stirrer*, air-powered.
 6.15 *Stirring Rod* with suitable foil-covered rubber stopper to fit 2-L Erlenmeyer flask.
 6.16 *Glass Wool*, borosilicate.

6.17 Electric Heat Lamp or Hot Plate.

7. Reagents and Absorbent

7.1 *Alumina*,⁷ F-20 chromatographic grade, calcined at 413°C for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

7.2 *n-Heptane* (Note 1), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 1—*n-Heptane* should be totally free of moisture.

Pretreatment of *n-heptane* with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

7.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

7.4 *Toluene*, reagent grade.

7.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5 °C.

8. Safety Precautions

8.1 Most organic solvents used in these methods are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in wellventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

9. Sampling and Sample Preparation

9.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

10. Procedure

10.1 Separation of Asphaltene and Petrolenes:

10.1.1 Weigh to the nearest 0.01 g and place into a 2-L Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt (Note 2) so that it yields about 10 g of petrolenes as indicated by the following equation:

Sample mass, g 5 1000/1002% asphaltene (1)

For paving asphalts, this would be 11 to 13 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in

granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n-heptane* solvent in the ratio of 100 mL of solvent per 1 g of sample.

NOTE 2—The quantity of asphalt required for 10 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

10.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n-heptane*. Maintain the solvent temperature near its boiling point and stir the contents of the flask at a moderate rate until there is no visual evidence of undispersed asphalt adhering to the sides of the flask. Begin timing and continue stirring for an additional 1 h. Normally 1 h is sufficient time for straight reduced asphalts but for airblown or chemically modified asphalts the digestion time should be extended to 1.5 h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly as it is removed from the flask with *n-heptane* from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltene can settle to the bottom of the flask.

10.1.3 Set up a 12.5-cm diameter Büchner funnel appropriately fitted with a slow to medium filter speed, qualitative grade filter paper and a 2-L suction flask. The 1-L separatory funnel should be suspended about 25 mm above the center of the filter paper.

10.1.4 Decant as much of the clear heptane-petrolene solution as possible from the mixture prepared in 10.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

10.1.5 Wet the filter paper in the Büchner funnel with *n-heptane* from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to secure the filter paper firmly to the funnel surface before beginning the filtration step. Add petrolene solution from the separatory funnel at a closely controlled rate and in such a manner that all of the filtering takes place in the center of the paper. The filter paper should be wetted periodically from the squeeze bottle to ensure a tight seal with the funnel surface. After the filtering is completed, it is advisable to empty or replace the suction flask before proceeding with the final phase of filtration process.

10.1.6 Test the filtrate from 10.1.5 for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. Refilter if a ring appears.

10.1.7 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Büchner funnel, using additional solvent from

⁷ Available from Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA.

the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Take care to ensure that no insolubles creep over the edges of the filter paper into the filtrate. Next, transfer the filter paper and its contents to a

500-mL beaker and add 150 mL of *n*-heptane. Heat the contents in the beaker for about 30 min with occasional stirring to remove *n*-heptane-soluble materials entrained in the asphaltene cake. Filter the hot solution through the same Büchner funnel fitted with a tared, fresh piece of filter paper, using the prescribed procedures. Continue washing the asphaltene cake until the filtrate is colorless. Test the filtrate for insolubles as in 10.1.6 and repeat this task if a ring appears.

10.2 Solvent Evaporation:

10.2.1 Transfer the asphaltene cake on the filter papers (10.1.5 and 10.1.7) to a 16-cm evaporating dish and dry in a 104°C oven until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered and store if desired in a screw-cap bottle.

10.2.2 Heptane can be removed from filtrates containing petrolenes (10.1.5 and 10.1.7) using standard laboratory procedures. Concentrate the petroline solution to about 50 mL

fluidity should remain in the petroline concentrate to permit subsequent separation into the three defined fractions.

and then transfer the concentrate to a 150-mL beaker. Sufficient

10.3 Separation of Petroline Concentrate into Three Defined Fractions:

10.3.1 Set up the chromatographic column with appurtenances as shown in Fig. 1. Place a concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (6.13), on the bottom of the column, and follow by 25 mm of a glasswool plug. Add 450 g of calcined alumina while gently tapping the column with a rubber-coated object. Place a glass wool plug on top of the alumina bed, add 50 mL of *n*-heptane to prewet the column, and proceed immediately to 10.3.2.

10.3.2 Transfer the petroline concentrate from 10.2.2 to the column, using minimum amount of *n*-heptane. Start addition of eluants with 200 mL of *n*-heptane (see Table 1) from the equal-pressure funnel at a drip rate of about 5 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect eluate at the rate of 5 6 1 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared containers (weighed to 0.01 g) in accordance with the schedule in Table 1.

10.3.2.1 **Caution:** At no time should the liquid level in the column be allowed to drop below the top of the alumina bed until the final hold-up is removed.

10.3.3 Add the new eluant to the column before the final eluate cut from the previous eluant is taken. Based on earlier studies, such procedure regulates fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red color eluate whereas the polar aromatics eluate is almost black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should be essentially colorless.

10.3.4 Recover the three fractions by solvent removal procedures using standard laboratory procedures and record

easy transfer of concentrate to a chromatographic column for the net mass of each fraction.

11. Calculation and Report

11.1 Calculate the weight percent of the fractions, *F*, as the mass percent of the original samples as follows:

$$F, \% = \frac{A}{B} \times 100 \quad (2)$$

TABLE 1 Separation Schedule

| Column Feed | Volume s | Fractions Received in Tared Containers | |
|-------------------|----------|--|-----------------|
| Eluant Solvent | mL | Eluate Fraction | mL ^A |
| <i>n</i> -Heptane | 200 | Saturates (S) | 300 |
| Toluene | 100 | | |
| Toluene | 300 | Naphthene-aromatics | 600 |
| Methanol/toluene | 300 | (N-A) | |
| 50/50 | | | |
| Trichloroethylene | 600 | Polar-aromatics | 600 + |
| Column hold-up | ... | (P-A) | hold up |

^AApproximate eluate volumes since cut points may be adjusted (10.3.3) and hold-up can vary.

TABLE 2 Repeat Composition Analysis (Asphalt Cement,

| Fraccion | Run 1 | Run 2 |
|---------------------|-------|-------|
| Saturates | 10.8 | 11.1 |
| Naphthene aromatics | 39.3 | 39.9 |
| Polar aromatics | 36.6 | 35.5 |
| Asphaltenes | 13.0 | 12.8 |
| Total | 99.7 | 99.3 |

TABLE 3 Acceptability Criteria of Test Results

| | Mass on Sample | |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| | Weight % of Sample | |
| | Standard Deviation | Acceptable Range of Two Results |
| Single Operator Precision: | | |
| Asphaltenes 9 to 29 % | 0.32 | 0.9 |
| Saturates 8 to 16 % | 0.44 | 1.2 |
| Naphthene Aromatics 27 to 41 % | 1.03 | 2.9 |
| Polar Aromatics 20 to 41 % | 0.78 | 2.2 |
| Multilaboratory Precision: | | |
| Asphaltenes 9 to 29 % | 0.95 | 2.7 |
| Saturates 8 to 16 % | 0.70 | 1.9 |
| Naphthene Aromatics 21 to 41 % | 2.26 | 6.4 |
| Polar Aromatics 20 to 41 % | 2.37 | 6.7 |

where:

A 5 mass of the fraction

B 5 mass of the sample.

11.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

12. Precision and Bias

12.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by this test method are provided in Table 3. Data were obtained from tests by seven rather than ten laboratories as recommended in Practice C 802.

12.2 Material and range covered are described in Table 3. These numbers represent the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of tests which are far outside the ranges studied may have different precision values.

METHOD B—SHORT PROCEDURE

13. Apparatus and Materials

13.1 *Glass Chromatographic Column*⁸, 510 mm long and with a 25-mm inside diameter and features as specified in Fig.

1.

13.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source and drying oven.

13.3 *Beakers*, graduated; 100 and 150- mL.

13.4 *Funnels*, two pressure-equalizing, 125- mL.

13.5 *Crucible*, Gooch⁹.

13.6 *Funnel, Separatory*, 500-mL (TFE-fluorocarbon stopcock preferred).

13.7 *Funnel, Erlenmeyer*, wide-mouth, 500-mL, with foilcovered rubber stopper.

13.8 *Flask*, suction, 500-mL.

13.9 *Evaporating Dish*, porcelain, 16-cm.

13.10 *Glass-Fibre Filter Pad*, 3.2-cm Diameter¹⁰.

13.11 *Extraction Thimble*, 26/60 mm.

13.12 *Stirring Rod*, with suitable foil-covered rubber stopper to fit a 500-mL Erlenmeyer flask.

13.13 *Glass Wool*, borsilicate.

14. Reagents and Absorbent

14.1 *Alumina*,⁵ F-20 chromatographic grade, calcined at 775°F (413°C) for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

14.2 *n-Heptane* (Note 3), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 3—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

14.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

14.4 *Toluene*, reagent grade.

14.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

15. Safety Precautions

15.1 Most organic solvents used in this method are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the

⁸ Available from Ace Glass Inc., Vineland, NJ, or can be custom made by any professional glassblower.

⁹ Gooch Crucible, Coor No. 27009 available from Gooch Porcelain.

¹⁰ Glass Filter Pads, No. 934AH, available from Reeve Angel and Co., Clifton, NJ.

supplier. These solvents should be handled with care and only in wellventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

16. Sampling and Sample Preparation

16.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour.

Caution: In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

17. Procedure

17.1 Separation of Asphaltenes and Petrolenes:

17.1.1 Weigh to the nearest 0.001 g and place into a 500-mL Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt so that it yields about 2 g of petrolenes as indicated by the following equation:

Sample weight, g 5 200/~100 2 % asphaltenes! (3)

17.1.1.1 For paving asphalts, this would be 2.3 to 2.5 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL solvent per 1 g of sample.

NOTE 4—The quantity of asphalt required for 2 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

17.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain solvent temperature near the boiling point and stir contents at a moderate rate for 1/2 h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly, as it is removed from the flask, with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated

top clamp-holding column about 0.5 in., then add 150 g of calcined F-20 alumina while gently shaking the column. After alumina is added, gently tap the column with a rubber-coated asphaltene can settle to the bottom of the flask.

17.1.3 Set up a tared Gooch crucible appropriately fitted with a glass-fibre filter pad and a 500-mL suction flask. The 500-

mL separatory funnel shall be suspended about 25 mm above the center of glass-fibre filter pad.

17.1.4 Decant as much of the clear heptane-petrolene solution as possible from the mixture prepared in 17.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

17.1.5 Wet the glass-fibre pad in the Gooch Crucible with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to firmly secure the filter pad to the crucible surface before commencing the filtration step. Add petrolene solution from separatory funnel at a closely controlled rate.

17.1.6 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Gooch Crucible using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Test the filtrate for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. If a ring appears, the filtrate must be refiltered.

17.1.7 Asphaltene components adhering to flask, stirrer, etc., can be recovered by dissolving residue in a solvent.

17.1.8 Remove the solvent using standard laboratory procedures, record net mass, and add to net mass determined in 17.2.1.

17.2 Solvent Evaporation:

17.2.1 Remove the crucible from the holder and allow it to stand at room temperature for about 10 min to allow most of the heptane to evaporate. Next, place the Gooch crucible containing the asphaltenes in an oven at 104°C and dry until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered.

17.2.2 Filtrates containing petrolenes (14.1.5) shall be transferred to a 160-mm evaporating dish and the solvent volume reduced using a steam bath and a light nitrogen sparge. Do not overfill the evaporating dish. Concentrate the petrolene solution to about 20 mL, then quantitatively transfer the concentrate to a 100-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate to chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

17.2.3 The column with appurtenances is set up as shown in Fig. 2 . A concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (9.13), is placed on the bottom of the column followed by a 25-mm plug of glass-wool. Loosen the

object if necessary to reduce the height of the alumina bed to 380 6 10 mm. Place a glass-wool plug on top of the alumina bed.

17.2.4 Immediately prewet the column with 20 mL of *n*-heptane, then quantitatively transfer the petroleum concentrate with 17.2.2 to the column using a minimum amount of *n*-heptane. Start the addition of eluants with *n*-heptane (see Table 4) from the equal-pressure funnel at a drip rate of 2 to 3 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect the eluate at the rate of 2 to 3 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared 150-mL beakers (weighed to 0.001 g) in accordance with the schedule in Table 4.

17.2.5 Add the new eluant to the column before the final eluate, cut from the previous eluant, is taken. Based on earlier studies, such procedures regulate fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The eluate volume of the saturates may vary and the cut point should be made if a yellow color is present before the prescribed eluate volume is obtained. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red-color eluate, whereas the polar aromatics eluate is almost

TABLE 4 Separation Schedule

| Column Feed Volumes | Fractions Received in Tared | Containers of Eluate |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Eluant Solvent | mL | Fraction Total mL ^A |
| <i>n</i> -Heptane | 65 | |
| Toluene | 35 | saturates (S) 100 |
| Toluene | 100 | |
| Methanol/toluene 50/50 | 100 | naphthene aromatics (N-A) 200 |
| Trichloroethylene ^B | 200 | |
| Column hold-up | | polar aromatics (P-A) 200 hold-up |

^AApproximate eluate volumes since cut points may be adjusted (14.2.5) and hold-up can vary.

^BAsphalt components remaining on the column packing following the Trichloroethylene eluate can be removed by a 100-mL eluate of methanol.

The American Society for Testing and Material takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the elution process and should be essentially colorless.

18. Calculation and Report

18.1 Calculate the mass percent of the fractions, *F* as the percentage by mass of the original sample as follows:

$$\% F = \frac{A}{B} \times 100 \quad (4)$$

where:

A = mass of the fraction, and *B* = mass of the sample.

18.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

19. Precision and Bias

19.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by Method B are provided in Table 5.

20. Keywords

20.1 asphaltenes; naphthene; aromatics; polar aromatics; saturates

TABLE 5 Acceptability Criteria for Method B

NOTE 1—The numbers represent the (1S and D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The

| Material and Range Covered | Standard Deviation | Acceptable Range of Two Results |
|----------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Single Operator Precision: | | |
| Asphaltenes | 9 to 29 % | 0.32 |
| Saturates | 8 to 16 % | 0.44 |
| Naphthene aromatics | 27 to 41 % | 1.03 |
| Polar aromatics | 20 to 41 % | 0.78 |
| Multilaboratory Precision: | | |
| Asphaltenes | 9 to 29 % | 0.95 |
| Saturates | 8 to 16 % | 0.70 |
| Naphthene aromatics | 21 to 41 % | 2.26 |
| Polar aromatics | 20 to 41 % | 2.37 |

results of the tests that are far outside the ranges studied may have different precision values.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Designation: D 7169 – 05

Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography¹

This standard is issued under the fixed designation D 7169; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the boiling point distribution and cut point intervals of crude oils and residues by using high temperature gas chromatography. The amount of residue (or sample recovery) is determined using an external standard.

1.2 This test method extends the applicability of simulated distillation to samples that do not elute completely from the chromatographic system. This test method is used to determine the boiling point distribution through a temperature of 720°C. This temperature corresponds to the elution of n -C₁₀₀.

1.3 This test method is used for the determination of boiling point distribution of crude oils. This test method uses capillary columns with thin films, which results in the incomplete separation of C₄-C₈ in the presence of large amounts of carbon disulfide, and thus yields an unreliable boiling point distribution corresponding to this elution interval. In addition, quenching of the response of the detector employed to hydrocarbons eluting during carbon disulfide elution, results in unreliable quantitative analysis of the boiling distribution in the C₄-C₈ region. Since the detector does not quantitatively measure the carbon disulfide, its subtraction from the sample using a solvent-only injection and corrections to this region via quenching factors, results in an approximate determination of the net chromatographic area. A separate, higher resolution gas chromatograph (GC) analysis of the light end portion of the sample may be necessary in order to obtain a more accurate description of the boiling point curve in the interval in question (see Appendix X1).

1.4 This test method is also designed to obtain the boiling point distribution of other incompletely eluting samples such as atmospheric residues, vacuum residues, etc., that are characterized by the fact that the sample components are resolved from the solvent.

1.5 This test method is not applicable for the analysis of materials containing a heterogeneous component such as polyesters and polyolefins.

1.6 The values stated in inch-pound units are to be regarded as standard. The values given in parentheses are mathematical conversions to SI units that are provided for information only and are not considered standard.

1.7 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. Specific warning statements are given in Section 8.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D 2887 Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography

D 2892 Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)

D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D 6352 Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700 °C by Gas Chromatography

D 6729 Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-m Capillary High Resolution Gas Chromatography

D 6730 Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-m Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography

E 594 Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.04 on Hydrocarbon Analysis.

Current edition approved July 1, 2005. Published September 2005.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

E 1510 Practice for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Columns in Gas Chromatographs

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *cut point interval*, n —the mass % obtained between two selected temperatures of the interval.

3.1.2 *data acquisition rate*, n —the speed of conversion of the analog signal to a digital signal, expressed in Hz (cycles/second).

3.1.3 *final boiling point (FBP)*, n —the temperature, for fully eluting samples (recovery = 100 %), at which 99.5 % of the sample is eluted.

3.1.4 *final elution time (FEt)*, n —the retention time of the component of the reference time standard sample that elutes at the end of the temperature ramp of the oven.

3.1.5 *final elution temperature (FET)*, n —the boiling point of the normal paraffin that elutes at the time when the oven reaches its final temperature.

3.1.6 *initial boiling point (IBP)*, n —the temperature corresponding to an accumulated 0.5 % of the total area of the eluted sample after correcting for the percent of sample recovery.

3.1.7 *quenching factor (QF)*, n —a number that corrects for the diminished response due to the solvent profile co-eluting with sample components.

3.1.7.1 *Discussion*—Data acquired during the quenching interval (QI) shall be corrected by applying the quenching factor.

3.1.8 *quenching interval (QI)*, n —the time interval of the start and end of elution of the CS₂ used as a solvent.

3.1.8.1 *Discussion*—Sample components that elute during this time interval shall be corrected by a factor due to their diminished response resulting from the co-elution of the relatively large amount of solvent present in the sample with the light sample components.

3.1.9 *residue (R)*, n —the mass % of the sample that has not eluted at the temperature of calculation.

3.1.9.1 *Discussion*—Residue is calculated from the %recovery.

3.1.10 *response factor (RF)*, n —the factor used in order to calculate the %recovery of the sample.

3.1.10.1 *Discussion*—The response factor is determined from the net area of the standard (A_{STD}), mass of standard (M_{STD}), and mass of solvent (M_{SLSTD}) used in the solution of the standard. A fully eluting sample, such as Reference Oil 5010, is used in obtaining the response factor.

3.1.11 *sample area obtained (A_{SMP})*, n —the net chromatographic area (after baseline subtraction) obtained for the sample at the final elution time or temperature.

3.1.12 *slice*, n —the reciprocal of the data acquisition rate; the time interval used to accumulate data, expressed in seconds.

3.1.12.1 *Discussion*—Normally 0.1 s is used. In cases where sample elutes immediately after injection, 0.05 s is used.

3.1.13 *start elution temperature (SET)*, n —the temperature at which the first amount of hydrocarbon is detected by the flame ionization detector above a predetermined threshold.

3.1.14 *%recovery (RC)*, n —percentage of the sample eluted.

3.1.14.1 *Discussion*—%Recovery is calculated from the sample area (A_{SMP}), the response factor (RF), the sample mass, (M_{SMP}), and the solvent mass (M_{SLSMP}) used in sample dissolution.

3.1.15 *%recovery threshold (R_t)*, n —if the %recovery falls above a preset limit, the sample is considered fully eluted and its recovery is assumed to be 100 %.

3.1.15.1 *Discussion*—If the %recovery values found for duplicate analyses of a nearly completely eluting sample are

99.6 and 101.2 %, the %recovery threshold (R_t) may be set to 99.6 % and thus either of these results may be considered as fully eluted and set to 100 %.

3.2 Symbols:

A_{SMP} = net area of the sample

A_{STD} = net area of the response factor standard

M_{SL} = mass of solvent used in preparing sample solution

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

M_{SLSTD} = mass of solvent used in preparing the response factor standard solution

M_{SMP} = sample mass used in sample preparation

M_{STD} = mass of the standard used in preparing the response factor solution

4. Summary of Test Method

4.1 This is a gas chromatographic method utilizing an inlet and a capillary column, both of which are subject to a temperature program. A flame ionization detector is used as a transducer that converts mass to an electrical signal. A data acquisition system operating in the slice mode and chromatography software is used to accumulate the electronic signal. A retention time calibration mixture is used to develop a retention time versus boiling point curve. A solution of the Reference Oil 5010, which fully elutes from the column under the conditions of the test method and whose boiling point distribution has been characterized in Test Method D 6352, is used to determine the detector response factor. Solvent injections are made, and the resulting signal is subtracted from both the response factor standard and the sample chromatogram. Finally, the sample solution is injected and with the use of the response factor, the amount of sample recovered is calculated. After converting the retention times of the sample slices to temperature, the boiling point distribution can be calculated up to the recovered amount.

5. Significance and Use

5.1 The determination of the boiling point distribution of crude oils and vacuum residues, as well as other petroleum fractions, yields important information for refinery operation. These boiling point distributions provide information as to the potential mass percent yield of products. This test method may provide useful information that can aid in establishing operational conditions in the refinery. Knowledge of the amount of residue produced is important in determining the economics of the refining process.

6. Apparatus

6.1 *Gas Chromatograph*—A gas chromatograph provided with a cryogenic valve for cooling the oven to sub ambient temperatures is required. The conditions of operating the Gas Chromatograph are given in Table 1. It shall also have the following components:

6.1.1 *Flame Ionization Detector (FID)*—A flame ionization detector capable of maintaining a temperature 5 to 10°C higher

TABLE 1 Gas Chromatographic Conditions^A

| | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Initial Oven Temperature | −20°C |
| Initial Oven Time | 0 min |
| Oven Temperature Program | 15 °C/min |
| Final Oven Temperature | 425°C |
| Final Hold Time | 10 min |
| Inlet Initial Temperature | 50 °C |
| Inlet Temperature Program | 15°C/min |
| Inlet Final Temperature | 425°C |
| Column | 5 m 3 0.53 mm 3 0.15 μm PDMS |
| Column Flow | 20 mL/min |
| Carrier Control | Constant Flow |
| Detector ^B | FID |
| Detector Temperature | 435°C |
| Detector Gases: | |
| Hydrogen | 40 mL/min |
| Air | 450 mL/min |
| Make-Up (N ₂ , He) | 15 mL/min |
| Volume Injected | 0.2 μL |
| Sample Concentration | 2.0 % (m/m) |
| Data Acquisition Rate | 10 Hz |
| Total Acquisition Time | 40-50 min |

^A Conditions used for the interlaboratory study. ^B Use GC manufacturer's recommendations.

than the highest column temperature. The flame ionization detector should possess a jet orifice of about 0.018 in. (0.45 mm) in order to delay the plugging of the orifice due to column bleed. The FID should possess a sensitivity of 0.005 coulombs/g (see Practice E 594) and should have a linear range of 10⁶.

6.1.2 *Inlet*—Either a temperature programmable inlet with a glass liner or a cool-on-column inlet can be used. The inlet shall be capable of operating in a temperature-programmed mode from 50°C to the final temperature of the oven. It is important that the temperature of the inlet, at any time during the analysis, be either equal to or greater than the oven temperature. With the use of either inlet, frequent replacement of the liner or removal of a section of the column may be required due to accumulation of non-volatile sample components. It is important that a leak free seal be reestablished after replacement of the liner or the removal of a small section of the column.

6.2 *Carrier Gas Purification System*—Gas purifiers are used in order to remove traces of oxygen as well as moisture and

other impurities present in the carrier gas. The purification system should contain a hydrocarbon trap and an oxygen trap. The latter should preferably have a visible indicator in order to assess the remaining capacity of the oxygen trap.

6.3 *Data System*—A data system composed of a computer and software for data acquisition, which digitizes the detector signal, is recommended. Some instrumentation digitizes the signal at the electrometer board in order to reduce noise. The data system is used at acquisition rates of about 10 Hz, which correspond to slices of 0.1 s. This rate of data acquisition is necessary to obtain a minimum number of slices void of sample or solvent elution immediately after injection. Data acquisition systems facilitate the inspection of the baseline under high magnification and allow the inspection of the retention time calibration mixture chromatogram. Retention time shifts can be measured. Overlaying chromatograms is also

possible to ascertain similar signal amplitude.

6.4 *Integrator*—An integrator that digitizes the signal can also be used to acquire chromatograms of the retention time calibration mixture, the sample, the solvent and the reference oil standard.

6.5 *Automatic Sample Injector*—It is mandatory to use an auto sampler since the external standard technique used in this analysis requires identical volumes for all injections. Additionally, small volumes (0.1 to 0.2 μL) shall be injected in a reproducible manner. Syringes of 5 to 10 μL having needle gauges of size 23 to 26 are to be used.

6.6 *Carrier Gas Control*—The gas chromatograph shall be operated under constant flow conditions. The flow rate at the beginning of the oven temperature program shall not differ by more than 1 % from the flow measured at the final oven temperature. Electronic pneumatic control is highly recommended.

7. Column and Column Performance Criteria

7.1 A 100 % bonded polydimethylsiloxane column having a nominal inside diameter of 0.5 mm and a film thickness of 0.09 to 0.17 μm is used.

7.2 The column used should be capable of sustaining temperatures of 435°C under temperature programming. Aluminum covered fused silica and metal columns have been successfully used.

7.3 The column should be capable of eluting carbon number 100 at its highest temperature. It is important that C_{100} be eluted during the temperature program cycle of the oven.

7.4 Column resolution is determined from the separation of carbons 50 and 52 in the retention time calibration mixture chromatogram. The resolution should be between 1.8 to 4.0. See Eq 1 in 13.1.

7.5 The column shall be capable of allowing the start of the elution of $n\text{-C}_5$ prior to the solvent elution, which is CS_2 , at -20°C . The descending edge of the $n\text{-C}_5$ peak co-elutes with the solvent. It is to be noted that at these low temperatures liquid phases may turn solid, and retention shifts may be observed during the elution of compounds at these low oven temperatures.

7.6 *Column Overloading*—The prevention of column overloading is carried out by determining the skewness of a selected peak among the components of the retention time calibration mixture chromatogram. Any paraffin with a carbon number between C_{12} and C_{24} may be chosen. The skewness should be between 0.8 to 1.2. See Eq 2 in 13.2.

7.7 *Column Flow*—Helium is used as carrier. Column flow rate is set to 20 mL/min.

8. Reagents and Materials

8.1 *Carbon Disulfide (CS_2)*, 99+ % pure. (**Warning**—Extremely flammable and toxic liquid.) Used as a solvent to dilute the sample and standards as well.

8.2 *Polywax 655 or Polywax 1000*—Used as a component of the retention time calibration mixture. Since these Polywaxes have carbon 22 as the first component, it shall be complemented with the mixture of paraffins described in 8.4.1 and 8.4.3 so that the entire range of carbon numbers ($\text{C}_5\text{-C}_{100}$) is present in the sample.

8.3 *Paraffins*—The following normal paraffins are used in the preparation of the retention time calibration mixture:

| | | |
|---------|-------------|--------------|
| pentane | Undecane | heptadecane |
| hexane | Dodecane | octadecane |
| heptane | Tridecane | nonadecane |
| octane | tetradecane | eicosane |
| nonane | pentadecane | tetracontane |
| decane | hexadecane | |

8.3.1 The purities of these compounds should be 99 % or greater.

8.4 *Retention Time Calibration Standard*—This standard can be obtained from chromatography supply companies. This standard is composed of a mixture of Polywax (either P655 or P1000) as well as a mixture of paraffins. The addition of the paraffin mixture is necessary to cover the range of C₅-C₂₀ since these paraffins are absent in the Polywax. Furthermore the amounts of the paraffins are chosen so as to facilitate identifying the carbons in the retention time calibration mixture chromatogram. Alternatively, a successful mixture that has been used may be prepared by the procedure described in

8.4.1-8.4.3 which requires the preparation first of the *n*-paraffin mixture (see 8.3) and then spiking an aliquot of this mix to a weighed amount of Polywax 655 or 1000.

8.4.1 Place approximately 20 mL of CS₂ into a round bottom 50 mL flask. Transfer with care.

8.4.2 Prepare a mixture of the paraffins listed in 8.3 as follows. Weigh 500 mg of each component into a 20 mL vial. Add an additional 500 mg for dodecane and about 20 mg of tetracontane. Store this mixture at 4°C and use it as a spiking mixture in the preparation of the Polywax 655 retention time calibration mixture.

8.4.3 Weigh about 25 mg of the Polywax 655 and add it to the vessel prepared in 8.4.1. Add approximately 10 mg of the paraffin spiking mixture prepared in 8.4.2. Stir the solution under a fume hood and heat with an infrared lamp (about 200 watts) placed at a safe distance (about 15 to 20 cm) from the mixture for a period of 20 min or until the solution is clear. Other precautionary methods of dissolution are acceptable. Careful attention should be given to avoid the ignition of the

CS₂ (see 8.1).

8.4.4 Transfer a 2 mL aliquot of the final mixture obtained in 8.4.3 into a 2 mL auto sampler vial and seal it firmly. This solution can be used for about one week if stored at 4°C. The contents of this vial are injected in order to obtain the retention time-boiling point curve.

NOTE 1—Polywax is a trademark of the Baker Petrolite Corporation (Barnsdall, OK). This retention time calibration mixture is commercially available from chromatographic supply houses as well as from companies that build simulated distillation analyzers. The retention time calibration mixture may differ among supply houses in that docosane, tetracosane and hexacosane are also added to the Polywax 655 or Polywax 1000 in order to enhance the concentration of these hydrocarbons in the polywaxes.

8.5 *Detector Relative Response Test Mixture*—It is necessary to initially validate the response of the entire gas chromatographic system. Since this test method assumes that all hydrocarbons have the same relative response regardless of their retention time, a solution shall be prepared in order to determine the relative response factors.

8.5.1 Prepare a solution containing the following normal paraffins:

| | |
|-------------|---------------|
| decane | octacosane |
| tetradecane | dotriacontane |
| octadecane | tetracontane |
| eicosane | pentacontane |

8.5.2 Weigh about 100 mg of each paraffin to the nearest 0.1 mg into a 50 mL volumetric flask. Mix well and add CS₂ to the mark. Ensure that the paraffins are completely dissolved. Record the masses of the paraffins, which will be used in Eq 3 in order to calculate the relative response factor of each of the paraffins.

8.5.3 Record the assayed purity of each paraffin for use in Eq 3.

8.5.4 Transfer an aliquot of the mixture prepared in 8.5.2 to a 2 mL injection vial. Ensure that the components are in solution prior to the transfer. Warm the vial if necessary. Inject 0.1 to 0.2 μL.

8.6 *Reference Oil 5010*—In order to determine the sample recovery, the detector response factor has to be determined. For this purpose, utilize Reference Oil 5010 as an external standard. This material is obtainable from various chromatography suppliers.

8.7 *Gases*—The following compressed gases are utilized for the operation of the gas chromatograph:

8.7.1 *Nitrogen, 99.999 %*. (**Warning**—Compressed gas under high pressure.) Total impurities should not exceed 10 mL/m³. This gas is used as detector makeup.

8.7.2 *Hydrogen, 99.999 %*. (**Warning**—Extremely flammable gas under high pressure.) Total impurities should not exceed 10 mL/m³. This gas is used as fuel for the operation of the detector.

8.7.3 *Air, 99.999 %*. (**Warning**—Compressed gas under high pressure and supports combustion.) Total impurities should not exceed 10 mL/m³. This gas is used to sustain combustion in the FID detector.

8.7.4 *Helium*, 99.999 %. (**Warning**—Compressed gas under high pressure.) This gas is used as carrier gas and should not contain more than 5 mL/m³ of O₂. The total amount of impurities should not exceed 10 mL/m³.

9. Preparation of the Gas Chromatograph

9.1 A summary of the conditions used for developing the precision statement is given in Table 1.

9.2 *Column Installation*—The column is installed using graphite ferrules and an electronic leak detector is used to ascertain the absence of leaks. Follow the instructions given in Test Method D 2887 and Practice E 1510 for the installation of silica or aluminum clad silica columns. Metal columns require slightly different techniques in cutting and installation. Follow the recommendations of the column supplier.

9.3 *Detector Temperature*—Select a detector temperature that is at least 5 to 10°C higher than the highest oven temperature.

9.4 *Initial Oven Temperature*—The initial temperature of the oven is chosen according to the sample type to be analyzed as follows:

9.4.1 *Crude Oil Samples*—Crude oil samples may contain hydrocarbons starting from methane, C₂, C₃, and C₄ which probably co-elute with C₅. Therefore, even at an initial temperature of -20°C, C₅ and C₆ are partially resolved from the CS₂. Further decreases in oven temperature do not increase the separation of C₅ from C₁-C₄ hydrocarbons which co-elute with *n*-C₅.

9.4.2 *Residues and Samples Having Higher IBP*—For samples that have an initial boiling point of 100°C or greater, such as vacuum residues or atmospheric residues, the initial oven temperature is set to 35 to 40°C. Ensure that the sample is resolved from the solvent peak at the initial oven temperature selected. If the light ends cannot be separated from the solvent, then proceed as in 9.4.1. If the user does not know the type of sample to be analyzed, all samples can be analyzed with an initial temperature of -20°C.

10. Sample Preparation

10.1 Ensure that the sample is a representative sample. Follow the guidelines established in Practice D 4057. Samples should be handled according to their content of volatile components. Store crude oil samples at 4°C or below until ready for analysis. If the sample is submitted for other analyses, remove a small aliquot (~10 mL) early in the testing sequence in order to avoid loss of volatile components.

10.2 Samples that are solid or semi-solid at room temperature may require heating up to as high as 60°C in order to pour them into a weighed container.

10.3 Weigh 0.2 to 0.25 g of the sample to the nearest 0.1 mg. Add 10 mL of CS₂. Record this weight also to the nearest 0.1 mg. Enter these values in the data acquisition system if appropriate.

10.4 Store all prepared solutions at a temperature of 4°C. Care should be taken that the solution is prepared a short time prior to running the analysis. Samples can be stored in the auto sampler vials.

10.5 Prepare as many vials of a sample as are necessary to carry out multiple analyses of that sample. Do not use the same vial to run duplicates; use separate vials containing the same solution.

11. Preparation of the Response Factor Standard

11.1 Weigh 0.2 to 0.25 g of Reference Oil 5010 to the nearest 0.1 mg. Add 10 mL of CS₂ and record the weight of the solvent to the nearest 0.1 mg. Store this solution at 4°C, if not used immediately.

12. Preparation of the Apparatus and Data System

12.1 After the column is installed and checked for leaks, prepare the gas chromatograph to analyze the sample according to the conditions given in Table 1.

12.2 Set the acquisition system to digitize the data at 10 Hz. This will result in a slice width of 0.1 s. This data acquisition rate is kept constant for all samples, standards, and the solvent blank in order to acquire the same number of slices. The baseline chromatogram may contain the same or larger number of slices than the sample chromatograms, depending on when the data acquisition stops. Thus, various chromatograms taken in a sequence may differ by 5 to 10 slices. This fact is of no consequence with regard to the calculations.

12.3 Arrange to save the acquired data files. Build the sequence of samples to be injected by the gas chromatograph.

13. Verification of System Performance

13.1 *Column Resolution*—Prepare the gas chromatograph for injection of the retention time calibration mixture prepared in 8.4. Inject 0.1 to 0.2 µL of this sample. Determine the column resolution as follows:

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{t_1 + t_2} \approx \frac{2(t_2 - t_1)}{t_1} \quad (1)$$

where:

R = resolution, t_2 = retention time (s) for the n -C₅₀ paraffin, t_1 = retention time (s) for the n -C₅₂ paraffin, W_1 = peak width (s) at half height of the n -C₅₀ peak, and W_2 = peak width (s) at half height for the n -C₅₂.

13.1.1 Ensure that the resolution, R , is between 1.8 to 4.0.

13.2 *Skewness Test for Column Overloading*—Select a component between C₁₂-C₂₄ of the previous chromatogram or of the chromatogram of the retention time calibration mixture prepared in 8.4. For the component selected, determine the skewness as follows. The skewness, s , is calculated by Eq 2:

$$s = \frac{5 - a}{1.61} \frac{b}{2a} \quad (2)$$

where:

s = skewness of the peak, a = left time segment measured at 10 % of the peak height and that intersects the perpendicular from the apex of the peak to the retention time axis, and

b = right time segment measured at 10 % of the peak height and that intersects the perpendicular from the peak apex to the retention time axis. Ensure that the skewness is between 0.8 to 1.2. Data acquisition systems can calculate this parameter.

13.3 *Determination of Detector Relative Response Factors*—Prepare the gas chromatograph for the injection of the detector test mixture prepared in 8.5. Inject 0.1 to 0.2 μ L of this sample. Calculate the relative response factor, F_i , of each paraffin relative to eicosane as follows:

$$F_i = \frac{M_i \cdot P_i \cdot A_{C20}}{A_i \cdot M_{C20} \cdot P_{C20}} \quad (3)$$

where:

M_i = mass of the paraffin in mg,

M_{C20} = mass of the eicosane in mg, A_i
= peak area of the paraffin,

A_{C20} = peak area of the eicosane,

P_i = % purity of the paraffin as recorded in 8.5.3, and
 P_{C20} = % purity of eicosane.

13.3.1 The relative response factor, F_i , should have a value of between 0.95 to 1.05. Failure to achieve this range may be due

to inlet problems, lack of constant flow, or partial blockage of the flame tip orifice, or a combination thereof.

14. Analytical Sequence

14.1 Set up a sequence of the samples to be analyzed. The sequence will contain the order of the samples to be injected into the column. This schedule should be designed to achieve maximum reproducibility. A suggested order of the samples to be analyzed is described in 14.2-14.6. If time constraints require a shorter sequence, the user shall ensure that there is no carryover between samples and sample types.

14.2 *Blank Run*—Prepare the auto sampler or liquid sampler to inject 2 blanks. A blank run constitutes an identical solvent injection having the same volume as the sample injection. An acceptable blank run should show a stable plateau at the highest temperature of the oven (see 15.3). Furthermore, it should not show any indication of carryover or residual sample elution. It should also not contain any ghost peaks. A typical blank sample run is shown in Fig. A1.1. Several blanks may be necessary after column installation or after an idle period of the gas chromatograph.

14.3 *Retention Time Calibration Mixture*—Insert the retention time calibration mixture vial prepared in 8.4 into the auto sampler for injection. Insert the vial again at the end of analysis in order to ascertain the stability of the column. Between duplicate runs, the retention time calibration mixture components should not have a retention time difference larger than 3 s throughout the analysis. A typical chromatogram of the retention time calibration mixture is shown in Fig. A1.2. The insert in the Fig. A1.2 shows the best separation possible for the C₅, C₆, C₇, and C₈ and shows good peak shape for the C₆ and C₇ hydrocarbons.

14.4 *Response Factor Standard*—Insert the vial containing Reference Oil 5010 prepared in 8.5, which is used as a response factor standard. Inject this standard in duplicate. Repeat this response factor standard injection after eight sample injections. A typical chromatogram of the reference oil analyzed at an initial oven temperature of -20°C is shown in Fig. A1.3.

14.5 *Sample Analysis*—Insert the sample vials prepared in 10.3. Inject samples. It is suggested to inject samples in duplicate and to observe, by overlaying the chromatograms, that the retention times of the components do not vary by more than 3 s and that signal amplitudes are similar.

14.6 *Additional Blank Runs*—Insert a vial containing CS₂ in order to obtain a second blank run. Carry out a blank run after

each sample injection, and verify the absence of carryover from the previous samples.

15. Verification of Acquired Data

15.1 Inspect all chromatograms by loading the data files in the data acquisition system. Observe that the signal magnitude for each sample injected is approximately the same as that for the retention time calibration mixture and the Reference Oil 5010 chromatograms.

15.2 *Verification of the Retention Time Calibration Mixture Chromatogram*—Inspect the chromatograms acquired during a sequence run. Verify that, in duplicate injections, the retention time of each of the paraffins does not differ by more than 3 s. Do not use a chromatogram where the peaks do not meet the criteria of skewness as defined in 13.2. Inspect the chromatogram for the components C₅-C₇ and the solvent peak as shown in the insert of Fig. A1.2. The peaks should not present peak splitting nor peak tailing.

15.3 *Sample Chromatograms*—Inspect the sample chromatograms and verify that the chromatograms can be overlaid to a duplicate chromatogram and show that the profile is reproducible. Check that the retention times in duplicate runs

TABLE 2 Consensus Values Obtained for the Boiling Point Distribution of Reference Oil 5010 Used as External Standard⁴

| %BP | avg °C | 95.5 %CI, °C | avg °F | 95.5 %CI, °F |
|-----|--------|--------------|--------|--------------|
| IBP | 428 | 9 | 801 | 16 |
| 5 | 477 | 3 | 891 | 5 |
| 10 | 493 | 3 | 918 | 5 |
| 15 | 502 | 3 | 936 | 5 |
| 20 | 510 | 3 | 950 | 6 |
| 25 | 518 | 4 | 963 | 6 |
| 30 | 524 | 4 | 975 | 7 |
| 35 | 531 | 4 | 987 | 7 |
| 40 | 537 | 4 | 998 | 8 |
| 45 | 543 | 4 | 1008 | 8 |
| 50 | 548 | 4 | 1019 | 8 |
| 55 | 554 | 4 | 1030 | 8 |
| 60 | 560 | 4 | 1040 | 8 |
| 65 | 566 | 4 | 1051 | 8 |
| 70 | 572 | 4 | 1062 | 8 |
| 75 | 578 | 5 | 1073 | 9 |
| 80 | 585 | 4 | 1086 | 8 |
| 85 | 593 | 4 | 1099 | 7 |
| 90 | 602 | 4 | 1116 | 8 |

| | | | | |
|-----|-----|----|------|----|
| 95 | 616 | 4 | 1140 | 7 |
| FBP | 655 | 18 | 1213 | 32 |

⁴As reported in Test Method D 6352.

do not differ from each other by more than 3 s. Fig. A1.4 shows a chromatogram of a 30°API crude oil where the solvent peak is not resolved from the sample components. Fig. A1.5 shows a typical chromatogram of an atmospheric residue where the solvent peak is resolved from the sample components.

15.4 *Baseline or Blank Runs*—Inspect, in the data system, the chromatograms of the blank solvent injections to verify that the maximum signal obtained during the analysis does not differ by more than 10 % within all of the acquired runs. Check that the baseline exhibits a gradual rise up to the isothermal section of the chromatogram and ensure that there is a gradual transition back to the plateau of the baseline. Disregard any baseline that shows material eluting near the highest temperature of the column. Also disregard any baseline that shows ghost peaks. Overlay the baseline signal with the sample signal as shown in Fig. A1.6. Use only those sample signals that asymptotically approach the baseline signals. Reject any sample run where the baseline signal at the end of the run exceeds in value the sample run. Reject any sample run at which at the end of the run the signal exceeds the baseline signal by 10 %.

15.4.1 *Determine the Quenching Interval*—Select the time that the solvent peak starts to elute. Determine when the solvent peak has eluted. Note the times of this interval in minutes. An expanded time scale chromatogram of the solvent peak is shown in Fig. A1.7.

15.4.2 *Determine the Magnitude of Solvent Response*—Using the data system, overlay the solvent chromatograms and verify that the profiles are similar. Verify that the total areas do not differ by more than 3 % from each other.

15.5 *External Standard Response Factor Chromatogram*—Inspect the external standard chromatogram obtained from the injection of Reference Oil 5010. Verify that the boiling point distribution is within the consensus values as indicated in Test Method D 6352. Typical boiling point distribution values for Reference Oil 5010, obtained with this test method, are shown in Table 2. Correct any chromatography errors if the consensus values are not obtained (see 16.1.7).

16. Calculations

NOTE 2—The calculations are listed in this section. The chromatogram for the reference oil, the sample, and the baseline shall be zeroed as given in 16.1.2.

NOTE 3—The baseline chromatogram is subtracted from the Reference Oil 5010 and from the sample chromatogram in order to obtain the net area as shown in 16.1.4.

16.1 Zeroing of the Reference Oil Chromatogram:

16.1.1 Examine the chromatogram obtained for Reference Oil 5010 (external standard), and ensure, by visual inspection of the chromatogram in the data system, that the first 5 slices contain neither sample nor solvent elution.

16.1.2 Set up an array that contains slices obtained from the Reference Oil 5010 chromatogram. Calculate the average of the first five area slices. Subtract the average slice area from each slice in the Reference Oil 5010 chromatogram. Set negative numbers to zero.

16.1.3 Zero the blank baseline chromatogram by carrying out an analogous calculation as in 16.1.2.

16.1.4 *Blank Baseline Subtraction from the Reference Oil 5010 Chromatogram*—Subtract each zeroed blank baseline slice from the corresponding zeroed Reference Oil 5010 slice. If there are negative slices, set the slice values to zero.

16.1.5 *Determination of the End of Elution Time of Reference Oil 5010*—Since it is a requirement that the sample chosen to obtain a response factor shall fully elute prior to the *FET* time, the end of sample elution for this chromatogram is to be determined as described in Test Method D 6352, using the algorithm to determine the time the signal of the completely eluted sample returns to baseline.

16.1.6 *Determination of the Area of the Chromatogram for Reference Oil 5010*—Determine the end time of solvent elution. Sum all of the slices from the end of solvent elution to the end of sample elution. This is the area of the standard, A_{STD} . 16.1.7 *Calculation of the Boiling Point Distribution of Reference Oil 5010*—The resulting corrected slices obtained for Reference Oil 5010 are submitted to a Test Method D 6352 calculation for boiling point distribution. A comparison of the values obtained with the consensus values listed in Table 2 shall be made and all the boiling point values shall fall within the specified windows. If this requirement is not met, correct any chromatographic problems prior to proceeding with sample analysis. Typical problems found in this step are: contaminated solvent; problems in sample preparation; sample residue in the inlet or column, or both; quality of the baseline

used, a partially blocked detector jet, or a combination thereof.

16.2 Zeroing of Sample Chromatograms:

16.2.1 In the case of crude oil analysis or samples in which the solvent peak is not resolved from the sample components, ensure, by visual inspection of the chromatogram in the data system, that the first 5 slices contain neither sample nor solvent elution. If there is sample elution, decrease the number of slices for the averaging to 3 or increase the digitization rate given in 12.2.

16.2.2 *Zeroing the Sample Chromatogram*—Proceed in a manner analogous to that described in 16.1.2.

16.2.3 *Zeroing the Blank Baseline Chromatogram*—Carry out an analogous calculation as in 16.1.3.

16.3 *Blank Baseline Subtraction from the Sample Chromatogram*—Carry out an analogous calculation as in 16.1.4.

16.4 *Quenching Correction*—For crude oil samples, a quenching factor is used to correct for the diminished FID response when the CS_2 co-elutes with sample components. This factor is applied to the time segment corresponding to the elution of CS_2 . In the interlaboratory study, the factor of 1.930 was applied. This value is determined from experiments made by dissolving butane, pentane, and hexane in toluene. The solution is analyzed by injecting it under conditions identical to sample analysis. The areas for the components are compared to the areas obtained by gradually adding weighed aliquots of CS_2 to the original solution. Alternatively the quenching value can be checked by performing a glass distillation by Test Method D 2892. Samples that do not have components that co-elute with solvent, for example, residues or the Reference Oil 5010, do not require the quenching correction.

16.4.1 *Determine the Quenching Interval*—Select the time that the solvent peak starts to elute. Determine when the solvent peak has eluted. Note the times of this interval in minutes. An expanded time scale chromatogram of the solvent peak is shown in Fig. A1.7.

16.4.2 Locate the slices of the quenching interval. For samples in which the solvent component co-elutes with the sample chromatogram (that is, crude oils), determine the quenching interval, Q.I., as described in 16.4.1. Find the closest slice corresponding to the beginning of elution of the solvent peak as well as the final slice corresponding to the end of elution of the solvent peak.

16.4.3 Correct the diminished response of the interval by multiplying each slice of this interval by the quenching factor, Q.F. Use the value as discussed in 16.4.

16.5 *Determination of the Sample Final Elution Time*—Determine the time at which the oven reaches the isothermal portion of the temperature program. This is usually recognized as an inflection point in the baseline. This point is called the final elution time (*FET*). The conversion of this slice to temperature will yield the final elution temperature, *FET*. This conversion is carried out in 16.9.4.

16.6 *Determination of the Sample Area*—The net sample area is obtained by adding all slices from time $t = 0$ to the final elution time, *FET*. This net area is the A_{SMP} .

16.7 Calculate the Response Factor, RF, as follows:

$$RF = \frac{(M_{STD})}{(M_{STD} + M_{SLSTD})} \times \frac{1}{A_{STD}} \quad (4)$$

where:

- RF = response factor,
- A_{STD} = net area obtained for the Reference Oil 5010 chromatogram after baseline subtraction and after excluding the solvent peak (this area was determined in 16.1.6) ,
- M_{SLSTD} = solvent mass, in grams, used for Reference Oil Dissolution.

M_{STD} = mass, in grams, of Reference Oil 5010 used in preparing the response factor solution.

16.7.1 The mass term in Eq 4 has been expressed as a fraction of the mass of solute and solvent.

16.8 *Calculation of the %Recovery*—The %recovery is defined as:

$$\%RC = \frac{\left(\frac{ME}{M_{SMP}} \right)}{\left(\frac{M_{SMP} + M_{SLSMP}}{M_{SMP}} \right)} \times 100 = \frac{ME \times (M_{SMP} + M_{SLSMP})}{M_{SMP}} \times 100 \quad (5)$$

where:

- ME = mass, in grams, of the sample eluted,
- M_{SMP} = sample mass, in grams, and
- M_{SLSMP} = mass of solvent, in grams, used in the sample solution.

Since:

$$ME = (A_{SMP}) \times (RF) \quad (6)$$

where:

- A_{SMP} = net sample area, and
- RF = response factor of the Reference Oil 5010.

Substituting Eq 6 for the value of *ME* in Eq 5 yields:

$$\%RC = \frac{A_{SMP} \times RF \times (M_{SMP} + M_{SLSMP})}{(M_{SMP})} \times 100 \quad (7)$$

Substituting Eq 4 in Eq 7 for the value of *RF* yields:

$$\%RC = \frac{(M_{STD})}{(M_{STD} + M_{SLSTD})} \times \frac{(M_{SMP} + M_{SLSMP})}{M_{SMP}} \times \frac{A_{SMP}}{A_{STD}} \times 100 \quad (8)$$

16.8.1 Determine whether the %recovery, (%*RC*) falls below the recovery threshold (R_t) limits set. If it is less than or equal to the recovery threshold (R_t), use the %recovery (%*RC*) determined in 16.8. If the %recovery is greater than the recovery threshold (R_t), then the recovery is set to 100 %. If the %recovery is larger than 102 % (1 standard deviation of the residue), repeat the analysis or determine the chromatographic problem.

16.9 Determination of the Boiling Point Distribution:

16.9.1 Multiply each slice of the sample chromatogram by the %recovery as established in 16.8.1. Divide each slice by the total area of the sample obtained in 16.6. This will express the slices in a percent scale.

16.9.2 Add the slices that will yield 0.5 %, 1 %, 2 %, . . . %recovery. Determine, at 1 % intervals, the time of the slice yielding exactly 0.5, 1 %, 2 %, . . .%recovery. Use an interpolation procedure to find the fractional slices required to yield exactly 0.5, 1 %, 2 %, %recovery.

16.9.3 Stop the calculation carried out in 16.9.2 when obtaining a slice summation equal to the nearest whole integer of the %recovery.

16.9.4 Convert the retention times to boiling points as outlined in the Test Method **D 6352** algorithm. Use the boiling point temperatures listed in **Table 3**. For each retention time obtained in 16.9.2, find the corresponding temperature from the Boiling Point vs. Retention Time function as shown in **Fig.**

A1.8. Calculate the corresponding boiling points as determined in the Test Method **D 2887** algorithm.

16.10 Calculation of Cut Point Intervals:

16.10.1 For the two temperatures that define the cut point interval, find the two corresponding slices.

16.10.2 Using the calibration curve, convert this temperature range to a time range.

16.10.3 Convert the time range to a slice number range by multiplying by 60 and dividing by the slice width in seconds.

16.10.4 Sum the normalized slices, starting with the initial slice of the cut and terminating with the last slice after the cut. This sum will be equal to the %mass of the cut.

16.10.5 The %recovery, RC , determined at a temperature T_{RC} that is equal to or less than FET , can be determined at a new temperature T_N by using the following equation:

$$E_{RC} = \frac{(RC - R_{C-1\%})}{(T_{RC} - T_{RC-1\%})} \times (T - T_{RC-1\%}) + R_{C-1\%} \quad (9)$$

where:

E_{RC} = estimated recovery at temperature T ,

% RC = %recovery determined at temperature T_{RC} in

16.8.1,

% $RC-1\%$ = %recovery determined at 1 % below the % RC ,
and

$T_{RC-1\%}$ = temperature corresponding to $R_{C-1\%}$.

16.10.5.1 The use of this equation for values $T_N > FET$ is not recommended.

17. Report

17.1 Report the temperatures to the nearest 0.5°C (1°F) at 1 % intervals between 1 % and up to the nearest integer of the lower boundary of the % RC . Report also the initial boiling point (IBP). Report the selected cut point intervals.

18. Precision and Bias

18.1 *Precision*—The temporary repeatability standard deviation has been determined to be as shown in Table 4 and Table 5. These values were determined by selecting four samples of crude oil and four samples of residues that were all analyzed in duplicate by four different laboratories during the interlaboratory study for this test method, which was conducted from 2000 to 2002. From the absolute values of the averages of the duplicate runs for each type of sample, the repeatability standard deviation was determined.

18.2 *Reproducibility*—The reproducibility of this test method is being determined and will be available on or before June 2010.

18.3 *Bias*—No information can be presented on the bias of this procedure because an accepted reference material is not available.

19. Keywords

19.1 boiling point distribution; crude oils; cut point intervals; distillation residues; lubricants; residues; simulated distillation

TABLE 3 Boiling Points Of Paraffins⁴

| Carbon Number | Boiling Point °C | Boiling Point °F | Carbon Number | Boiling Point °C | Boiling Point °F |
|---------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|
| 1 | -162 | -259 | 51 | 579 | 1074 |
| 2 | -89 | -129 | 52 | 584 | 1083 |
| 3 | -42 | -44 | 53 | 588 | 1090 |
| 4 | 0 | 32 | 54 | 592 | 1098 |
| 5 | 36 | 97 | 55 | 596 | 1105 |
| 6 | 69 | 156 | 56 | 600 | 1112 |
| 7 | 98 | 209 | 57 | 604 | 1119 |
| 8 | 126 | 258 | 58 | 608 | 1126 |
| 9 | 151 | 303 | 59 | 612 | 1134 |
| 10 | 174 | 345 | 60 | 615 | 1139 |
| 11 | 196 | 385 | 61 | 619 | 1146 |
| 12 | 216 | 421 | 62 | 622 | 1152 |
| 13 | 235 | 456 | 63 | 625 | 1157 |
| 14 | 254 | 488 | 64 | 629 | 1164 |
| 15 | 271 | 519 | 65 | 632 | 1170 |
| 16 | 287 | 548 | 66 | 635 | 1175 |
| 17 | 302 | 576 | 67 | 638 | 1180 |
| 18 | 316 | 601 | 68 | 641 | 1186 |
| 19 | 330 | 626 | 69 | 644 | 1191 |
| 20 | 344 | 651 | 70 | 647 | 1197 |
| 21 | 356 | 674 | 71 | 650 | 1202 |
| 22 | 369 | 696 | 72 | 653 | 1207 |
| 23 | 380 | 716 | 73 | 655 | 1211 |
| 24 | 391 | 736 | 74 | 658 | 1216 |
| 25 | 402 | 755 | 75 | 661 | 1222 |
| 26 | 412 | 774 | 76 | 664 | 1227 |
| 27 | 422 | 791 | 77 | 667 | 1233 |
| 28 | 431 | 808 | 78 | 670 | 1238 |
| 29 | 440 | 825 | 79 | 673 | 1243 |
| 30 | 449 | 840 | 80 | 675 | 1247 |
| 31 | 458 | 856 | 81 | 678 | 1252 |
| 32 | 466 | 870 | 82 | 681 | 1258 |
| 33 | 474 | 885 | 83 | 683 | 1261 |
| 34 | 481 | 898 | 84 | 686 | 1267 |
| 35 | 489 | 912 | 85 | 688 | 1270 |
| 36 | 496 | 925 | 86 | 691 | 1276 |
| 37 | 503 | 937 | 87 | 693 | 1279 |
| 38 | 509 | 948 | 88 | 695 | 1283 |
| 39 | 516 | 961 | 89 | 697 | 1287 |
| 40 | 522 | 972 | 90 | 700 | 1292 |
| 41 | 528 | 982 | 91 | 702 | 1296 |
| 42 | 534 | 993 | 92 | 704 | 1299 |
| 43 | 540 | 1004 | 93 | 706 | 1303 |
| 44 | 545 | 1013 | 94 | 708 | 1306 |
| 45 | 550 | 1022 | 95 | 710 | 1310 |
| 46 | 556 | 1033 | 96 | 712 | 1314 |
| 47 | 561 | 1042 | 97 | 714 | 1317 |
| 48 | 566 | 1051 | 98 | 716 | 1321 |
| 49 | 570 | 1058 | 99 | 718 | 1324 |
| 50 | 575 | 1067 | 100 | 720 | 1328 |

⁴ Boiling Points from C₁-C₉₂ are taken from Test Method D 6352. For carbons C₉₂-C₁₀₀ taken from reference in Annex 1 of Test Method D 6352.

NOTE 1—API Project 44, October 31, 1972 is believed to have provided the original normal paraffin boiling point data that are listed in Table 3. However, over the years some of the data contained in both API Project 44 (Thermodynamics Research

Copyright ASTM International

Provided by IHS under license with ASTM Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved);

Petroleo/313990001

Licensee=Instituto Mexicanos Del

No reproduction or networking permitted without license from IHS. Reproduction authorized per License Agreement with Kathe Hooper (ASTMIHS Account); Mon Sep 26 14:53:21 EDT 2005 Not for Resale, 05/28/2010 13:12:54 MDT

Center Hydrocarbon Project) and Test Method D 6352 have changed and they are no longer equivalent. Table 3 represents the current normal paraffin boiling point values accepted by Subcommittee D02.04 and found in all test methods under the jurisdiction of Section D02.04.0H.

NOTE 2—Test Method D 6352 has traditionally used *n*-paraffin boiling points rounded to the nearest whole degree for calibration. The boiling points listed in Table 3 are correct to the nearest whole number in both degrees Celsius and degrees Fahrenheit. However, if a conversion is made from one unit to the other and then rounded to a whole number, the results will not agree with the table values for a few carbon numbers. For example, the boiling point of *n*-heptane is 98.425°C, which is correctly rounded to 98°C in the table. However, converting 98.425°C gives 209.165°F, which rounds to 209°F, while converting 98°C gives 208.4°F, which rounds to 208°F. Carbon numbers 2, 4, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 25, 27, and 32 are affected by rounding.

TABLE 4 Repeatability Std. Dev. of the Boiling Point Distribution

| | °C | °F | °C | °F |
|-----|------|------|-----|------|
| IBP | 0.55 | 1 | 2.8 | 2.8 |
| 5 | 1.4 | 2.6 | 1.9 | 1.9 |
| 10 | 1.3 | 2.3 | 1.8 | 1.8 |
| 15 | 1.9 | 3.4 | 1.6 | 1.6 |
| 20 | 2.6 | 4.7 | 1.7 | 1.7 |
| 25 | 2.9 | 5.4 | 1.8 | 1.8 |
| 30 | 3.0 | 5.4 | 1.9 | 1.9 |
| 35 | 3.3 | 5.9 | 2.1 | 2.1 |
| 40 | 3.5 | 6.4 | 2.5 | 2.5 |
| 45 | 4.3 | 7.7 | 2.7 | 2.7 |
| 50 | 4.7 | 8.5 | 3.2 | 3.2 |
| 55 | 5.3 | 9.6 | 3.8 | 3.8 |
| 60 | 6.4 | 11.5 | 3.7 | 3.7 |
| 65 | 7.2 | 13 | 4.8 | 4.8 |
| 70 | 8.6 | 15.6 | 6.3 | 11.3 |
| 75 | 9.4 | 17 | 6.1 | 10.9 |
| 80 | 11.6 | 21 | 7.4 | 13.3 |
| 85 | 16.7 | 30 | 8.6 | 15.4 |
| 90 | 19.4 | 35 | 9.4 | 17 |

Crude Oil Sample Residue Sample % OFF

TABLE 5 Repeatability Std. Dev. of %Mass in Selected Cut point Intervals

| Cutpoints Intervals °C (°F) | Repeatability for Crude Oils Mass % | Repeatability for Residues Mass % |
|----------------------------------|---|---|
| 27-165 (80-329) | 0.65 | ... |
| 165-220 (329-428) | 0.31 | ... |
| 220-330 (428-626) | 0.62 | 0.22 |
| 330-450 (626-842) | 0.82 | 0.59 |
| 450-600 (842-1112) | 1.17 | 1.51 |
| 600-720 (1112-1328) | 0.99 | 1.31 |
| Recovery | 2.77 | 3.01 |

ANNEX
(Mandatory Information)
A1. CHROMATOGRAMS AND FIGURES

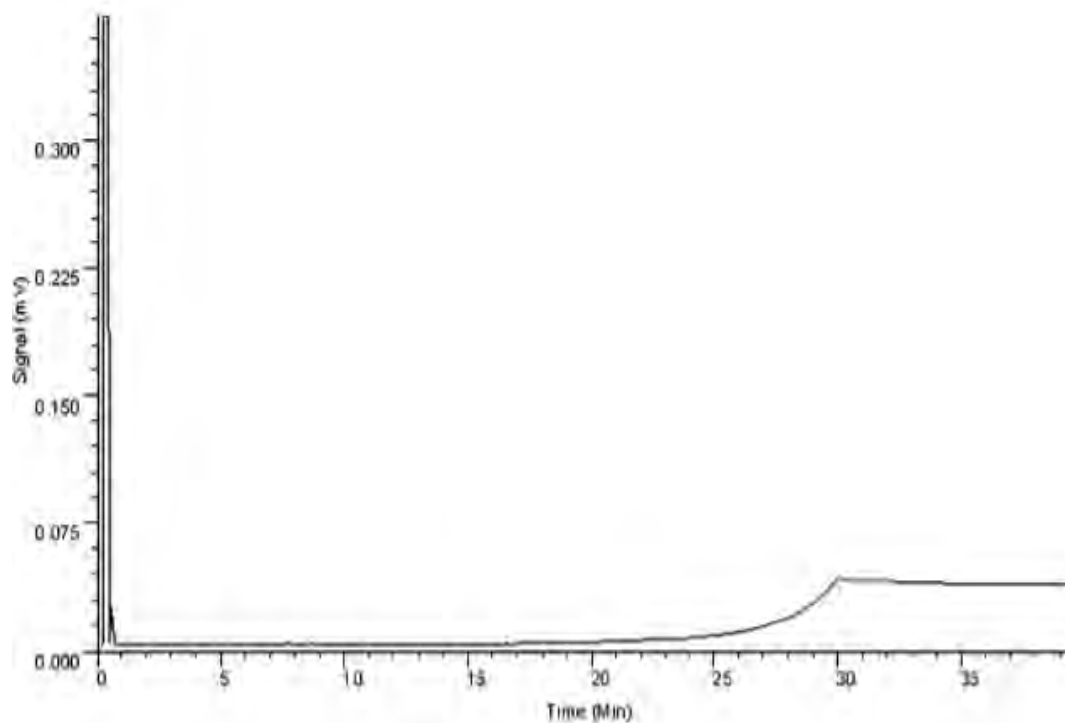


FIG. A1.1 Typical Blank Run (Initial Temperature -20°C)

G. A1.1 Typical Blank Run (Initial Temperature -20 °C)

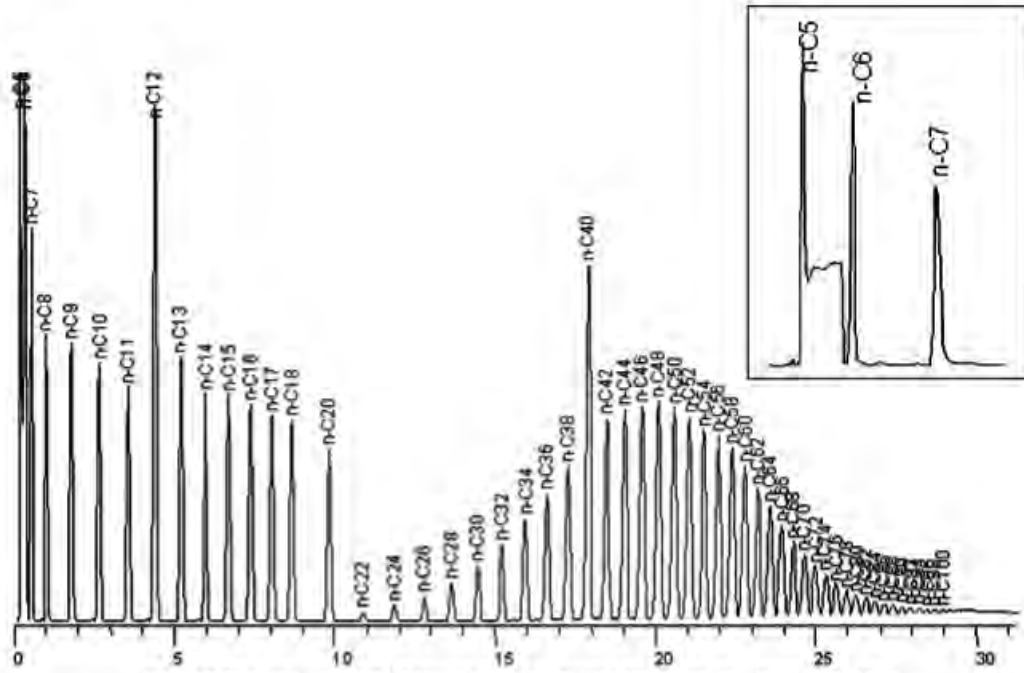


FIG. A1.2 Chromatogram of the Retention Time Calibration Mixture C₅-C₁₀₀ Injected at -20°C, Insert Expands View of C₅-C₇ Region

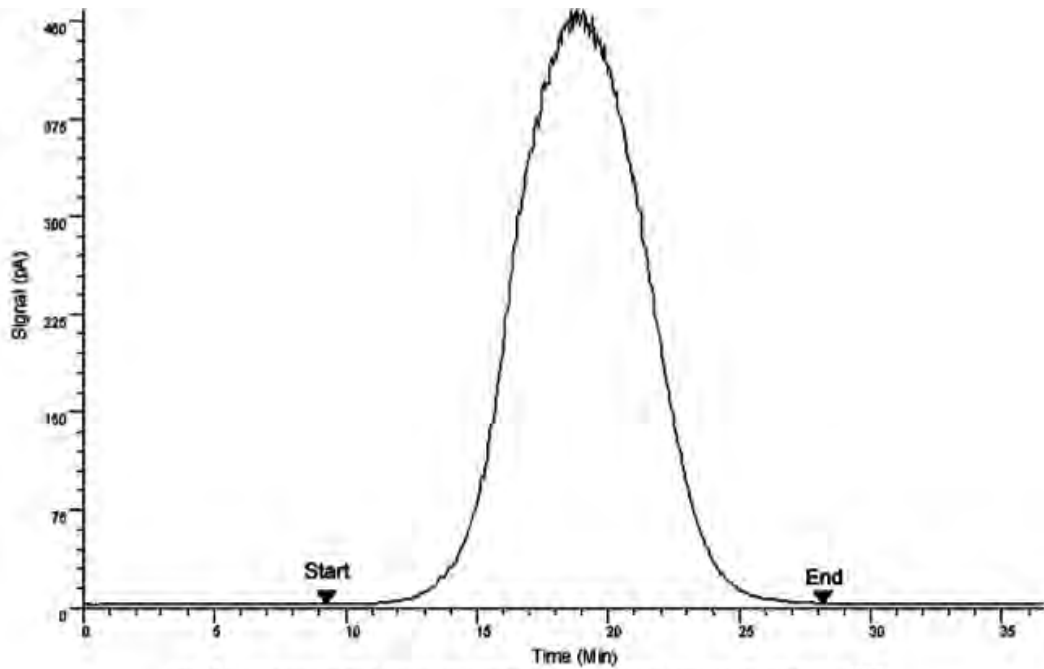
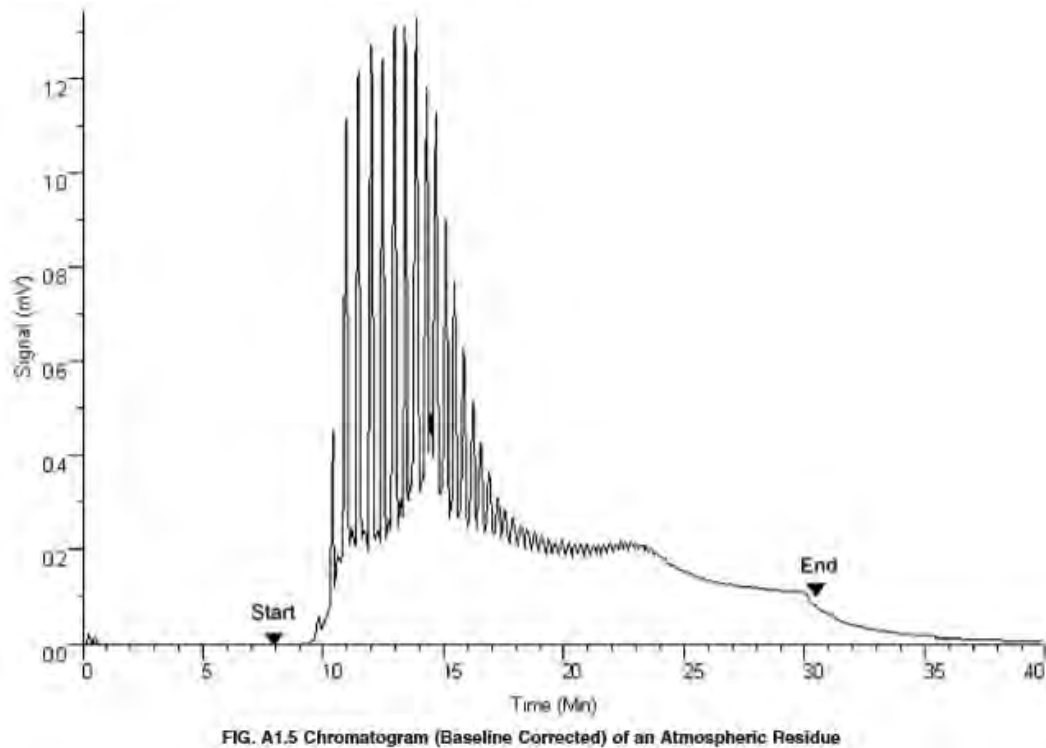
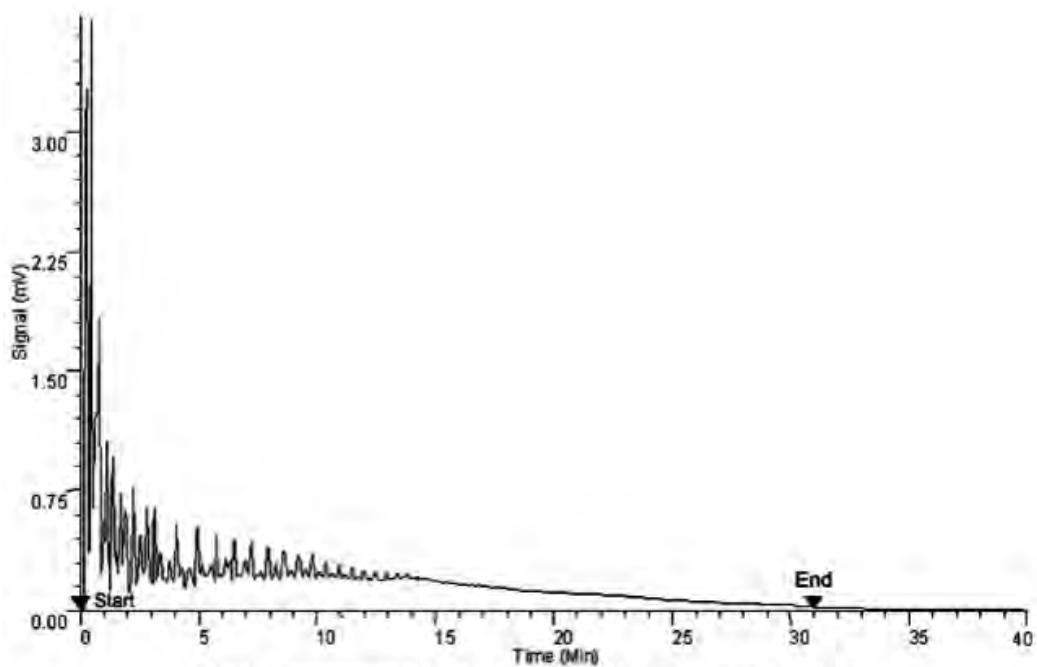


FIG. A1.3 Chromatogram (Baseline Corrected) of Reference Oil 5010 Injected at -20°C



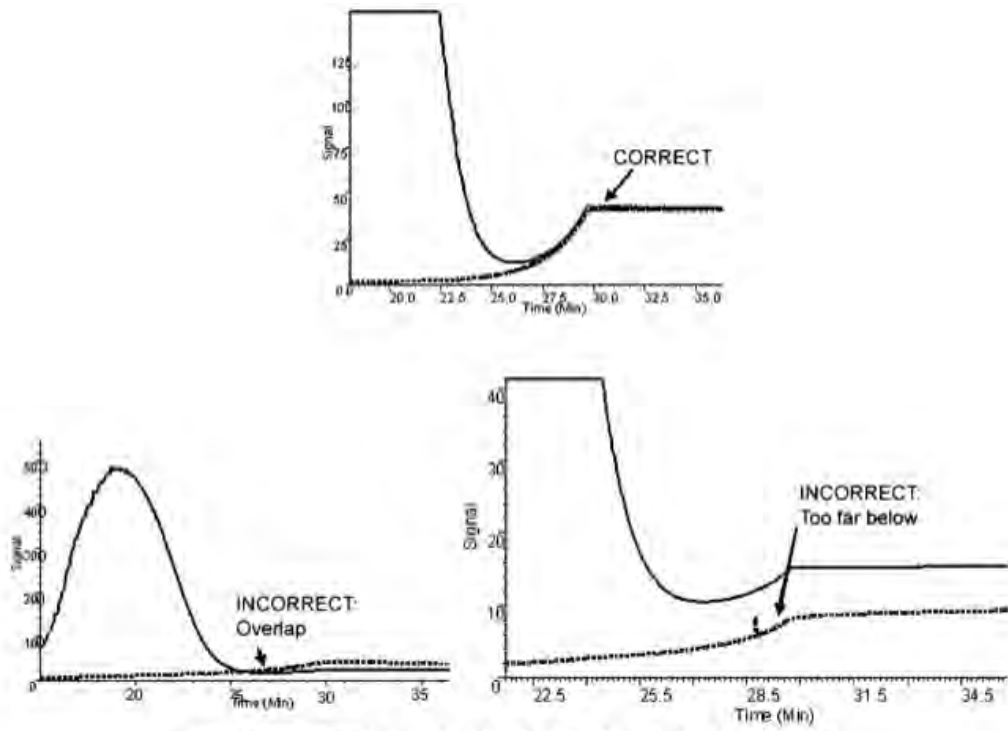


FIG. A1.6 Correct and Incorrect Relative Position of Baseline and Sample Signal

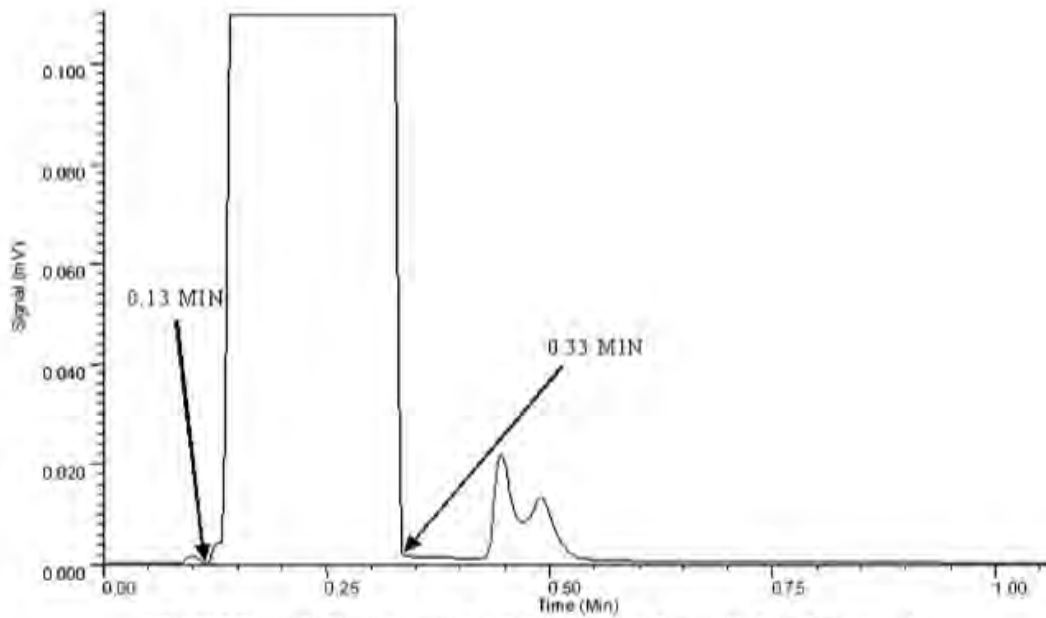
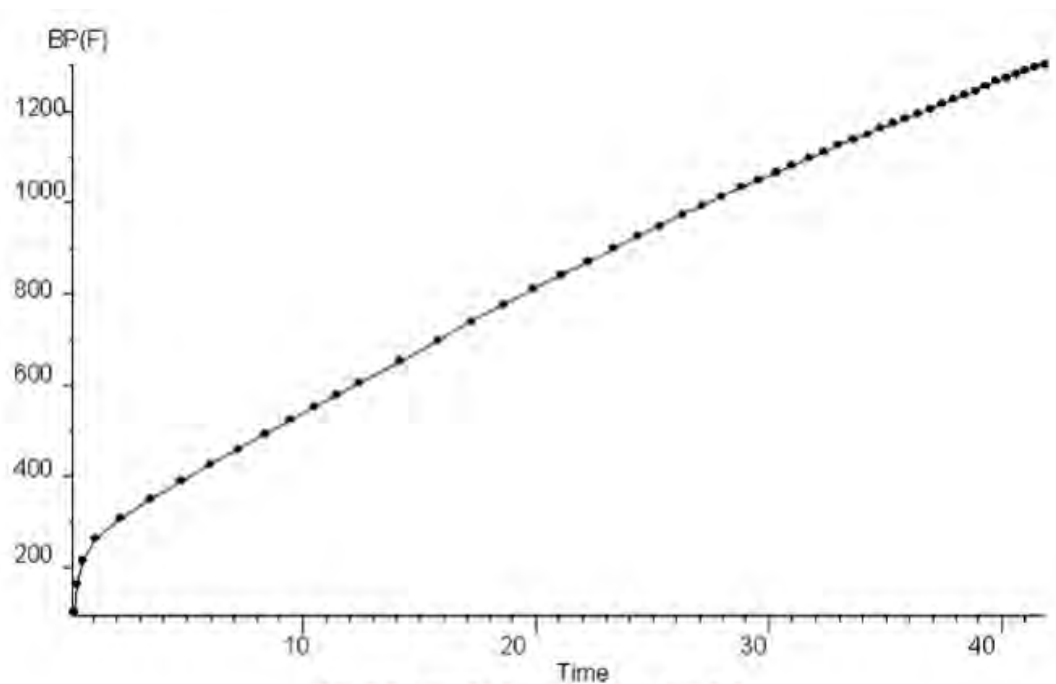


FIG. A1.7 Expanded Chromatogram of a CS₂ Injection for Selecting the Quenching Interval



APPENDIX
(Nonmandatory Information)

X1. LIGHT END ANALYSIS FOR CRUDE OILS BY DETAILED HYDROCARBON ANALYSIS

X1.1 Summary

X1.1.1 For samples that contain large amounts of light components in the range of C₄-C₈, and for samples that require a more accurate description of the boiling curve in the region C₄-C₈, it may be necessary to carry out a light end analysis. The analysis is carried out in two steps.

X1.1.1.1 The first step is to analyze the sample in a separate gas chromatograph which contains an inlet, a pre-fractionator, a column such as is used in Test Methods D 6729 and D 6730, and a flame ionization detector.

X1.1.1.2 The second step is to analyze the sample by a High Temperature Gas Chromatograph as described in Sections 1-16 of this test method.

X1.1.2 From the first step a detailed composition is obtained for the fraction C₄-C₁₀ in the crude oil sample. Since the composition is known and the boiling points of the components are also known, a distillation curve can be obtained.

X1.1.3 From the second step a distillation curve is determined as described in Sections 1-16 of this test method.

X1.1.4 The distillation curve from the first step can then be combined with the distillation curve in the second step using a specific software.

X1.2 Apparatus and Procedure

X1.2.1 A typical schematic of the instrument using a valve (8 port staggered or 10 port axial) is shown in the Fig. X1.1. Alternatively, the same procedure can be achieved using Dean switches.

X1.2.2 The sample is injected into a separate inlet wherein it is transferred to a pre-column (usually a polydimethylsiloxane column). The C₁-C₁₅ fraction is passed on to the capillary column via the split inlet utilizing the total inlet flow. As soon as C₁₅ enters the capillary column, the valve is switched and the carrier is passed through a balance column (usually a mole sieve column) and the separation is carried out under the conditions of Test Method D 6730 or D 6729. Both the pre-

column and the balance column are backflushed to vent by an auxiliary carrier when the valve is switched to either position.

X1.2.3 It is important that the sample be quantitatively diluted with CS₂ and that an internal standard be added to the sample. Typically, methyl ethyl ketone or 1-hexene is added quantitatively to the sample to determine the amount of the C₁-C₁₅ fraction. The individual component result is normalized to the recovery amount. From the individual concentration of each component and from the known boiling point, a distillation curve is constructed.

X1.3 Combined Distillation Curve

X1.3.1 Fig. X1.2 shows the combination of the two curves obtained from the two separate instrument analyses. The curve obtained from the pre-fractionator detailed hydrocarbon analysis is joined with the high temperature simulated distillation curve at the point of intersection as shown in Fig. X1.2.

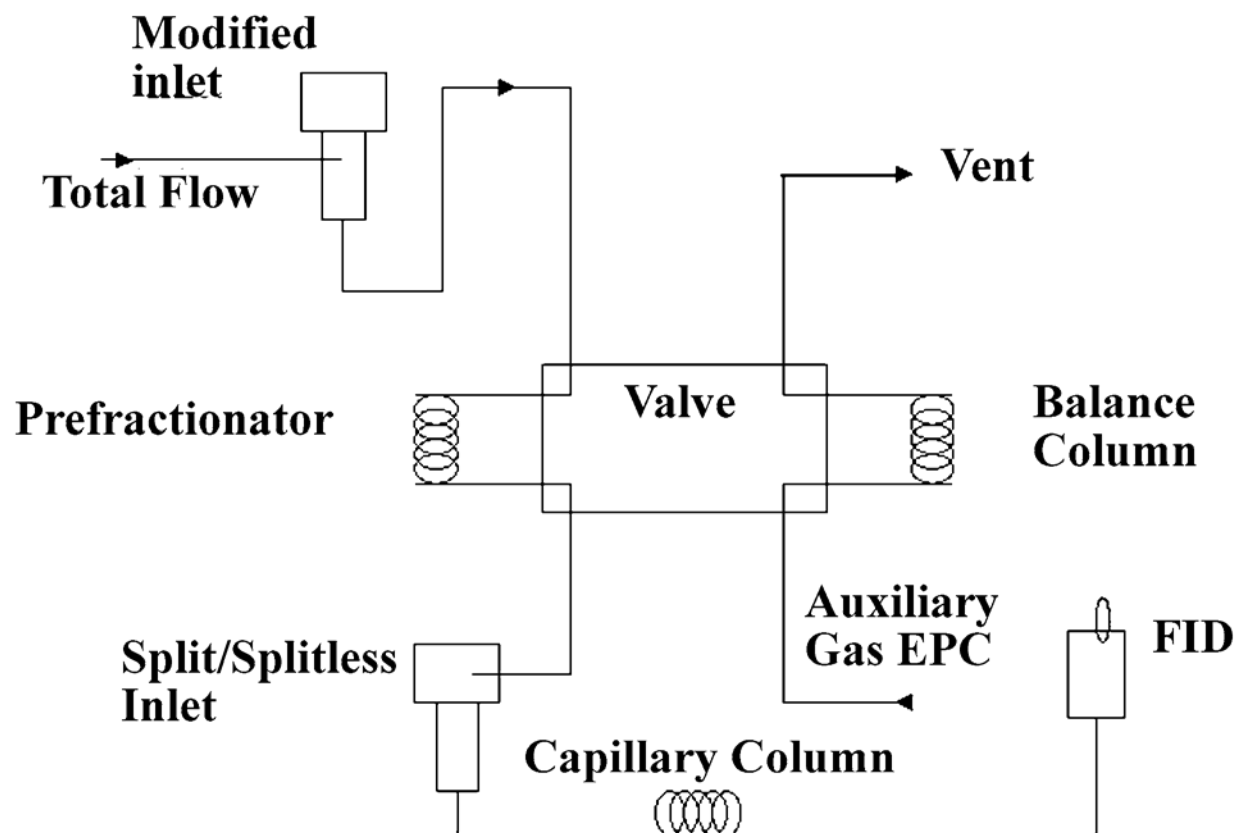


FIG. X1.1 Schematic Diagram of the Prefractionating System

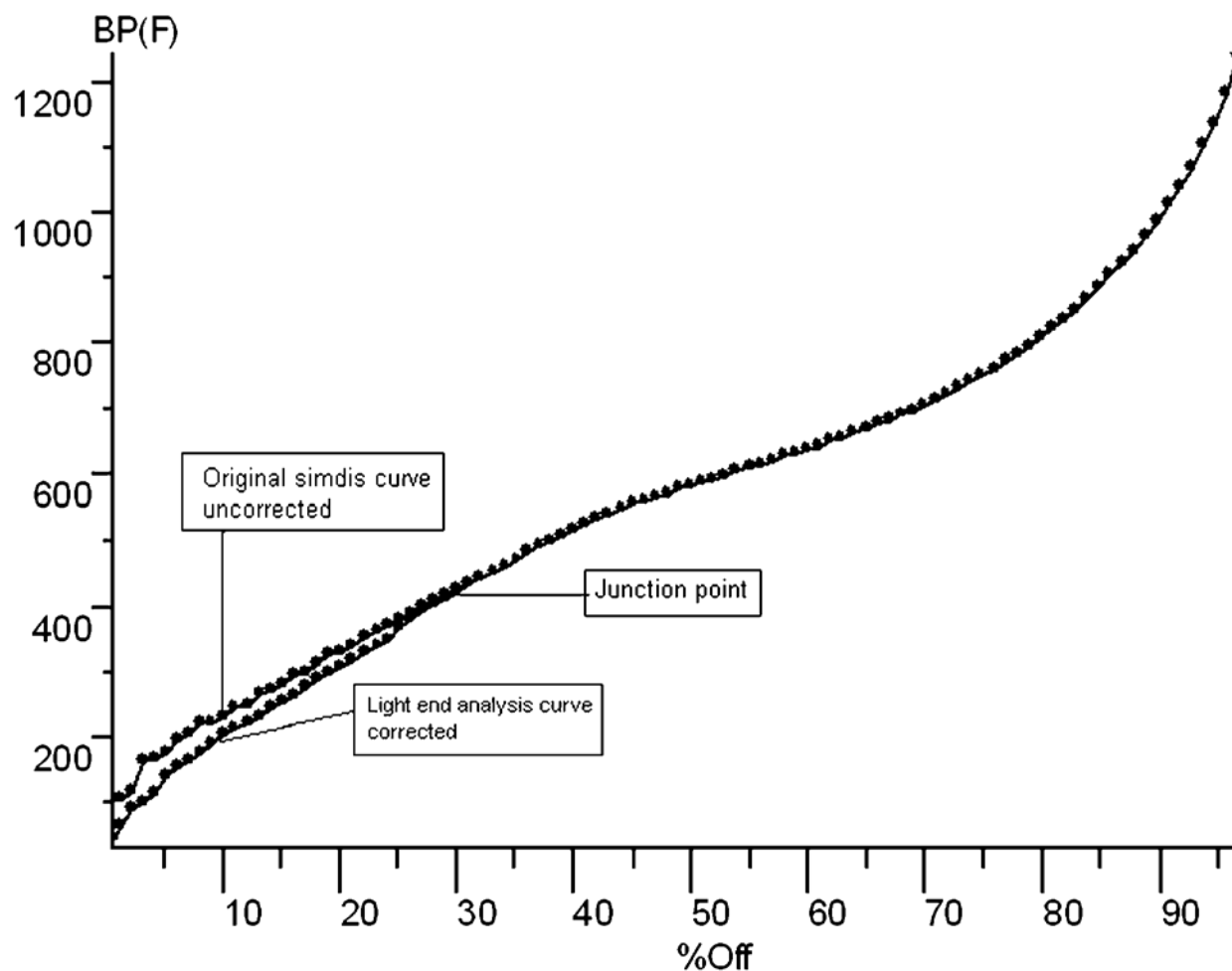


FIG. X1.2 Corrected and Uncorrected Distillation Curves

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).