

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA CARRERA DE PETROQUÍMICA

TRABAJO DE UNIDAD DE INTEGRACIÓN CURRICULAR, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE PETROQUÍMICO

**TEMA: “NANOMATERIALES EN PROCESOS DE
DESULFURACIÓN DEL PETRÓLEO, CRAQUEO CATALÍTICO Y
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS.”**

Elaborado por:
ORTEGA MIRABÁ, MICHELLE DAYANARA

Tutora del Proyecto:
ING. LÓPEZ ORTEGA, JESSENIA ESTEFANÍA



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

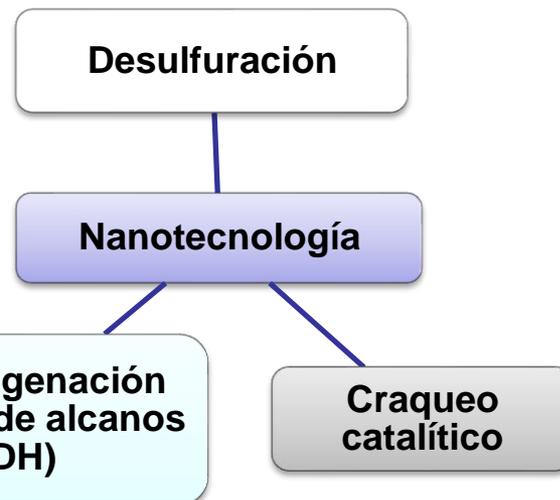
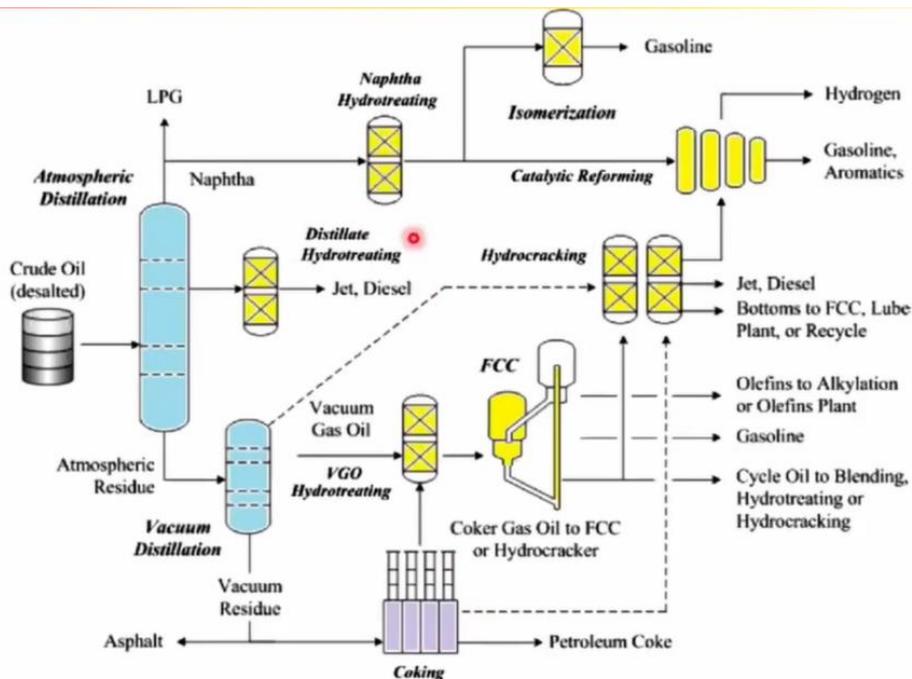
ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



INTRODUCCIÓN

~90% de las etapas de refinación y petroquímica dependen de **CATALIZADORES**



1 nm ↔ 100 nm

Estudio, diseño, manipulación y aplicación de materiales a nanoescala.



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



OBJETIVOS

Objetivo general

Investigar bibliográficamente los nanomateriales en procesos de desulfuración del petróleo, craqueo catalítico y deshidrogenación oxidativa de alcanos.

Objetivos específicos

- Realizar la investigación bibliográfica de los procesos de refinación del petróleo: desulfuración del petróleo, craqueo catalítico y deshidrogenación oxidativa de alcanos.
- Realizar la investigación bibliográfica de la síntesis de los nanocatalizadores en los procesos de refinación de petróleo.
- Comparar el rendimiento del producto que se obtiene dentro de los procesos de refinación utilizando los nanomateriales frente a los catalizadores comerciales.



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



METODOLOGÍA

Investigación Exploratoria

Investigación Descriptiva

Investigación Evaluativa

Investigación Explicativa



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

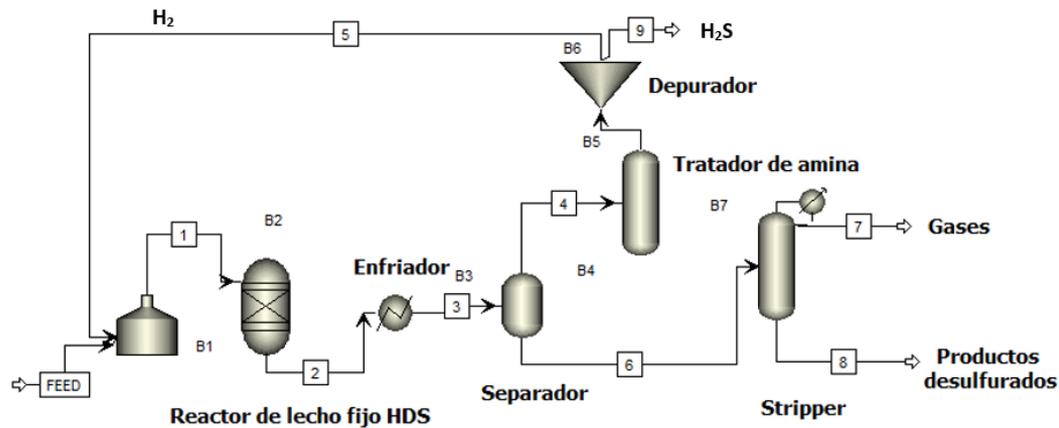
ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

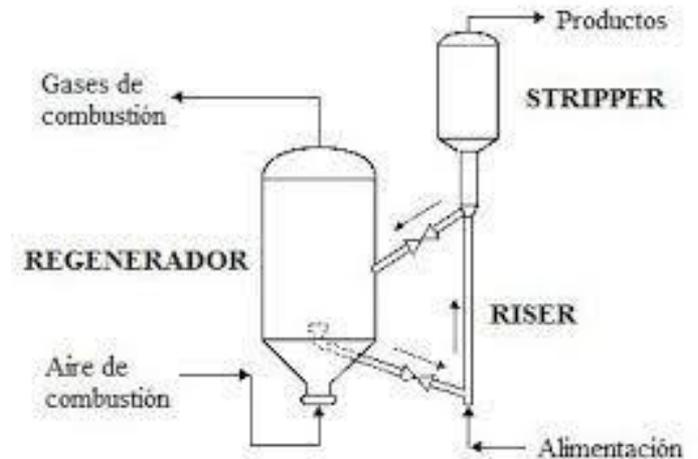


Procesos de refinación

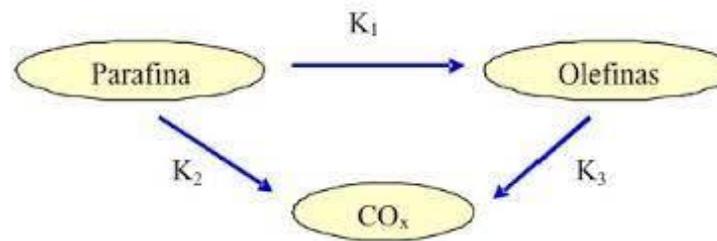
Desulfuración



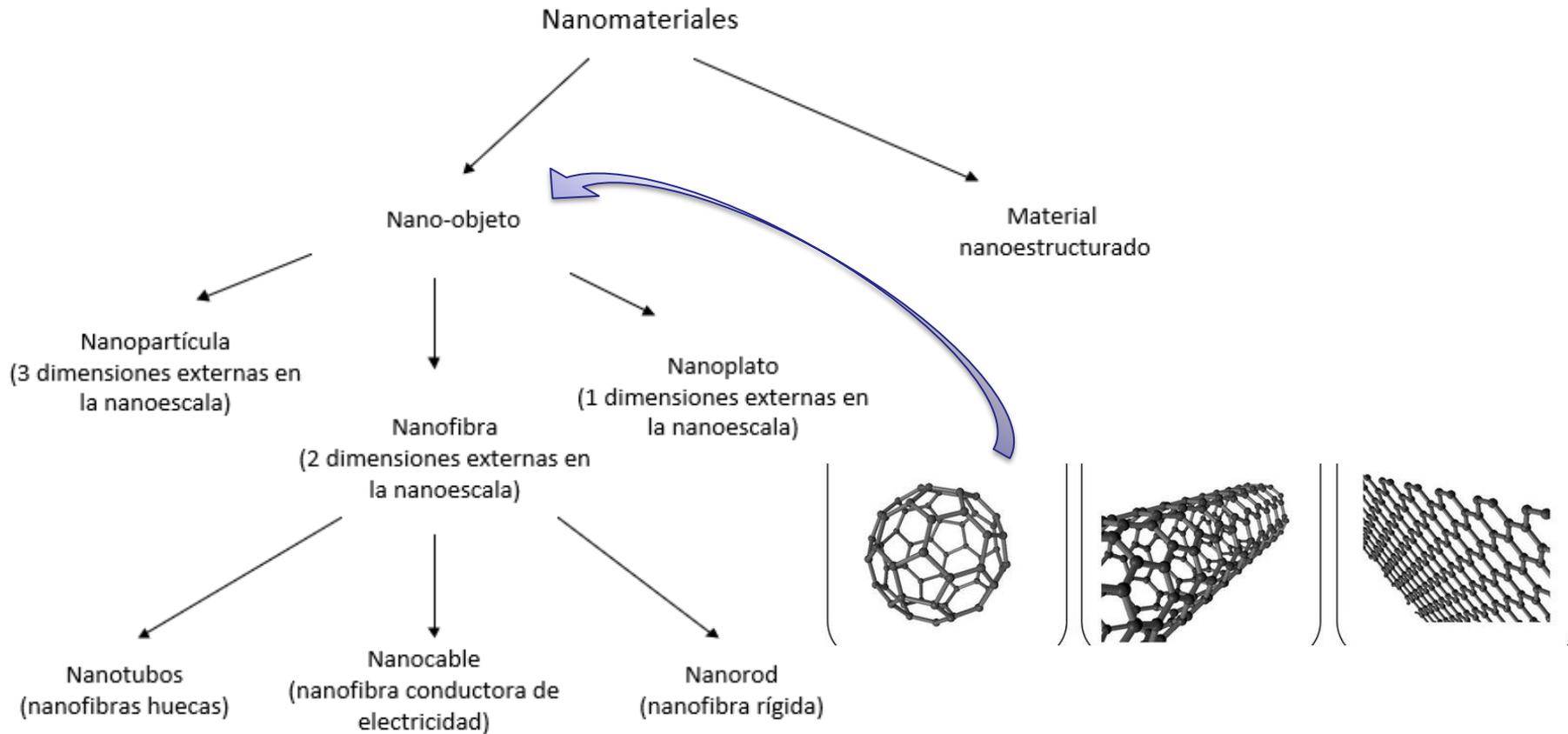
Craqueo catalítico



Deshidrogenación oxidativa de alcanos

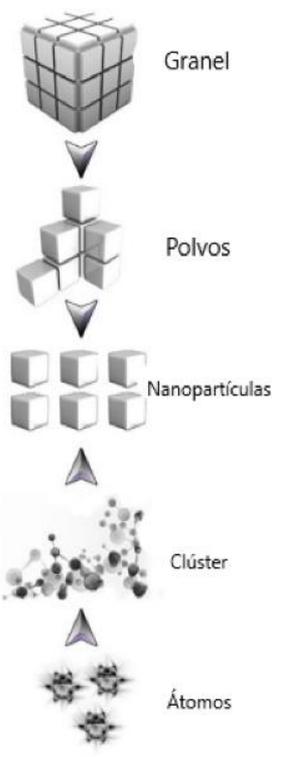


NANOMATERIALES



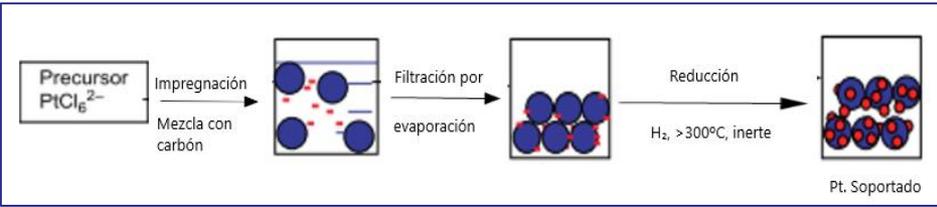
SÍNTESIS DE NANOCATALIZADORES

Top-down

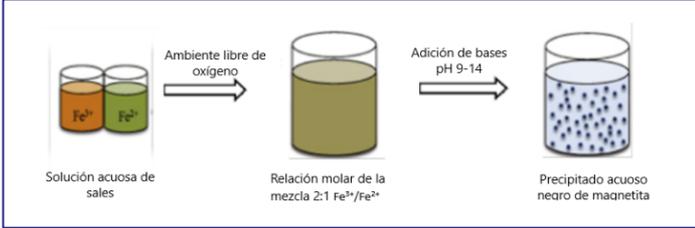


Bottom-up

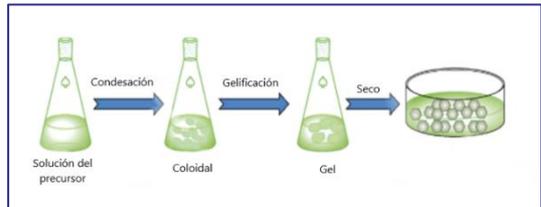
Impregnación



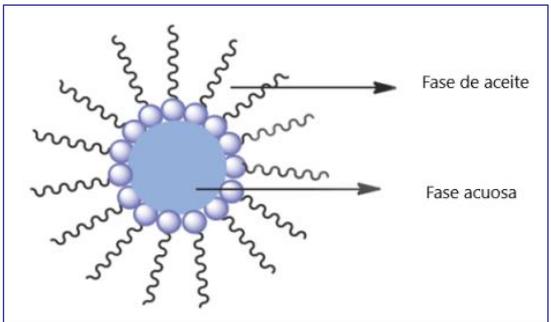
Precipitación



Sol-gel



Microemulsión



Sonoquímica



CARACTERIZACIÓN

Morfológicas

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)
- Microscopio de fuerza atómica (AFM)
- Difracción de rayos X (XRD)
- Adsorción de gas (Técnica de Brunauer, Emmett y Teller (BET))

Químicas

- Espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR)
- Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)
- Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)
- Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Térmicos

- Desorción programada por temperatura (TPD)
- Reducción a temperatura programada (TPR)



Tabla 1

Nanocatalizadores en el proceso de desulfuración

Desulfuración del petróleo

Nanocatalizador	Síntesis	Tipo de nano-objeto	Caracterización	Características			Conversión de azufre %	Referencia
				Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)		
M-QDs	Sonoquímica	Nanopartícula	XRD, FESEM, AFM, Espectroscopia Raman, TPR, NH ₃ -TPD y XRF	82.35	0.120	5.79	100 %.	(Mahmoudabad i et al., 2020)
CoMo soportado sobre carbón activado (AC) (ACMoCo)	Impregnación en húmedo	Nanopartículas	Fisisorción de N ₂ , XRD, SEM, EDS.	433	0.662	6.11	98,8 %	(Saleh et al., 2018)
MnO_x/FMWNT	Impregnación en húmedo-sonoquímica	Nanopartículas-nanotubos	FTIR, TEM, XRD, TPR	203.65	0.68	13.37	99,85 %	(Mohammadi Meman et al., 2014)



Tabla 2

Nanocatalizadores en el proceso de craqueo catalítico

Nanocatalizador	Síntesis	Tipo de nanoestructura	Caracterización	Características			Rendimiento	Referencia
				Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)		
GNM-1	Sol-gel-impregnación en seco	Nanopartícula	DRX, FTIR, FESEM, EDX, NH ₃ -TPD y fisorción de N ₂	231.5	0.119	5.71	77,8 %	(Ghashghae e & Shirvani, 2019)
Zeolita La-HY	Impregnación húmeda	Nanopartícula	Adsorción-desorción de N ₂ , TEM, NH ₃ -TPD, FE-SEM y EDX	285.6	0.13	24.6	61 %	(Oruji et al., 2019)
FE/B-ZSM-5	Impregnación	Nanopartícula	FESEM, XRD, BET, TG-DTA, NH ₃ -TPD y FT-IR	355	0.20	2.27	76,9 %	(Rahimi & Rostamizadeh, 2021)
NiFe	Microemulsión inversa	Nanopartícula	Absorción atómica (AA), TEM, EDX y XPS.	-	-	6.5	37,2-43,7 %	(Lam-Maldonado et al., 2020)



Tabla 3

Nanocatalizadores en el proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos

Nanocatalizador	Síntesis	Tipo de nanoestructura	Caracterización	Características		Rendimiento	Referencia
				Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Tamaño de partícula (nm)		
Cr₂O₃/Ce-MCM-41	Impregnación	Nanopartículas	XRD, FESEM, EDX, TEM, BET y FTIR	870	15	62,3 %	(Asghari et al., 2019)
V/TiO₂-Al₂O₃	Precipitación	Nanorod	BET, FESEM, FTIR, XRD y TPR	38.4	18.4	10,76 %	(Kazemeini et al., 2016)
VO_x/MCM-41	Impregnación	Nanopartícula	XRD, BET, FESEM, FTIR, EDX, TPD-NH ₃ y UV-Vis	876	16	43 %	(Taghavinezhad et al., 2018)



Tabla 4

Catalizadores comerciales vs nanocatalizadores

	Catalizadores industriales			Nanocatalizadores			
Desulfuración	Catalizador	CoMo/Al ₂ O ₃ NiMo/Al ₂ O ₃	Co-Mo/Al ₂ O ₃	CoMo/TiO ₂	ACMoCo	MoCo/CNT	M-QDs
	Concentración de Azufre ppm-S	300-400	4000	300	500	1300	2500
	Conversión de Azufre %	98 %	67 %	60.5 %	98.8 %	73.5 %	100 %
	Temperatura °C	340	300	300	≈300	280	280
	Referencias	(Choi et al., 2003)	(Kabe et al., 1993)	(Schacht et al., 2003)	(Saleh et al., 2018)	(Mohammed et al., 2017)	(Mahmoudabadi et al., 2020)
Craqueo catalítico	Catalizador	Zeolita US-Y	HZSM-5	Zeolita natural	Ni	GNM-1	FE/B-ZSM-5
	Rendimiento %	43 %	58 %	19,7 %	70 %	77,8 %	76,9 %
	Temperatura °C	327	500	400	370	450	500
	Referencias	(Manos et al., 2001)	(Artetxe et al., 2013)	(Hwang et al., 2002)	(Alkhalidi & Husein, 2013)	(Ghashghaee & Shirvani, 2019)	(Lam-Maldonado et al., 2020)
Deshidrogenación oxidativa de alcanos	Catalizador	V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	V/Al ₂ O ₃	Mo/TiO ₂	Cr/ZrO ₂	Cr ₂ O ₃ /Ce-MCM-41	V ₂ O ₅ /MgO-ZrO ₂
	Rendimiento %	15,4 %	5,7 %	2,51 %	43,17 %	62 %	48 %
	Temperatura °C	600	700	500	700	700	700
	Referencias	(Qiao et al., 2014)	(Clark et al., 2006)	(Heracleous et al., 2005)	(Talati et al., 2016a)	(Asghari et al., 2019)	(Taghavinezhad et al., 2017)



Catalizadores vs nanocatalizadores

	Ventajas	Desventajas
Catalizadores	Fácil reutilización del catalizador.	Reducida superficie disponible para las moléculas reactivas lo que limita su actividad catalítica.
	Excelente estabilidad	Disminución de la eficiencia catalítica global.
	Fácil accesibilidad	Sitio activo mal definido.
	Fácilmente separable los productos y el catalizador.	Resistencia a la transferencia de masa.
		Mayor tiempo de reacción.
		Bajo rendimiento.
	Alto coste de la preparación del catalizador.	

	Ventajas	Desventajas
Nanocatalizadores	Gran superficie.	Nano-toxicidad para el ambiente y la salud humana.
	Alta actividad catalítica.	Alto coste de la síntesis de catalizadores.
	Alta selectividad.	
	Excelente estabilidad.	
	Fácilmente separable.	
	Amplia gama de aplicaciones.	
	Adsorbente.	
	Reducción del calentamiento global.	
	Reactivos más seguros.	
	Eficiencia energética.	
Mínimo residuos químicos.		



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



CONCLUSIONES

- En esta investigación se estudió el uso de nanocatalizadores en los procesos de desulfuración del petróleo, craqueo catalítico y deshidrogenación oxidativa de alcanos, donde los nanomateriales impactan notablemente en los rendimientos finales de los distintos productos, esto se debe a la alta relación superficie/ volumen por el tamaño de las partículas proporcionando así una alta actividad catalítica, estabilidad térmica, baja desactivación, alta selectividad y escasa formación de coque; ofreciendo oportunidades futuras para diversas aplicaciones de refinación de petróleo.
- El rendimiento de varios de los nanocatalizadores estudiados dependen de la naturaleza del soporte, del tamaño de partícula y de la interacción metal-soporte; esto se debe, al método de síntesis aplicado que tiene como fin disminuir la tendencia a la aglomeración donde el nanocatalizador estará bien distribuido en la superficie del soporte con un tamaño medio de partículas permitiéndole mayor rendimiento y mejor estabilidad térmica.



CONCLUSIONES

- La estructura o el comportamiento de los nanomateriales; son influidas por el método de síntesis y la naturaleza del entorno, de acuerdo con la revisión bibliográfica los nanocatalizadores que exhiben una mayor evidencia en el proceso de refinación fueron: el nanocatalizador M-QDs exhibiendo una eficiencia en el proceso de HDS del 100 %. Mientras, que el nanocatalizador GNM-1 presenta una eficiencia catalítica del 77,8% en el proceso de craqueo catalítico. Y finalmente en el proceso de deshidrogenación oxidativa el nanocatalizador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ce-MCM-41}$ presentó un rendimiento de 62,3% con respecto a los demás nanocatalizadores estudiados, cabe señalar que el método de impregnación debido a la sencillez del procedimiento y a la flexibilidad para incluir diferentes promotores fue uno de los más comunes dentro del análisis de nanocatalizadores para los tres procesos.
- Como se menciona en los resultados en comparación con los catalizadores convencionales y nanocatalizadores, la relación entre nanotecnología y catálisis ofrece una notable mejoría en la obtención de los productos en los procesos de refinación de petróleo con un cambio radical en el rendimiento de los nanocatalizadores.



RECOMENDACIONES

- Realizar una investigación más exhaustiva de los nanocatalizadores enfocada en un solo proceso de refinación de petróleo como el craqueo catalítico, para conocer más detalladamente las características y parámetros que presente, como el diseño de la unidad de operación, la calidad de la alimentación y otras variables operativas como temperatura de reacción, caudal de alimentación, circulación del nanocatalizador, entre otras.
- Realizar investigaciones acerca de las síntesis de nanopartículas en los procesos mencionados en este trabajo de integración curricular para conocer con mayor precisión la influencia de la composición y el método de preparación en el comportamiento catalítico.



BIBLIOGRAFÍA

- Asghari, S., Haghghi, M., & Taghavinezhad, P. (2019). Plasma-enhanced dispersion of Cr₂O₃ over ceria-doped MCM-41 nanostructured catalyst used in CO₂ oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 165–177. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.12.025>
- Ghashghaee, M., Shirvani, S., & Kegnæs, S. (2019). Steam catalytic cracking of fuel oil over a novel composite nanocatalyst: Characterization, kinetics and comparative perspective. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 138(January), 281–293. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.010>
- Kazemeini, M., Nikkhah, M., Fattahi, M., & Vafajoo, L. (2016). Physicochemical Properties and Catalytic Performances of Nanostructured V₂O₅ over TiO₂ and γ -Al₂O₃ for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30(1), 9–18. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2049>
- Lam-Maldonado, M., Melo-Banda, J. A., Macias-Ferrer, D., Schacht, P., Mata-Padilla, J. M., de la Torre, A. I. R., Meraz Melo, M. A., & Domínguez, J. M. (2020). NiFe nanocatalysts for the hydrocracking heavy crude oil. *Catalysis Today*, 349, 17–25. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.08.005>
- Mahmoudabadi, Z. S., Rashidi, A., & Tavasoli, A. (2020). Synthesis of MoS₂ quantum dots as a nanocatalyst for hydrodesulfurization of Naphtha: Experimental and DFT study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103736. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.103736>



BIBLIOGRAFÍA

- Mohammadi, N., Pourkhalil, M., Rashidi, A., & ZareNezhad, B. (2014). Synthesis, characterization and operation of a functionalized multi-walled CNT supported MnO_x nanocatalyst for deep oxidative desulfurization of sour petroleum fractions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4054–4058. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2014.01.004>
- Oruji, S., Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2019). Combination of precipitation and ultrasound irradiation methods for preparation of lanthanum-modified Y zeolite nano-catalysts used in catalytic cracking of bulky hydrocarbons. *Materials Chemistry and Physics*, 230, 131–144. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.03.038>
- Rahimi, S., & Rostamizadeh, M. (2021). Novel Fe/B-ZSM-5 nanocatalyst development for catalytic cracking of plastic to valuable products. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 118, 131–139. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2021.01.014>
- Saleh, T. A. (2016). Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering. *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, i, 378–389. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9545-0>
- Taghavinezhad, P., Haghghi, M., & Alizadeh, R. (2018). Sonosynthesis of VO_x/MCM-41 nanocatalyst enhanced by various metal oxides (Mg, AL, Zr) for CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261, 63–78. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.10.057>



GRACIAS

