



**Nanomateriales en procesos de desulfuración del petróleo, craqueo catalítico y  
deshidrogenación oxidativa de alcanos**

Ortega Mirabá, Michelle Dayanara

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de  
Petroquímico

Msc. López Ortega, Jessenia Estefanía

18 de febrero del 2022

Latacunga



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de unidad de integración curricular, "**Nanomateriales en procesos de desulfuración del petróleo, craqueo catalítico y deshidrogenación oxidativa de alcanos**" fue realizado en su totalidad por la señorita Ortega Mirabá, Michelle Dayanara el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permita acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 18 de febrero del 2022

-----  
**Msc. López Ortega, Jessenia Estefanía**

**C.C.: 1804377347**

## Reporte de verificación de contenido



UIC\_final.pdf

Scanned on: 14:55 February 18, 2022 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text

Identical Words	110
Words with Minor Changes	22
Paraphrased Words	467
Omitted Words	2742



Firmado electrónicamente por:  
**JESSENIA  
ESTEFANIA LOPEZ  
ORTEGA**



Website | Education | Businesses



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Ortega Mirabá, Michelle Dayanara** con cédula de ciudadanía N. 0704537562, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de Unidad de Integración Curricular: “**Nanomateriales en procesos de desulfuración del petróleo, craqueo catalítico y deshidrogenación oxidativa de alcanos**” es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 18 de febrero de 2022

A handwritten signature in blue ink is located below the text. The signature is stylized and appears to read 'Ortega Mirabá, Michelle Dayanara'. Below the signature is a dashed horizontal line.

**Ortega Mirabá, Michelle Dayanara**

**C.C.: 0704537562**




DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

### AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **Ortega Mirabá, Michelle Dayanara** con cédula de ciudadanía N. 0704537562, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de Unidad de Integración Curricular: **“Nanomateriales en procesos de desulfuración del petróleo, craqueo catalítico y deshidrogenación oxidativa de alcanos”**, en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 18 de febrero de 2022



-----  
**Ortega Mirabá, Michelle Dayanara**

**C.C.: 0704537562**

### **Dedicatoria**

Este trabajo le dedico a mis padres y hermana por ser mi apoyo y fortaleza, por brindarme sus consejos y permanecer siempre a mi lado en los bueno y malos momentos, alentándome cada día a ser mejor y alcanzar mis metas.

## **Agradecimiento**

Estoy profundamente agradecida a Dios por permitirme completar con éxito mi carrera, dándome fuerza y salud en todo momento para llevar a cabo mis metas y objetivos.

A mis padres, quienes me han brindado su amor, sacrificio, esfuerzo y apoyo; siendo los pilares fundamentales para mi formación tanto académica como personal, sobre todo les agradezco por creer en mí y enseñarme a tener confianza en mí mismo, en mis capacidades para poder alcanzar todo aquello que me proponga y hacer frente a las experiencias de la vida.

A Johanna y Romina, mis amigas durante los años de universidad, les agradezco por hacer de pequeños instantes grandes y hermosos momentos, por sus consejos, apoyo y por la fuerte amistad que nos une y perdura. A George, por brindarme su amistad, amabilidad, paciencia y por estar a mi lado cuando realmente lo necesitaba.

Me gustaría expresar mi más sincera gratitud a mi tutora de tesis, Msc. López Ortega Jessenia, por su paciencia, entusiasmo, cooperación, sugerencias y su esmerada supervisión durante todo el periodo de estudio, este trabajo de investigación no sería posible sin la inspiración y la cooperación de su estímulo.

Finalmente, gracias a todas las personas que han estado involucradas en mi formación profesional por dejarme un legado de trabajo duro y responsable.

<b>Tabla de contenidos</b>	
<b>Carátula.....</b>	<b>1</b>
<b>Certificación .....</b>	<b>2</b>
<b>Reporte de verificación de contenido .....</b>	<b>3</b>
<b>Responsabilidad de autoría .....</b>	<b>4</b>
<b>Autorización de publicación .....</b>	<b>5</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>6</b>
<b>Agradecimiento .....</b>	<b>7</b>
<b>Tabla de contenidos.....</b>	<b>8</b>
<b>Índice de figuras.....</b>	<b>12</b>
<b>Índice de tablas.....</b>	<b>13</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>14</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>15</b>
<b>Generalidades.....</b>	<b>16</b>
<b>Antecedentes.....</b>	<b>16</b>
<b>Planteamiento del problema .....</b>	<b>17</b>
<b>Justificación e importancia .....</b>	<b>19</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>20</b>
<b><i>Objetivo general.....</i></b>	<b>20</b>
<b><i>Objetivos específicos.....</i></b>	<b>20</b>
<b>Hipótesis.....</b>	<b>21</b>

<b>Variables dependientes e independientes .....</b>	<b>21</b>
<i>Variables dependientes.....</i>	<i>21</i>
<i>Variables independientes.....</i>	<i>21</i>
<b>Fundamentación teórica .....</b>	<b>22</b>
<b>Refinería .....</b>	<b>22</b>
<b>Procesos y operaciones de refinado .....</b>	<b>23</b>
<b>Nanotecnología.....</b>	<b>24</b>
<i>Nanomateriales.....</i>	<i>25</i>
<i>Nanopartículas (NP) .....</i>	<i>27</i>
<i>Nanofibra.....</i>	<i>28</i>
<b>Nanocatálisis.....</b>	<b>28</b>
<i>Síntesis de nanocatalizadores .....</i>	<i>29</i>
<i>Caracterización de nanocatalizadores .....</i>	<i>32</i>
Difracción de rayos X (XRD) .....	32
Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	32
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	33
Espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR) .....	33
Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).....	34
Microscopio de fuerza atómica (AFM) .....	34
Reducción a temperatura programada (TPR) .....	34
Desorción programada por temperatura (TPD) .....	34
Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) .....	35
Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) .....	35

Técnica de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	36
Metodología.....	37
Introducción.....	37
Tipo de investigación.....	37
<i>Investigación exploratoria</i> .....	37
<i>Investigación descriptiva</i> .....	37
<i>Investigación evaluativa</i> .....	38
<i>Investigación explicativa</i> .....	38
Resultados y discusión .....	39
Procesos de refinación de petróleo .....	39
<i>Desulfuración</i> .....	39
Hidrodesulfuración (HDS).....	39
Desulfuración oxidativa (ODS) .....	41
<i>Craqueo catalítico</i> .....	42
Craqueo catalítico fluidizado (FCCU) .....	42
Hidrocraqueo.....	43
Craqueo térmico .....	44
<i>Deshidrogenación oxidativa de alcanos (ODH)</i> .....	44
Métodos de síntesis de nanocatalizadores .....	45
<i>Impregnación</i> .....	45
<i>Precipitación</i> .....	47
<i>Sol-gel</i> .....	48
<i>Síntesis coloidal</i> .....	49

<i>Microemulsión</i> .....	50
<i>Sonoquímica</i> .....	51
<b>Aplicación de nanocatalizadores en procesos de refinación</b> .....	53
<i>Desulfuración del petróleo</i> .....	53
<i>Craqueo catalítico</i> .....	56
<i>Deshidrogenación oxidativa de alcanos</i> .....	58
<b>Catalizadores comerciales:</b> .....	60
<i>Desulfuración:</i> .....	60
<i>Craqueo catalítico</i> .....	60
<i>Deshidrogenación oxidativa de alcanos</i> .....	61
<b>Catalizadores comerciales vs nanocatalizadores</b> .....	62
<b>Conclusiones y recomendaciones</b> .....	66
<b>Conclusiones</b> .....	66
<b>Recomendaciones</b> .....	67
<b>Bibliografía</b> .....	68
<b>Anexos</b> .....	79

**Índice de figuras**

<b>Figura 1</b> <i>Campos que abarca la nanotecnología.</i> .....	25
<b>Figura 2</b> <i>Clasificación de nanomateriales.</i> .....	26
<b>Figura 3</b> <i>Nanopartículas.</i> .....	27
<b>Figura 4</b> <i>Enfoque descendente (Top down) y ascendente (bottoms up).</i> .....	30
<b>Figura 5</b> <i>Unidad de hidrodesulfuración (HDS).</i> .....	40
<b>Figura 6</b> <i>Método de impregnación para sintetizar nanopartículas de platino soportada.</i> .....	46
<b>Figura 7</b> <i>Método de precipitación.</i> .....	47
<b>Figura 8</b> <i>Diagrama esquemático del método de síntesis sol-gel.</i> .....	48
<b>Figura 9</b> <i>Representación esquemática de la síntesis coloidal de nanopartículas metálicas.</i> .....	49
<b>Figura 10</b> <i>Microemulsión de agua en aceite (W/O).</i> .....	51
<b>Figura 11</b> <i>Representación esquemática de sonoquímica.</i> .....	52

**Índice de tablas**

<b>Tabla 1</b> <i>Tipos de refinerías.</i> .....	23
<b>Tabla 2</b> <i>Tecnologías top-down y bottom-up utilizadas para la síntesis de nanopartículas.</i> .....	29
<b>Tabla 3</b> <i>Nanocatalizadores en el proceso de desulfuración.</i> .....	55
<b>Tabla 4</b> <i>Nanocatalizadores en el proceso de craqueo catalítico.</i> .....	57
<b>Tabla 5</b> <i>Nanocatalizadores en el proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos.</i> .....	59
<b>Tabla 6</b> <i>Catalizadores empleados en deshidrogenación oxidativa de alcanos.</i> .....	62
<b>Tabla 7</b> <i>Estudio comparativo de los diferentes tipos de catalizadores.</i> .....	63
<b>Tabla 8</b> <i>Comparación de nanocatalizadores vs catalizadores comerciales.</i> .....	65

## Resumen

En el presente trabajo se investigó las aplicaciones de la nanotecnología en los procesos de refinación de petróleo tales como: desulfuración, craqueo catalítico y deshidrogenación oxidativa de alcano; además, se tomó en cuenta la síntesis de nanopartículas y se observó que de acuerdo al método de obtención éste mejora las propiedades del material a medida que disminuye el tamaño de partícula, y se pueden analizar en diferentes técnicas de caracterización (Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido, entre otros) para estudiar el área superficial, tamaño y volumen del nanomaterial. Además, se destacó el uso de nanocatalizadores con y sin soporte, como en el caso de las zeolitas modificadas sintetizadas por impregnación de metales en el proceso de craqueo catalítico y el estudio de los metales de cromo y vanadio en nanocatalizadores para el proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos. Finalmente se realizó una comparación del uso de catalizadores convencionales y nanomateriales, donde la nanocatálisis ofrece una notable mejoría en la obtención de los productos en los procesos de refinación de petróleo con un cambio significativo en sus propiedades y rendimientos. Por lo tanto, la aplicación de la nanotecnología en el refinado del petróleo está impulsada principalmente para la creación de catalizadores con alta actividad, baja desactivación y formación de coque con una gran relación superficie-volumen permitiendo mejorar el proceso de catálisis.

Palabras clave:

- **NANOCATALIZADORES**
- **DESULFURACIÓN DE PETRÓLEO**
- **CRAQUEO CATALÍTICO**
- **DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ALCANOS**

**Abstract**

In the present work, the applications of nanotechnology in oil refining processes such as: desulfurization, catalytic cracking and oxidative dehydrogenation of alkane were investigated; In addition, the synthesis of nanoparticles was taken into account and it was observed that, according to the method of obtaining it, it improves the properties of the material as the particle size decreases, and can be analyzed in different characterization techniques (X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, among others) to study the surface area, size and volume of the nanomaterial. In addition, the use of supported and unsupported nanocatalysts was highlighted, as in the case of modified zeolites synthesized by metal impregnation in the catalytic cracking process and the study of chromium and vanadium metals in nanocatalysts for the oxidative dehydrogenation process. of alkanes. Finally, a comparison of the use of conventional catalysts and nanomaterials was made, where nanocatalysis offers a notable improvement in obtaining products in oil refining processes with a significant change in their properties and yields. Therefore, the application of nanotechnology in oil refining is mainly driven by the creation of catalysts with high activity, low deactivation and coke formation with a high surface-to-volume ratio, allowing to improve the catalysis process.

Keywords:

- **NANOCATALYSTS**
- **PETROLEUM DESULFURIZATION**
- **CATALYTIC CRACKING**
- **CATALYTIC DEHYDROGENATION OF ALKANES**

## Capítulo I

### 1. Generalidades

#### 1.1 Antecedentes

La industria petroquímica se originó en la década de 1920 en Estados Unidos, hasta principios de los años 40, esta industria suministraba productos químicos orgánicos. El desarrollo de la tecnología de craqueo a vapor de nafta en la década de 1940 y la migración europea de la petroquímica en los años 50 tuvieron un gran impacto, llegando a asumir un papel clave entre las demás industrias. En consecuencia, la petroquímica se define como la rama de la química que se dedica a la elaboración de productos derivados directa o indirectamente del petróleo o el gas natural, utilizados industrialmente en el mercado químico (Matar & Hatch, 2001).

Los productos petroquímicos son fundamentales para la industria moderna, en productos de uso diario, en sistemas energéticos como paneles solares, palas de las turbinas eólicas, baterías, aislamiento térmico de edificios, en piezas de vehículos eléctricos, entre otros. Los productos químicos producidos a partir del petróleo y el gas representan alrededor del 90% de todas las materias primas, lo que se conoce como "feedstocks"; el resto proviene del carbón y la biomasa. Aproximadamente la mitad del consumo energético del sector petroquímico consiste en combustibles utilizados como materia prima para proporcionar moléculas y construir físicamente los productos. Las últimas décadas han sido un periodo de grandes cambios para la industria de las materias primas junto a la investigación para mejorar la eficiencia de los procesos y las influencias medioambientales y legislativas, han llevado al desarrollo de nuevas técnicas de producción, sistemas de catalizadores, recuperación eficiente de energía, reducción de volumen de residuos y aprovechamiento de los subproductos mediante el uso creciente de rutas equilibradas (Biol, 2018).

Richard P. Feynman (ganador del Premio Nobel de Física) señaló el potencial de utilizar materiales o equipos a escalas nanométricas en su famosa conferencia “There is plenty of room at the bottom” en diciembre de 1959, no fue hasta 1971 cuando Norio Taniguchi utilizó por primera vez el término nanotecnología, refiriéndose a la tecnología aplicada a la maquinaria ultraprecisa. Sin embargo, el verdadero nacimiento de la nanociencia y la nanotecnología se produjo en 1981, cuando Binnig y Rohrer inventaron el microscopio de efecto túnel. En este marco, la nanotecnología se define como: “un conjunto de técnicas y ciencias para el estudio, manipulación y acceso a materiales, sustancias y dispositivos a nanoescala de forma controlada”. En la actualidad, se cuenta con el conocimiento necesario para desarrollar materiales y procesos con nuevas funcionalidades y comportamientos de estas dimensiones, que se utilizarán en un futuro para realizar funciones específicas para el desarrollo de la primera aplicación de la nanotecnología en la industria del petróleo (Sánchez et al., 2006).

## **1.2 Planteamiento del problema**

Catálisis representa una pieza fundamental de la química, ya que los procesos catalíticos son omnipresentes en casi todos los procesos químicos desarrollados para la obtención de bienes de consumo. El concepto catálisis como método de control de la velocidad y dirección de una reacción química ha capturado la imaginación de científicos y tecnólogos desde hace 200 años (Fierascu et al., 2019).

Lo que constituye un catalizador y el mecanismo de la actividad catalítica han sido desde entonces objeto de un continuo perfeccionamiento, impulsado por la enorme importancia industrial de los catalizadores, como lo ilustra la variedad de procesos catalíticos característicos de las modernas refinerías de petróleo (Satterfield, 1991).

Los catalizadores convencionales han aportado un gran avance industrial; sin embargo, pueden presentar ciertos inconvenientes que impiden que sean totalmente eficaces en su aplicación. Dado que la mayoría de las reacciones van acompañadas de efectos térmicos, hay que eliminar el calor de la partícula o suministrar el rango de temperatura adecuado y conservar la actividad del catalizador. Raramente se conocen las composiciones, propiedades o las concentraciones de los intermedios de reacción que existen en las superficies cubiertas con el material de efecto catalítico. Por lo tanto, el uso de catalizadores y las herramientas adecuadas para describir su rendimiento son esenciales. La selección de un catalizador para una reacción determinada suele ser todavía empírica y se basa en la experiencia previa o en la analogía. Se conoce cómo funciona la cinética química, que es una característica intrínseca del catalizador, y todos los aspectos del transporte de material y calor alrededor de las partículas catalíticas, el químico que busca nuevos y mejores catalizadores debe tener en cuenta estos factores físicos, ya que pueden controlarse y, a menudo, pueden obtener ganancias definitivas tanto en la actividad como en la selectividad (Wijngaarden et al., 1998).

El desarrollo de procesos químicos sostenibles y económicos es uno de los principales desafíos de la química. Además de la necesidad tradicional de reacciones catalíticas eficientes y selectivas que transformarán las materias primas en valiosos productos químicos. La química también se esfuerza por la reducción de residuos, la eficiencia atómica y las altas tasas de recuperación de catalizadores. Los materiales nanoestructurados son candidatos atractivos para dichos objetivos (Chng et al., 2013). Esto se debe a que los nanocatalizadores superan en número al catalizador convencional con mayor relación superficie/volumen, por lo que se observa una mayor actividad catalítica (El-Sheikh et al., 2021).

La nanotecnología, la investigación y el desarrollo en el área de los materiales nanoestructurados ha adquirido una importancia sin precedentes, designan un número

creciente de materiales con formas, superficies, estructuras, sistemas de poros, entre otros, con importantes aplicaciones en la catálisis. Los materiales con diseño de sistemas de poros, como zeolitas, materiales mesoporosos, nanoporosos, orgánicos y organometálicos son también miembros de la gran familia de materiales nanoestructurados (Scott et al., 2005).

Por lo tanto, la aplicación de esta ciencia en el refinado del petróleo está impulsada principalmente por la creación de nanocatalizadores que han permitido mejorar la catálisis homogénea y heterogénea, esto implica una mejor actividad catalítica en reacciones de difusión limitada, y la manipulación de las suspensiones nanocristalinas mediante el enfoque de la química coloidal que da lugar a la preparación de materiales microporosos con características ajustadas para reacciones catalíticas (Etim et al., 2018).

De manera que el desarrollo de nuevos catalizadores, aprovechando los interesantes atributos de los materiales nanoestructurados, son algunas de las ideas más destacadas para futuras investigaciones.

### **1.3 Justificación e importancia**

Las nanopartículas tienen un enfoque innovador para obtener mejores propiedades en la catálisis. En los últimos años, para la obtención de nuevos catalizadores, los métodos clásicos, basados en reactivos potencialmente peligrosos, han sido reemplazados por estos nuevos métodos, debido a su morfología y composición química, estos materiales tienen diferentes propiedades y aplicaciones (Fierascu et al., 2019).

Los investigadores han logrado avances significativos en la síntesis de materiales nanoestructurados bien definidos en los últimos años, entre estos se encuentran nuevos enfoques que han permitido el diseño racional y la síntesis de catalizadores nanoestructurados altamente activos y selectivos mediante el control de la estructura y composición de las

nanopartículas activas (NP) y la manipulación de la interacción entre las especies (NP) catalíticamente activas y su soporte. La facilidad de aislamiento y separación de los catalizadores heterogéneos, la recuperación y reutilización de estos NP mejoran aún más su atractivo como catalizadores (Chng et al., 2013).

En definitiva, los materiales nanoestructurados ofrecen a los investigadores una descripción actualizada de las técnicas más valiosas disponibles para la preparación de catalizadores avanzados. Se espera que esto acelere el desarrollo de nuevos conocimientos catalíticos y procesos químicos.

En el presente estudio se analizará la aplicación de las nanopartículas en procesos típicos de refino de petróleo mediante nanocatálisis, por medio del estudio de la caracterización y síntesis de preparación de nanocatalizadores que permitirán conocer las características adecuadas para lograr un mejor rendimiento catalítico, y así satisfacer la demanda creciente de productos químicos.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 *Objetivo general***

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

### **1.4.2 *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.

### **1.5 Hipótesis**

Se verifica que los nanocatalizadores presentan mejor rendimiento catalítico en varias reacciones frente a catalizadores convencionales para el refinamiento del petróleo.

### **1.6 Variables dependientes e independientes**

#### **1.6.1 Variables dependientes**

Nanocatalizadores.

#### **1.6.2 Variables independientes**

Procesos de refinación.

## Capítulo II

### 2. Fundamentación teórica

#### 2.1 Refinería

Los procesos de refinería basados en combustibles fósiles convierten diversas materias primas en una serie de productos químicos para su uso directo o su posterior conversión. Cada refinería tiene una estructura física específica, así como ciertas características operativas y económicas, que están determinadas por su ubicación, tiempo de vida útil, crudo disponible, demanda de productos, entre otras. Las configuraciones básicas de refinería son (Speight, 2001):

- La más sencilla está diseñada para preparar materias primas para la fabricación de productos petroquímicos o para la producción de combustibles industriales.
- Refinería Topping, consta de una unidad de destilación, instalaciones de recuperación de gases y derivados de hidrocarburos ligeros y sistemas de servicios como plantas de energía, vapor y tratamiento de agua.
- Refinería de hydroskimming es la adición de unidades de hidrotratamiento y reformado a la de *topping*, produce gasolina de alto octanaje y combustibles desulfurados. Además, pueden producir hasta la mitad de su producción como fuel-oil residual, sin embargo, por la creciente demanda de fuel-oil bajo en azufre (incluso sin azufre) y alto en azufre, afronta una creciente pérdida de mercado.
- Refinerías de conversión, combinan todas las unidades básicas en una refinería *topping* e *hidroskimming*, pero también unidades de conversión de diésel como unidades de craqueo catalítico e hidro craqueo, unidades de conversión de olefinas como unidades de alquilación o polimerización, y por lo general también hay unidades de coquización para reducir drásticamente o eliminar la producción de combustible residual.

En la tabla 1 se muestra algunos de los procesos más comunes en las refinerías.

**Tabla 1***Tipos de refinerías.*

<b>Tipos de refinerías</b>	<b>Procesos</b>	<b>Complejidad</b>
<b>Topping</b>	Destilación	Bajo
<b>Hydroskimming</b>	Destilación Reformado Hidrotratamiento	Moderado
<b>Conversión</b>	Destilación Craqueo catalítico fluidizado Hidrocraqueo Reformado Alquilación Hidrotratamiento	Alto
<b>Conversión profunda</b>	Destilación Cooking Craqueo catalítico fluidizado Hidrocraqueo Reformado Alquilación Hidrotratamiento	Muy alto

*Nota.* Tomado de Handbook of Petrochemical Processes (p.149) por James G. Speight, 2019, CRC Press.

## **2.2 Procesos y operaciones de refinado**

Se clasifican en cinco tipos (Gary et al., 2007):

1. La destilación, es la separación del petróleo crudo en columnas de destilación atmosférica y al vacío en grupos de hidrocarburos basados en tamaño molecular y rangos de punto de ebullición.
2. Los procesos de conversión cambian la estructura o el tamaño de las moléculas de petróleo mediante la descomposición (disgregación, unificación, reformación).

3. Los procesos de tratamiento preparan las corrientes de hidrocarburos y productos, que incluyen la desalación, la hidrodeshulfuración, el refinado con disolventes, la edulcoración, la extracción con disolventes y la desparafinación.
4. La mezcla es el proceso de combinar fracciones de hidrocarburos, aditivos y otros componentes para obtener un producto terminado con características específicas de rendimiento.
5. Las operaciones de refinado abarcan la recuperación de fracciones ligeras, extracción de aguas ácidas, tratamiento de desechos sólidos y aguas residuales, tratamiento y enfriamiento de aguas de proceso, almacenamiento y manejo, movimiento de productos, producción de hidrógeno, manejo de ácidos y gases, y recuperación de azufre.

### **2.3 Nanotecnología**

La nanotecnología es un neologismo de origen griego, del prefijo "nano" de "nannos", que significa diminuto, enano, pequeño. Este prefijo se usa en el sistema internacional de unidades (S.I.) para denotar el coeficiente de  $10^{-9}$ , que es 0,000000001 o partes por billón. Así, un nanómetro (nm) es una millonésima de milímetro, decenas de miles de veces más pequeño que el diámetro de un cabello (Briones et al., 2013).

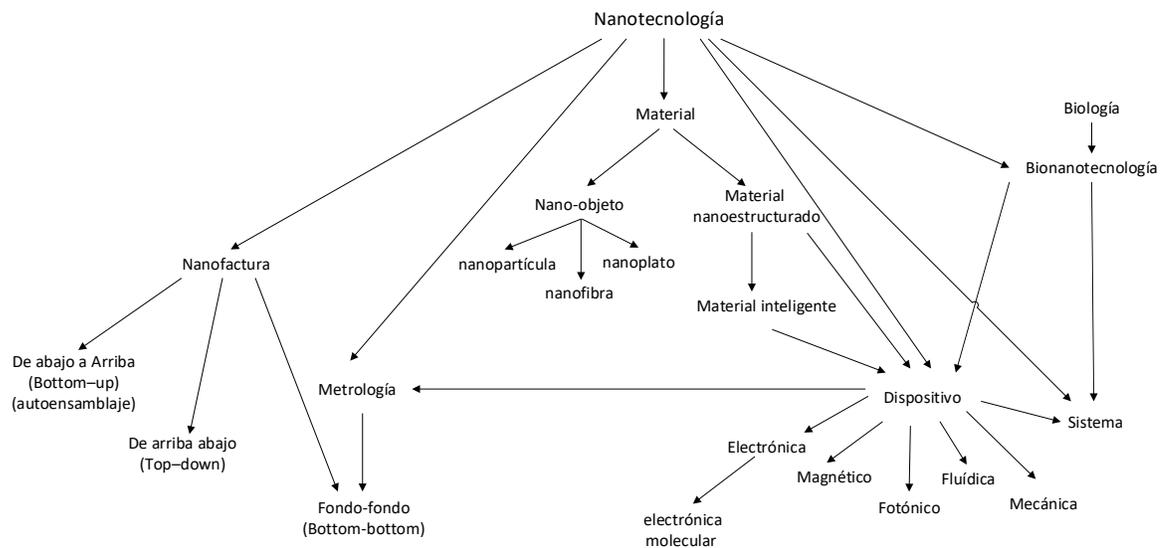
Cualquier tecnología que se implemente a nanoescala, como el control o la reestructuración de la materia a nivel atómico y molecular en el rango de tamaño de 1 a 100 nm, implica la creación y utilización de sistemas químicos, físicos y biológicos con características estructurales entre átomos o moléculas individuales. La esencia y la promesa de la nanotecnología se ilustra en el hecho de que las propiedades de los materiales pueden ser muy diferentes que las de un material a granel. Cuando las dimensiones de un material se reducen por debajo de 100 nm pueden producirse alteraciones drásticas en su rendimiento o aportar

nuevas propiedades. Estas macromoléculas y partículas formadas por un pequeño número de moléculas, con tamaños de 1 a 50 nm, poseen propiedades fisicoquímicas distintas. En comparación con los materiales a granel, las nanopartículas (NPs) poseen propiedades de mayor rendimiento cuando se utilizan para aplicaciones similares (Nasrollahzadeh et al., 2019).

La figura 1 muestra la integración de esta tecnología en sistemas más amplios con un profundo impacto en nuestra economía y sociedad.

**Figura 1**

*Campos que abarca la nanotecnología.*



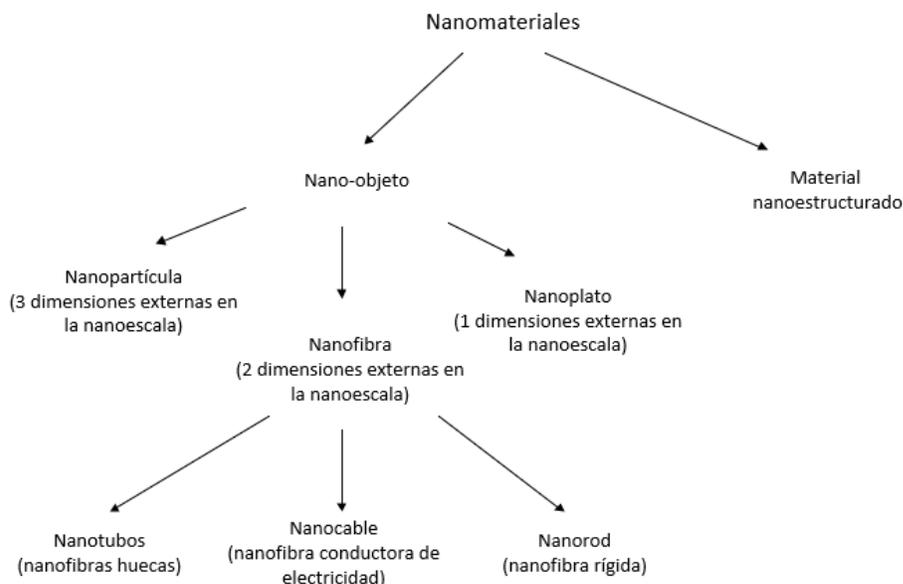
*Nota.* Tomado de *Nanotechnology: An Introduction* (p.4), por (Ramsden, 2011). Elsevier Science.

### 2.3.1 Nanomateriales

Es un material que tiene una o más dimensiones externas o una estructura interna o superficial en la nanoescala (Figura 2).

**Figura 2**

*Clasificación de nanomateriales.*



*Nota.* Tomado de *Nanotechnology: An Introduction* (p.102), por (Ramsden, 2011). Elsevier Science.

La fabricación de nanomateriales es de interés en la industria, estos materiales sintetizados en tamaño nanométrico tienen una gran área de superficie relativa, lo que aumenta su reactividad, también han comenzado a mostrar comportamientos mecánicos, ópticos o eléctricos, diferentes a los de los materiales tradicionales. Otros nanomateriales se caracterizan por poros con forma controlable y tamaño nanométrico en el interior, que se empezaron a utilizar para almacenar moléculas peligrosas, filtrar sustancias nocivas, entre otras. En ciertas ocasiones, las superficies grandes internas de materiales nanoporosos permiten anclar más reactivos sobre ellos, aumentando así la velocidad de las reacciones químicas, es decir, actúan como catalizadores, la más famosa es la zeolita, que se utiliza en el refinado de petróleo y sus derivados. En otros casos, es necesario modificar las propiedades iniciales del material de

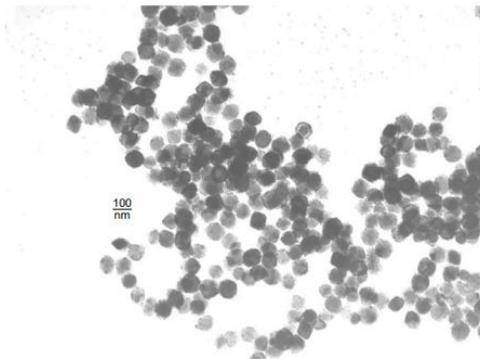
partida (llamado material de matriz) agregando pequeñas cantidades de ciertos nanomateriales. Esto además se puede lograr mediante la inclusión de nanotubos de carbono en fibras de vidrio, fibras de carbono u otros. Así, los nanomateriales y las nanopartículas pueden cambiar las propiedades de los materiales existentes (Briones et al., 2013).

### **2.3.2 Nanopartículas (NP)**

La definición de una NP es un colectivo de átomos unidos entre sí con un tamaño entre 1 y 100 nm, es decir, que suele estar formado por 10-105 átomos y representan la única parte de la nanotecnología con importancia comercial. Dependiendo de los átomos o moléculas agrupados, se crearán diferentes tipos de nanopartículas. Así, por ejemplo, se obtienen nanopartículas de oro y plata o nanopartículas magnéticas compuestas por átomos de Fe o Co. La figura 3 muestra cómo se ven las nanopartículas con un microscopio electrónico de transmisión (Briones et al., 2013).

#### **Figura 3**

*Nanopartículas.*



*Nota.* Tomado de Nanotechnology: An Introduction (p.107), por (Ramsden, 2011). Elsevier Science.

Una aplicación importante de las NP es la fabricación de una nueva clase de catalizadores identificados como nanocatalizadores para mejorar el rendimiento de las reacciones químicas (Nasrollahzadeh et al., 2019).

### **2.3.3 Nanofibra**

La nanofibra posee dos dimensiones externas en la nanoescala. Un nanorod es una nanofibra rígida, un nanotubo es una nanofibra hueca y un nanohilo es una nanofibra conductora de electricidad. En la actualidad se utilizan principalmente dos enfoques para sintetizar nanofibras. La nucleación heterogénea puede inducirse en el interfaz sólido/gas mediante la precolocación de pequeños grupos catalíticos. Tras la adición de vapor, se produce la condensación en los clusters y el crecimiento perpendicular al sustrato sólido. Esto se utiliza como una forma eficaz de sintetizar nanotubos de carbono. Si se pueden formar nanoporos uniformes en una membrana (por ejemplo, por perforación láser o por autoensamblaje), éstos pueden utilizarse como plantillas para la formación de nanofibras. El material para la fibra debe depositarse como una cáscara en la superficie interior de los poros (si el objetivo es hacer nanotubos), o bien debe llenar completamente los poros (para los nanorods). Las nanofibras, especialmente los nanorods, también pueden utilizarse como plantillas para hacer nanotubos de un material diferente (Ramsden, 2011).

### **2.4 Nanocatálisis**

El reciente interés en la utilización de NP metálicos en catálisis se debe a sus altas superficies, que favorecen la interacción entre los reactivos y la superficie de los catalizadores. Este atributo se asoció originalmente con catalizadores homogéneos. Sin embargo, como las nanopartículas no son solubles en la mezcla de reacción, se unifican las ventajas tanto para la catálisis homogénea y heterogénea. Por lo tanto, las NP pueden combinar la exposición máxima

de los sitios activos como en la catálisis homogénea (uso de NP con tamaños disminuidos progresivamente hasta el límite de un solo átomo) y la posibilidad de separación, purificación y reutilización como en los catalizadores heterogéneos. Se ha demostrado que las propiedades catalíticas de los catalizadores de nanopartículas son fuertemente dependientes y, por lo tanto, pueden controlarse y optimizarse, en función de varios parámetros físicos y químicos que incluyen tamaño, forma, composición y estructura (interiores sólidos o huecos) (Rodrigues et al., 2019).

#### **2.4.1 Síntesis de nanocatalizadores**

Para comprender y aprovechar las posibles propiedades químicas novedosas de los materiales nanoestructurados en el campo de la catálisis, es necesario sintetizar los sistemas estructuralmente. Existen numerosos métodos, incluidas técnicas bastante convencionales como la molienda mecánica o la descomposición química del material a granel o el procesamiento electroquímico. En la tabla 2, se muestran dos tipos de tecnologías de nanofacturas (Oliveira et al., 2014).

**Tabla 2**

*Tecnologías top-down y bottom-up utilizadas para la síntesis de nanopartículas.*

<b>Tecnologías Top-down</b>	<b>Tecnologías Bottom-up</b>
Rectificado mecánico	Sol-gel
Quimisorción espontánea	Reducción química de sales
Descomposición térmica	Electroquímica
Descomposición química	Procesamiento solvotérmico
	Precipitación
	Microemulsión
	Sonoquímica

*Nota.* Tomado de *Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities* (p.6), por Oliveira et al., 2014. *Journal of Nanotechnology*

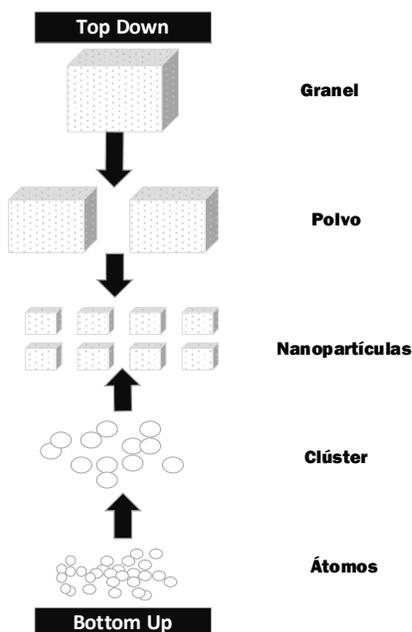
**Top-down:** La nanofabricación descendente o “top-down” corresponde a la utilización de herramientas de nanofabricación controladas por parámetros experimentales externos para crear estructuras/dispositivos funcionales a nanoescala con las formas y características deseadas, partiendo de dimensiones mayores y reduciéndose a los valores requeridos (Biswas et al., 2012).

**Bottom-up:** La nanofabricación ascendente o “bottom-up” está relacionado con la construcción de materiales y dispositivos nanoestructurados multifuncionales mediante el autoensamblaje de átomos o moléculas, sin residuos ni necesidad de fabricar o eliminar partes del sistema final (Arole & Munde, 2014).

La Figura 4 muestra estas dos tecnologías utilizadas para la síntesis de nanomateriales.

**Figura 4**

*Enfoque descendente (Top down) y ascendente (bottoms up).*



*Nota.* Tomado de Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches an overview (p.90), por Arole & Munde, 2014. JAAST:Material Science.

Los dos principales problemas en la síntesis y aplicación de catalizadores de nanopartículas son su tendencia a aglomerarse asociada con el deterioro de sus características únicas y las dificultades en la recuperación del catalizador a partir de la mezcla de reacción. Para superar el problema de la agregación, los catalizadores de nanopartículas se pueden depositar en diferentes tipos de soportes, como carbono, grafito e hidrogeles (Olveira et al., 2014).

Existen varios métodos para preparar una variedad de catalizadores soportados (Polshettiwar & Asefa, 2013):

1. Impregnación de un soporte preformado con una solución de sal metálica seguida de secado y reducción.
2. Intercambio de iones con el soporte mediante un complejo organometálico catiónico seguido de secado y reducción.
3. Coprecipitación de hidróxidos tanto del soporte como del metal, seguida de secado calcinación y reducción.
4. Deposición-precipitación de hidróxido metálico en una suspensión del soporte, seguida de secado, calcinación y reducción.
5. Deposición química de vapor de un compuesto volátil de metal a un soporte de alta superficie a través de un gas inerte.
6. Reducción química de una sal metálica en solución y posterior dispersión sobre un soporte.

### **2.4.2 Caracterización de nanocatalizadores**

En catálisis los materiales son complejos, y un problema básico es cómo correlacionar su comportamiento con la estructura física y química, A continuación, se mencionan; los métodos de caracterización más utilizados (Satterfield, 1991).

#### **a. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X se utiliza para obtener información sobre la estructura y composición del material cristalino. Los compuestos comunes se pueden identificar usando tabulaciones de patrones de referencia. El límite mínimo de detección es de aproximadamente 5 por ciento para los compuestos y aproximadamente 1 por ciento para los elementos. Con los procedimientos de calibración es posible obtener información cuantitativa y así determinar la cantidad aproximada de una fase particular en una muestra. Un cambio en las dimensiones de la celda a veces indica la incorporación de un material isomorfo. Los patrones de XRD permiten identificar estructuras cristalinas específicas o planos cristalinos dentro de un catalizador complejo (Satterfield, 1991).

#### **b. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión es útil para indicar el tamaño de los cristallitos metálicos soportados, los cambios en su tamaño, forma, posición, también para obtener información sobre la estructura de los poros. Puede determinar el tamaño o la microestructura de los materiales en el rango de aproximadamente 1 nm a 30  $\mu\text{m}$  (Satterfield, 1991).

#### **c. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es la herramienta que permite el análisis de micro y nanoestructuras con una amplia gama de aplicaciones. Proporcionan información sobre la topografía y composición de las superficies de una muestra (Henning & Adhikari, 2017).

Se ha utilizado también para la examinación de las características de la superficie, formas de partículas y cristales de las superficies de los catalizadores y la morfología de las partículas y los cristales (Satterfield, 1991).

La resolución máxima que se puede alcanzar es de alrededor de 1 nm, dependiendo de la configuración y la calidad del instrumento, los parámetros de funcionamiento y las propiedades del propio material de la muestra (Abd Mutalib et al., 2017).

#### **d. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, posibilita establecer en la superficie de la muestra los elementos presentes, su estado de oxidación, cambios en la coordinación atómica y compuestos en las cuales participan. El XPS proporciona una descripción de la composición en función de la profundidad, hasta 10 nm; siendo, una poderosa técnica que puede analizar todos los elementos excepto el hidrógeno (Satterfield, 1991).

#### **e. Espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR)**

La espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR) se ocupa de la detección de electrones no apareados y la caracterización de sus entornos químicos. Es capaz de proporcionar información sobre materiales tanto en fase líquida y sólida. La técnica es extremadamente sensible. No es una técnica que puede utilizarse para la identificación de minerales arcillosos, pero tiene la capacidad de caracterizar en las arcillas los componentes estructurales o superficiales menores que contienen electrones no apareados y que pueden ser importantes para comprender las propiedades específicas de los minerales (Goodman & Hall, 1994).

**f. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)**

Adecuado para observar estructuras tan pequeñas como 1 nm en la superficie del material. El aumento de la observación puede ajustarse y considerarse en función de las necesidades. Algunos ejemplos de objetos que se estudian con un FESEM en la práctica son los orgánulos y los núcleos de las células polímeros sintéticos y revestimientos, pero también es adecuado para caracterizar la morfología y la geometría de las nanofibras (Semnani, 2017).

**g. Microscopio de fuerza atómica (AFM)**

Este microscopio permite examinar los materiales poliméricos nanofibrosos para aplicaciones medicinales, así como para medir eficazmente el diámetro de las fibras. En comparación con las técnicas de microscopía electrónica, el AFM puede funcionar en un entorno sin vacío o en condiciones de humedad (Semnani, 2017).

**h. Reducción a temperatura programada (TPR)**

La reducción programada por temperatura (TPR) es una técnica sensible que no depende de ninguna propiedad específica del nanocatalizador. En este método, un gas reductor (normalmente H<sub>2</sub> mezclado con gas inerte) es consumido por la muestra, mientras que la temperatura se incrementa con un calentamiento constante. Esta técnica permite estudiar la influencia de los materiales de soporte, los procedimientos de pretratamiento y la aplicación de promotores en la reducibilidad de la superficie del catalizador (Hurst et al., 1982).

**i. Desorción programada por temperatura (TPD)**

Método utilizado para investigar los eventos que tienen lugar en la superficie del material sólido mientras su temperatura se cambia de manera controlada. En general, los métodos de temperatura programada son aplicables para la investigación tanto de materiales porosos como de superficies bien definidas de muestras monocristalinas. Además, su aplicación

es experimentalmente sencilla y poco costosa, lo que explica su amplia aplicación en varios ámbitos científicos (Rakic & Damjanovic, 2013).

#### **j. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)**

El XRF requiere poca o ninguna preparación de la muestra y puede manejar materiales en una amplia gama de formas físicas como muestras sólidas, normalmente preparadas en forma de polvo prensado, o discos de vidrio, pero también es posible el análisis de muestras de polvo a granel.

En el análisis XRF, las muestras se irradian con fotones de alta energía de un tubo de rayos X o una fuente isotópica de radio. El haz primario de rayos X excita los electrones en la muestra, haciendo que emita rayos X secundarios, es decir, que *fluoresce* durante un retorno de electrones a sus órbitas. Los rayos X emitidos se producen a energías específicas de los elementos de la muestra, apareciendo como picos en un espectro de energía dado. La altura o intensidad de un pico dado refleja, en parte, la concentración de ese elemento en la muestra, y puede convertirse en unidades de concentración, generalmente por comparación con una línea de regresión basada en estándares bien caracterizados después de la detección (Shackley, 2018).

#### **k. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)**

El método se basa en la excitación de la muestra con un haz de electrones y en el análisis de los rayos X emitidos a energías características de los elementos. En un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS), puede utilizarse no sólo como un método rápido y prácticamente no destructivo para el análisis químico cualitativo del tipo "variaciones en la concentración relativa de un elemento" y comparación "buena/mala" de muestras relacionadas, sino también como un método cuantitativo preciso para aquellas muestras que sean

homogéneas en su composición química y tengan una superficie plana y lisa. Casi todos los elementos de la tabla periódica pueden detectarse por EDS; sólo el hidrógeno y el helio no emiten rayos X; el berilio e incluso el litio pueden detectarse con un sistema EDS moderno, aunque este último requiere condiciones de análisis específicas (Hodoroaba, 2019).

### **I. Técnica de Brunauer, Emmett y Teller (BET)**

Es el método más utilizado para determinar la superficie específica de los materiales porosos en todas las formas de materiales poliméricos o no poliméricos, orgánicos o sintéticos, y blandos o duros. La medición BET se basa en la adsorción física de un gas indicador en toda la superficie. La cantidad de gas puede definirse mediante la isoterma de Langmuir, suponiendo una monocapa de moléculas de gas en la superficie homogénea que no se ve afectada.

Para un material nanofibroso que está cubierto por moléculas de gas, en más de una capa, es aplicable la isoterma BET. La isoterma de adsorción describe la dependencia de las cantidades de gas adsorbidas con respecto a la presión en condiciones de temperatura constante. A partir de las mediciones de la isoterma, se determina el área superficial específica, que es la constante de Avogadro. Se trata de la superficie de la muestra cubierta por una molécula de gas adsorbente, en la que se suele utilizar nitrógeno o argón. El método BET se ha utilizado para determinar las áreas superficiales específicas de las nanofibras electrospun, tanto inorgánicas como orgánicas. En este método, se determina la porosidad interna e individual entre las nanofibras, de forma acumulativa (Semnani, 2017).

## Capítulo III

### 3. Metodología

#### 3.1 Introducción

Esta sección describe los tipos de investigación que se emplearán en este proyecto que describen el propósito, conceptos, fuentes y ejemplos concretos de cómo utilizar determinadas herramientas que permitirán profundizar los objetivos propuestos.

#### 3.2 Tipo de investigación

La investigación es el proceso de recopilación, estudio e interpretación de datos para entender un fenómeno. El proceso de investigación es sistemático en el sentido de que la definición del objetivo, la gestión de los datos y la comunicación de los resultados se producen dentro de marcos establecidos y de acuerdo con las directrices existentes (Del Rio, 2011).

##### 3.2.1 *Investigación exploratoria*

La investigación o estudios exploratorios se efectúan cuando se quiere analizar un asunto o problema de indagación poco estudiado, del cual todavía es desconocido, hay dudas o no se ha abordado previamente, esta clase de investigación se puede indagar sobre temas y áreas que tienen novedosas perspectivas (Hernández et al., 2014). En el presente trabajo de unidad de integración curricular se investigará e identificará las técnicas novedosas y cruciales para la síntesis controlada de los nanocatalizadores, uso de estos procesos de refinación y su rendimiento dentro del proceso.

##### 3.2.2 *Investigación descriptiva*

Es el registro, descripción e interpretación mediante análisis. Para el estudio de los materiales usados en nanocatálisis es necesario la descripción de sus características y propiedades fundamentales para cada proceso de refinación, este tipo de investigación permite

agrupar, clasificar o sintetizar, para después profundizar más en el tema. Se trabaja sobre la verdad de los hechos y su idónea interpretación. Sólo pretenden evaluar o recolectar información de forma independiente o conjunta sobre los conceptos o las cambiantes a las que se hace referencia (Hernández et al., 2014).

### **3.2.3 Investigación evaluativa**

Este tipo de investigación examina la estructura, el funcionamiento y los resultados con el fin de proporcionar información para la toma de decisiones, permite estimar la efectividad de uno o varias propuestas. Para esta investigación los resultados que se aspira obtener son más específicos y se orientan hacia la solución de un problema concreto (Hernández et al., 2014). Se usó este tipo de investigación para analizar las nanoestructuras en los procesos de refinación, entre otros aspectos como lo menciona esta investigación, puede llegar a la toma de decisiones correcta para su empleo en refinerías.

### **3.2.4 Investigación explicativa**

La investigación explicativa tiene como fin contestar a la pregunta ¿Por qué? Esta investigación pretende ir más allá de la investigación exploratoria y descriptiva para detectar las razones del problema (Hernández et al., 2014). La necesidad de esta revisión involucra las características fundamentales que acompañan a la nanociencia y nanotecnología: su interdisciplina como en nanocatálisis y su constante avance y desarrollo; donde, el investigador estaría interesado en las razones detrás de los hechos.

## Capítulo IV

### 4. Resultados y discusión

#### 4.1 Procesos de refinación de petróleo

En el capítulo II se menciona los principales procesos de refinación para procesar una amplia gama de crudos desde el pretratamiento, destilado, conversión y refinado, en este capítulo se hará referencia a tres procesos para la aplicación de nanocatalizadores.

##### 4.1.1 Desulfuración

La mayoría de las corrientes de las unidades de destilación de crudo contienen azufre y otras impurezas como nitrógeno y metales. La más común y menos tolerable de estas impurezas es el azufre. Su presencia ciertamente baja la calidad de los productos terminados y, en el procesamiento del crudo, su presencia afecta invariablemente el desempeño de los procesos de refinación (Sullivan et al., 2015).

##### a. Hidrodesulfuración (HDS)

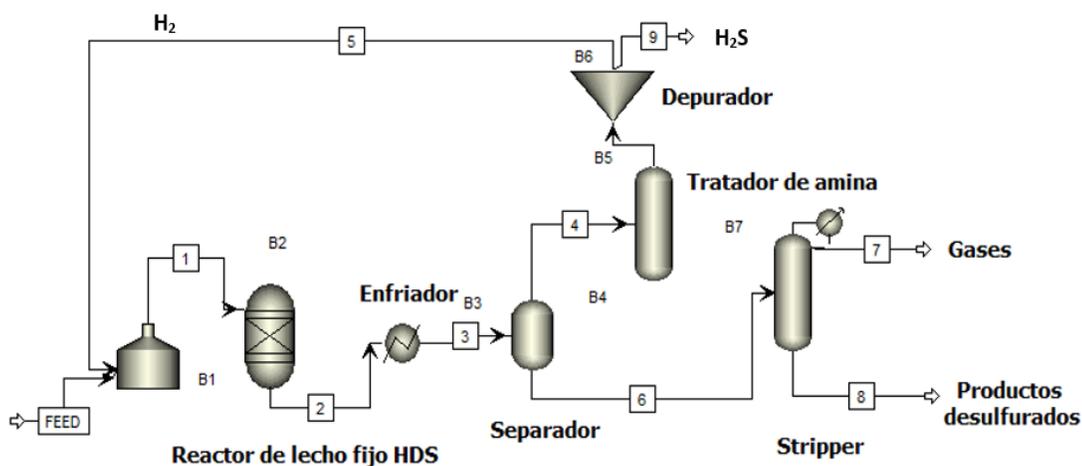
El hidrotratamiento de las corrientes de destilado crudo elimina una cantidad significativa de impureza de azufre haciendo reaccionar las moléculas de azufre con hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) (Sullivan et al., 2015).

En la unidad HDS la alimentación puede ser nafta, queroseno o gasóleo, se mezcla con gas hidrógeno y se calienta en un horno tubular con una temperatura de hasta 315 °C y 425 °C. A continuación, la alimentación vaporizada se bombea a un reactor de lecho fijo con un catalizador a una presión de hasta 70 bares. Durante el proceso, los compuestos de azufre y nitrógeno presentes en la alimentación reaccionan con el  $H_2$  para formar  $H_2S$  y  $NH_3$ . Los productos del reactor pasan a un condensador y luego a un separador. En el separador, los gases compuestos por  $H_2S$  y  $H_2$  se separan del producto líquido, el gas de alta presión rico en  $H_2$

se recicla al reactor HDS y el gas de baja presión rico en  $H_2S$  pasa al contactor de aminas para eliminar el  $H_2S$ . Los productos líquidos se bombean a la columna de stripping donde el  $H_2S$ , los gases y otras impurezas se eliminan como producto desulfurado como se muestra en la figura 5 (Saleh, 2016).

**Figura 5**

*Unidad de hidrodesulfuración (HDS).*



*Nota.* Tomado de *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering* (p.11), por (Saleh, 2016). IGI Global.

En el proceso HDS, las reacciones de los compuestos de azufre implican la eliminación del átomo de azufre como  $H_2S$ . En el caso de los tioles o sulfuros, la reacción se produce mediante la ruptura del enlace azufre-carbono (S-C), y posteriormente mediante la formación de enlaces azufre-hidrógeno (S-H) y carbono-hidrógeno (C-H). Las reacciones de los compuestos tiofénicos son algo complejas para las que se proponen dos vías, la hidrogenolisis y la hidrogenación (Babich & Moulijn, 2003).

- La hidrogenólisis procede a través de la eliminación directa del átomo de S de la molécula mediante la escisión simultánea del enlace C-S y la formación del enlace S-H.
- La hidrogenación implica la adición sucesiva de hidrógeno a los átomos de carbono y, posteriormente, conduce a la eliminación del S del anillo aromático.

En el caso de los compuestos aromáticos de azufre, por lo general, ambas vías de reacción proceden en paralelo; sin embargo, la naturaleza de los catalizadores puede hacer que se prefiera una u otra vía. Se sabe que el catalizador NiMo favorece la vía de la hidrogenólisis, y el catalizador de CoMo potencia la hidrogenación (Saleh, 2016).

#### **b. Desulfuración oxidativa (ODS)**

La desulfuración oxidativa se basa en la oxidación selectiva de los compuestos de azufre en el combustible de hidrocarburos, seguida de la eliminación de los compuestos oxidados de la alimentación mediante extracción o adsorción. En este proceso se altera la naturaleza de los compuestos organosulfurados mediante la oxidación con un agente oxidante adecuado, seguido de la separación. El atractivo del proceso ODS es que funciona en condiciones suaves, principalmente presión atmosférica, temperatura por debajo de 100 °C y un tiempo de reacción que oscila entre 30 y 100 min. Los compuestos de azufre de la alimentación se oxidan al reaccionar con un oxidante en un recipiente en condiciones normales. Los oxidantes incluyen per-ácidos orgánicos, oxígeno molecular, ozono e hidroperóxidos, y también se añade un catalizador de oxidación adecuado para mejorar la eficacia de la oxidación. Una vez completada la oxidación, el alimento tratado se transfiere a un recipiente de extracción donde los compuestos de azufre oxidados se eliminan por extracción con un sistema de disolventes polares. Entre todas las técnicas, sólo el proceso ODS parece ser una alternativa prometedora, porque ofrece varias ventajas sobre el resto de los métodos de desulfuración (Saleh, 2016).

1. El proceso ODS no requiere hidrógeno costoso ni un reactor especializado de alta temperatura y presión.
2. El proceso opera en condiciones suaves de presión y temperatura, lo que lo convierte en un proceso económico.
3. El disolvente y los compuestos de azufre oxidados extraídos pueden ser reciclados.
4. Los compuestos de azufre refractarios (dibenzotiofenos sustituidos por alquilo) pueden ser eliminados eficazmente por el ODS, que son difíciles de tratar por el HDS en sus condiciones normales de funcionamiento, por lo que el ODS puede lograr una desulfuración profunda.

#### **4.1.2 Craqueo catalítico**

El craqueo catalítico (Cat-cracking) es un proceso notablemente versátil y flexible. Su objetivo principal es romper las existencias de menor valor y producir destilados ligeros y medios de mayor valor. El proceso también produce gases de hidrocarburos ligeros, que son materias primas importantes para los productos petroquímicos. El craqueo catalítico produce más gasolina de mayor octanaje que el craqueo térmico. Esto se debe al efecto del catalizador, que promueve las reacciones de isomerización y deshidrociclación. Todos los catalizadores de craqueo son muy ácidos, y los mecanismos de estas diversas reacciones involucran la formación de carbocación intermedios. Casi todos los catalizadores de craqueo actualmente en uso comercial incorporan del 10 al 20 por ciento de zeolita H-Y (Satterfield, 1991).

##### **a. Craqueo catalítico fluidizado (FCCU)**

Este proceso de craqueo se encuentra entre los más antiguos de la industria petrolera. Aunque se desarrolló a mediados de la década de 1920, fue hasta 1960 que se restableció gracias a dos desarrollos en el proceso. Éstas eran (Sullivan et al., 2015):

- El uso de catalizadores altamente activos y selectivos (zeolitas)
- El establecimiento de técnicas de agrietamiento de tubos ascendentes.

Estos dos desarrollos permitieron que el proceso produjera mayores rendimientos de destilados de mejor calidad a partir de materias primas de menor calidad. Al mismo tiempo, se redujeron significativamente los costos de inventario y consumo de catalizadores.

Los productos de este proceso son: GLP saturado e insaturado, nafta ligera y pesada y aceite de ciclo (destilado medio).

#### **b. Hidrocraqueo**

Este proceso fue prominente en su uso a finales de la década de 1960. Se basa en romper la alimentación de crudo en presencia de hidrógeno. Es un proceso de alta presión que opera normalmente alrededor de 2000 psig. Esto hace que la unidad sea bastante costosa y durante muchos años ralentizó su expansión en la industria en comparación con la FCCU y el craqueo térmico. Sin embargo, el proceso es muy flexible y es capaz de producir combustibles destilados y lubricantes modernos de alta calidad. Puede manejar un amplio espectro de alimentaciones que incluyen gasóleos de destilación directa, gasóleos de vacío, gasóleos de craqueo térmico, aceites de ciclo FCCU, entre otros. Los productos obtenidos necesitan muy poco tratamiento posterior para cumplir con las especificaciones del producto terminado. La corriente de nafta que produce es particularmente alta en naftenos, lo que la convierte en una buena reserva de reformador catalítico para la producción de gasolina o aromáticos (Sullivan et al., 2015).

### c. Craqueo térmico

Los procesos de craqueo térmico son relativamente baratos en comparación con el craqueador fluido y el hidrocracker, pero contribuyen en gran medida a lograr el objetivo del craqueo de petróleo pesado de convertir material de baja calidad en productos petrolíferos más valiosos. La familia de procesos de los craqueadores térmicos son (Sullivan et al., 2015):

- Craqueo térmico.
- Viscorreducción o Visbreakers.
- Coquización.

#### 4.1.3 Deshidrogenación oxidativa de alcanos (ODH)

La deshidrogenación oxidativa presenta varias ventajas desde el punto de vista técnico y económico. Tiene lugar en presencia de un aceptor de hidrógeno, como el oxígeno molecular, en el medio de reacción. Este proceso tiene el potencial de superar los principales problemas técnicos asociados a la deshidrogenación pura. Sin embargo, es una reacción que presenta restricciones donde los alcanos son menos reactivos que los alquenos y dienos; también con la eliminación del calor de reacción, el control de la selectividad debido a la formación de subproductos oxigenados no deseados y de óxidos de carbono, la inflamabilidad de las mezclas de reacción. Un catalizador correcto para este tipo de reacciones debe proveer una fuente controlada de oxígeno que pueda activar a los alcanos a bajas temperaturas, a las cuales los productos no se degrada rápidamente (Cavani & Trifirò, 1995).

La deshidrogenación de parafinas para dar las correspondientes olefinas y  $H_2$  es un proceso fuertemente endotérmico a temperaturas superiores a 600 °C. A altas temperaturas de reacción, también se producen otras reacciones no deseadas que dan lugar a la formación de coque, y el catalizador necesita una regeneración frecuente. En las reacciones de óxido-

hidrogenación, el hidrógeno abstraído se oxida, liberando calor de reacción, y la conversión llega a ser significativa a una temperatura de reacción mucho más baja. Sin embargo, uno de los puntos principales en la optimización del catalizador es minimizar las reacciones consecutivas. En este sentido, una mejor comprensión del mecanismo de activación de las parafinas en presencia de oxígeno molecular será muy útil para desarrollar nuevos catalizadores selectivos. Se ha informado de que los óxidos de vanadio soportados son catalizadores selectivos en una serie de reacciones catalíticas (Blasco & López Nieto, 1997).

En una reacción oxidativa la alimentación al reactor está compuesta por una mezcla del hidrocarburo con un agente oxidante, debido a la alta inflamabilidad que presenta este tipo de mezclas se limita a la composición de mezclas que se pueden utilizar. El oxígeno molecular es el agente oxidativo más viable que se puede utilizar debido a su bajo costo y genera menor impacto ambiental, pero puede ocasionar problemas de selectividad y aumentar la temperatura del reactor, los óxidos nitrosos ofrecen mayor selectividad, pero son más costosos y menos reactivos (Sullivan et al., 2015).

## **4.2 Métodos de síntesis de nanocatalizadores**

A continuación, se menciona los métodos de síntesis de nanocatalizadores en los procesos de refinación:

### **4.2.1 Impregnación**

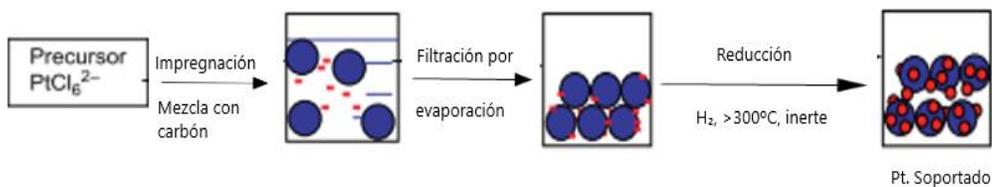
Se utiliza un soporte inerte, generalmente poroso y se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de uno o más compuestos metálicos (normalmente una sal). Luego el soporte se seca, y el catalizador se activa (Figura 6). La técnica de impregnación requiere menos equipo ya que se eliminan los pasos de filtrado y formación (Alibouri et al., 2009).

En función de la cantidad de solución utilizada, pueden distinguirse dos tipos de impregnación (Pinna, 1998):

- **Humectación incipiente o impregnación seca:** El volumen de la solución que contiene el precursor no supera el volumen de los poros del soporte, de esta forma la solución de impregnación se pulveriza sobre el soporte que se mantiene en agitación y que ha sido previamente evacuado. Al eliminar el aire atrapado en los poros interiores, se permite una penetración más profunda de la solución y, en consecuencia, se debería conseguir una distribución más uniforme del precursor metálico.
- **Húmedo o en remojo:** Implica el uso de un exceso de solución con respecto al volumen de poros del soporte. El sistema se deja envejecer durante cierto tiempo bajo agitación, se filtra y se seca. Por lo tanto, la concentración de los precursores metálicos en el soporte dependerá no sólo de la concentración de la solución y del volumen de poros del soporte, sino también del tipo y/o la concentración de los sitios de adsorción existentes en la superficie (Oruji et al., 2019).

**Figura 6**

*Método de impregnación para sintetizar nanopartículas de platino soportada.*



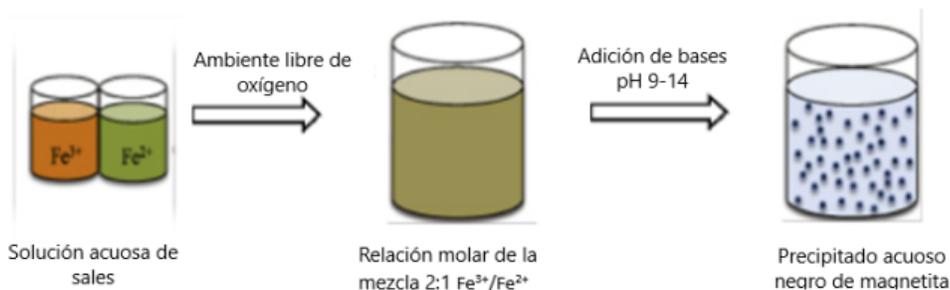
*Nota.* Tomado de *Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts* (p.4), por (Mehrabadi et al., 2017). Elsevier Science.

#### 4.2.2 Precipitación

Se pone en contacto una solución acuosa de sal metálica que se convertirá en el soporte bajo agitación con un álcali acuoso, hidróxido de amonio o carbonato de amonio, para provocar la precipitación de un hidróxido o carbonato metálico insoluble, estos pueden convertirse fácilmente en óxidos por calentamiento como se muestra en el ejemplo de la figura 7. Los compuestos de partida generalmente se eligen debido a su disponibilidad y alta solubilidad en agua, y en algunos casos para evitar la introducción de elementos que pueden ser perjudiciales en el catalizador final o que pueden causar dificultades en el procesamiento posterior. En el proceso del método de precipitación, las similitudes químicas entre un portador y un soluto les permiten unirse de alguna manera. La unión extrae al soluto de la solución mientras el soporte forma cristales u otras estructuras. (Kazemeini et al., 2016).

**Figura 7**

*Método de precipitación.*



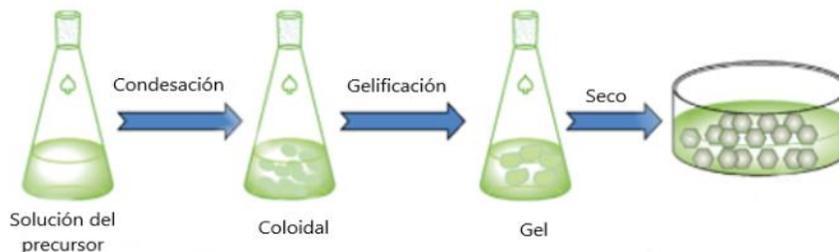
*Nota.* Tomado de *Synthesis and Characterization of Bismuth Sodium Titanate* (p.31), por (Ranjan, 2015). Babasaheb Bhimrao Ambedkar University.

### 4.2.3 Sol-gel

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es muy pequeña, oscilando entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$ , un gel puede interpretarse como una fase sólida y líquida continua de tamaño coloidal. Por lo tanto, como se muestra en la figura 8, el proceso sol-gel es una técnica química húmeda utilizada para la fabricación de materiales a partir de una solución química o de partículas coloidales (sol) para producir una red integrada (gel). Sin embargo, el término sol-gel se usa a menudo en la literatura para denotar el proceso de producción de un gel (o a veces simplemente una pasta) a partir de una solución homogénea de precursores de monómeros solubles (Regalbuto, 2007). Este proceso proporciona un método para la preparación de estructuras porosas de óxidos metálicos inorgánicos en condiciones suaves a partir de alcóxidos metálicos orgánicos. Esto permite variaciones estructurales sin alterar la composición. Por tanto, se puede obtener una distribución de tamaño de poro bien definida, las ventajas de este método son: control de la pureza, uniformidad y porosidad, y capacidad de formar materiales (Ghashghaee et al., 2019).

#### Figura 8

*Diagrama esquemático del método de síntesis sol-gel.*



*Nota.* Tomado de *Functionalized Nanomaterial for Environmental Techniques* (p.226), por (Tatarchuk et al., 2018). *Nanotechnology in Environmental Science*.

#### 4.2.4 Síntesis coloidal

Las nanopartículas coloidales implican el uso de un precursor metálico que se encuentra en la forma catiónica que se reduce en presencia de agentes estabilizadores, produciendo partículas estables en dispersión. Controlando parámetros como las proporciones metal/agente estabilizador o metal/agente reductor, la temperatura y el tiempo de reacción es posible obtener partículas con diferentes formas, tamaños y composiciones. Un sistema coloidal puede definirse como partículas con al menos una dimensión entre 1 y 100 nm dispersas en un disolvente (Singh et al., 2020).

#### Figura 9

*Representación esquemática de la síntesis coloidal de nanopartículas metálicas.*



*Nota.* Tomado de *Colloidal Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis* (p.2), por Destro, 2019. Springer Nature Switzerland.

Mediante este enfoque como se muestra en la figura 10, el agente reductor (por ejemplo, hidrógeno, alcohol, hidracina o hidruro de boro) se mezcla con la sal precursora del metal en presencia de agentes estabilizadores (ligandos, polímeros o tensioactivos). El estabilizador evita la aglomeración no deseada, ayuda a la formación de partículas metálicas

bien dispersas y puede proporcionar una forma de funcionalidad en la superficie de las nanopartículas para aplicaciones específicas (Destro, 2019).

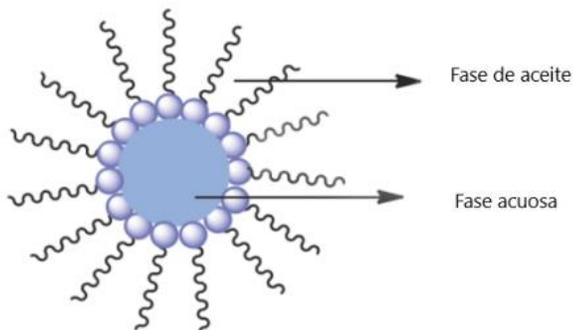
#### **4.2.5 Microemulsión**

Son dispersiones multicomponentes isotrópicas, homogéneas, ópticamente transparentes y termodinámicamente estables de dos líquidos inmiscibles, fase polar (agua), una fase no polar (aceite), en presencia de un emulsionante o tensioactivo. Las microemulsiones son de diferentes tipos, como agua en aceite (W/O), aceite en agua (O/W) y agua en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (W/C). A nivel microscópico, las moléculas de tensioactivo se disponen de diferentes formas para dar lugar a microestructuras en las que las gotas de aceite se dispersan en una fase acuosa continua (microemulsión O/W) sobre una fase "esponja" bicontinua y las gotas de agua se dispersan en una fase oleosa continua (microemulsión W/O). El tamaño de las gotas de la microemulsión es generalmente 100 veces menor que en las emulsiones tradicionales y varía de 1 a 100 nm, por lo que el sistema de microemulsión se comporta como un nanoreactor para la síntesis de nanopartículas con una baja polidispersidad (Kumar et al., 2018).

Las micelas inversas esféricas son la forma más común que minimiza la energía superficial. Los componentes polares o iónicos quedan secuestrados en los núcleos centrales de estas micelas invertidas, lo que da lugar a una fina dispersión de materiales inorgánicos y materiales orgánicos en el aceite (véase figura 10). Este proceso es fundamental para la síntesis de nanopartículas dentro de las "plantillas" micelares invertidas, permitiendo que diferentes reactivos en soluciones micelares separadas reaccionan al mezclarse (Lam-Maldonado et al., 2020).

**Figura 10**

*Microemulsión de agua en aceite (W/O).*



*Nota.* Tomado de *Synthesis of Nanomaterials Involving Microemulsion and Micellar Medium* (p.276), por (Kumar et al., 2018). Springer Nature Switzerland.

#### **4.2.6 Sonoquímica**

La sonoquímica se origina en condiciones transitorias extremas inducidas por los ultrasonidos, que producen puntos calientes únicos que pueden alcanzar temperaturas superiores a 5000 K, presiones que superan las 1000 atmósferas y velocidades de calentamiento y enfriamiento superiores. La velocidad del sonido en un líquido típico es de  $1.000$  a  $1.500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , y las longitudes de onda de los ultrasonidos varían desde aproximadamente 10 cm hasta 100 mm en un rango de frecuencias de 20 kHz a 15 MHz, mucho mayor que la escala de tamaño molecular. Por lo tanto, los efectos químicos y físicos de los ultrasonidos no surgen de una interacción directa entre las especies químicas y las ondas sonoras, sino del fenómeno físico de la cavitación acústica: la formación, el crecimiento y el colapso implosivo de las burbujas. Cuando las ondas sonoras con una amplitud suficiente se propagan a través de un líquido, éste se encuentra bajo una tensión de tracción dinámica y la densidad cambia con ondas expansivas y compresivas alternas (Mahmoudabadi et al., 2020).

Una de las principales ventajas del método sonoquímico es la capacidad de mezclar los iones constituyentes en la fase amorfa a nivel atómico. Además, el fenómeno de la cavitación ayuda a que la composición de las partículas sea idéntica a la del vapor en las burbujas. Esta ventaja es muy crucial para sintetizar ferrita cristalina u otros materiales de óxido mixto sin agregación. De ahí que se haya adoptado el método sonoquímico para sintetizar varios tipos de nanomateriales, como metales, aleaciones metálicas, óxidos, ferritas y nitruros (Mohammadi et al., 2014).

Inicialmente, el hidróxido metálico se precipitó a partir de una solución de nitrato metálico de 0,02 mol mediante la adición, gota a gota, de 6 mL de solución de  $\text{NH}_3$  al 30 % bajo sonicación durante 1 h. El hidróxido metálico precipitado se adquirió por centrifugación y se lavó con agua destilada y etanol. Finalmente, se secó y calcinado para producir nanoestructuras de óxido metálico (Bhagyaraj et al., 2018), como se muestra en la figura 11.

**Figura 11**

*Representación esquemática de sonoquímica.*



*Nota.* Tomado de *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies* (p.33), por (Bhagyaraj et al., 2018). Elsevier Ltd.

### 4.3 Aplicación de nanocatalizadores en procesos de refinación

#### 4.3.1 Desulfuración del petróleo

En la tabla 3, se resumen los nanomateriales utilizados para eliminar eficientemente los compuestos de azufre del petróleo como catalizadores en el proceso de desulfuración. Debido a su gran superficie, los nanomateriales muestran una alta reactividad y; por lo tanto, exhiben una alta eficiencia en la desulfuración (Saleh, 2016), tal como se muestra en la revisión bibliográfica con un mayor rendimiento. Mahmoudabadi et al., 2020 menciona que la limitación del catalizador soportado está asociada a la falta de fuertes interacciones entre el soporte y el metal, así como a la carencia de sitios activos en el proceso (Zhou et al., 2017). Por ello, se han fabricado catalizadores de sulfuro metálico sin soporte y se han aplicado en las refinerías de petróleo para superar estas desventajas; sin embargo, el  $\text{MoS}_2$  muestra un rendimiento bajo ya que los sitios activos están disponibles en los bordes en una estructura plana (Yi et al., 2011); mientras que, el nanocatalizador puntos cuánticos de  $\text{MoS}_2$  sin soporte (M-QDs) de dimensión cero, presenta una reducción del tamaño lateral de su estructura y aumento de su estructura porosa, proporcionándole más sitios activos para la reacción, es sintetizado mediante sonicación con excelentes propiedades químicas y físicas, la cual presentó un rendimiento de 100 % atribuido a las características que presenta como área superficial, volumen de los poros y tamaño medio de los poros que fueron mayores que los del  $\text{MoS}_2$  a granel. Una mayor superficie BET proporciona más sitios activos para la reacción; además, provee suficiente espacio para una mejor dispersión de los metales activos, desarrollando una red altamente porosa que puede mejorar potencialmente el rendimiento de hidrosulfuración del catalizador (Lonkar et al., 2018). Los catalizadores para este proceso suelen estar soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  o SBA-15 (Peña et al., 2014), por la cual en contraste con el nanocatalizador anterior sin soporte, también se desarrolla nanocatalizadores con soportes mejorados tales como Saleh et al., 2018 y

Mohammadi Meman et al., 2014 que optaron por desarrollar nanocatalizadores con soportes de carbono por sus excelentes propiedades texturales y mecánicas, así como por su rentabilidad, se utilizan para obtener una mejor dispersión del catalizador, y además debido a su alta resistencia térmica y conductividad, la deposición de coque sobre ellos es muy baja (Duchet et al., 1983).

Mohammadi Meman et al., 2014 sintetizó, caracterizó y ensayó un nuevo nanocatalizador mediante la impregnación de nanotubos de carbono multipared funcionalizados con nanopartículas de óxido de manganeso (MnOx/FMWNT) con la eliminación de azufre del 99,85 % presentando características que le proveen buena actividad, selectividad y estabilidad durante la reacción de desulfuración. Saleh et al., 2018, sintetizó por impregnación nanopartículas de Co-Mo soportado en carbón activado (AC) con características que le provee una conversión de azufre de 98,8 % mostrando una mayor eficiencia en comparación con la alúmina, siendo más propensa al ensuciamiento en comparación con los catalizadores soportados por carbono (AL-Hammadi et al., 2018). Ambos nanocatalizadores emplean para la preparación de catalizadores el método de impregnación, ya que es la ruta de síntesis preferida para los catalizadores de alta actividad en la HDS (Declerck-Grimee et al., 1978).

Tabla 3

*Nanocatalizadores en el proceso de desulfuración.*

Desulfuración del petróleo								
Nanocatalizador	Síntesis	Tipo de nano-objeto	Caracterización	Características			Conversión de azufre %	Referencia
				Área BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Tamaño de poro (nm)		
<b>MoS<sub>2</sub> de puntos cuánticos sin soporte (M-QDs)</b>	Sonoquímica	Nanopartícula	XRD, FESEM, AFM, Espectroscopia Raman, UV-vis, de Florescencia, TPR, NH <sub>3</sub> -TPD y XRF.	82.35 ± 0.03	0.120 ± 0.002	5.79 ± 0.01	100 %, a comparación del catalizador comercial de Co-Mo/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	(Mahmouda badi et al., 2020)
<b>CoMo/Al-HMS</b>	Impregnación	Nanopartícula	XRD, TPR, TEM y EDAX.	602	0.59	3,97	61,2 %, en contraste con el 51,0 % del catalizador comercial.	(Alibouri et al., 2009)
<b>NiW/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Síntesis coloidal	Nanopartícula	XRD, XRF, BET y TEM.	113	0.31	9.03	92 % en comparación con el catalizador convencional (CoMo y NiMo sobre γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	(Singh et al., 2020)
<b>CoMo soportado sobre carbón activado (AC) (ACMoCo)</b>	Impregnación en húmedo	Nanopartículas	Fisorción de N <sub>2</sub> , XRD, SEM, EDS.	433	0.662	6.11	98,8 % en comparación con el 73,5 % del CoMo.	(Saleh et al., 2018)
<b>MnO<sub>x</sub>/FMWNT</b>	Impregnación en húmedo-sonoquímica	Nanopartículas-nanotubos	FTIR, TEM, XRD, H-TPR.	203.65	0.68	13.37	99,85 % en comparación con el 10 % del MnO <sub>x</sub> /γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	(Mohammad i et al., 2014)

*Nota.* En esta tabla se resume los nanocatalizadores empleados en el proceso de desulfuración de petróleo.

#### **4.3.2 Craqueo catalítico**

En la tabla 4 se resumen los nanocatalizadores de craqueo catalítico, estos suelen ser sólidos cristalinos con sitios ácidos lo suficientemente fuertes como para provocar la ruptura del enlace carbono-carbono en moléculas de hidrocarburo (Etim et al., 2018). Rahimi & Rostamizadeh, 2021, menciona que las zeolitas son los catalizadores ácidos sólidos clave para este proceso. La ZSM-5 ha recibido gran atención debido a su deseable acidez, propiedades estructurales y baja desactivación (Qu et al., 2006). Los sitios ácidos de los catalizadores de zeolita pueden modificarse mediante la impregnación de metales, mejorando el rendimiento del catalizador, como se observa en la zeolita GNM-1 que presenta el mayor rendimiento con 77,8 % a comparación del nanocatalizador de NiFe con 43,7 %, destacando además, la síntesis de preparación del nanocatalizador con mayor rendimiento, sol-gel e impregnación en seco, al aportar una buena relación entre la fuerza y la cantidad de los sitios ácidos que podría aliviar el riesgo de formación de coque debido a la alta acidez de la superficie del catalizador y la porosidad del catalizador para su notable actividad catalítica (Bauer & Karge, 2006). Oruji et al., 2019, desarrolla la zeolita La-HY, que a pesar de mostrar un área de superficie mayor que la GNM-1, presenta un tamaño de poro mucho mayor, con un resultado de 61 % de rendimiento, lo que puede atribuirse a la dispersión de las nanopartículas de lantano en la superficie de la zeolita Y y al bloqueo de algunos de los microporos de la zeolita, de acuerdo con el tamaño de las especies de lantano; es decir, que la ligera reducción del rendimiento puede atribuirse al recubrimiento de los sitios ácidos durante la incorporación del metal (Zhao et al., 2006).

Tabla 4

*Nanocatalizadores en el proceso de craqueo catalítico.*

Nanocatalizador	Síntesis	Tipo de nanoestructura	Caracterización	Craqueo catalítico			Rendimiento	Referencia
				Área BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Tamaño de poro (nm)		
<b>Compuesto ácido incorporado Ca (GNM-1)</b>	Sol-gel-impregnación en seco.	Nanopartícula	DRX, FTIR, FESEM, EDX, NH <sub>3</sub> -TPD y fisisorción de N <sub>2</sub> .	231.5	0.119	5.71	77,8 % a 723 K, en contraparte con HZSM-5 y HSAPO-34	(Ghashghae e & Shirvani, 2019)
<b>Ni</b>	Método de microemulsión de agua en aceite.	Nanopartícula	XRD, TEM y EDX.	-	-	22±5	47 % del residuo, 70 % de reducción en las resinas, alrededor del 50 % de reducción en los asfaltenos.	(Alkhalidi & Husein, 2013)
<b>Zeolita La-HY</b>	Impregnación húmeda.	Nanopartícula	DRX, adsorción-desorción de N <sub>2</sub> , TEM, NH <sub>3</sub> -TPD, FE-SEM y EDX.	285.6	0.13	24.6	61 % en comparación con 28 % de zeolita HY a 550 °C.	(Oruji et al., 2019)
<b>FE/B-ZSM-5</b>	Impregnación	Nanopartícula	FESEM, XRD, BET, TG-DTA, NH <sub>3</sub> -TPD y FT-IR.	355	0.20	2.27	En aromáticos (76.9 %), isoparafinas (6.2 %) y olefinas (11.9 %) a 500 °C.	(Rahimi & Rostamizadeh, 2021)
<b>NiFe</b>	Microemulsión inversa	Nanopartícula	Absorción atómica (AA), TEM, EDX y XPS.	-	-	6.5	37,2-43.7 %	(Lam-Maldonado et al., 2020)

*Nota.* En esta tabla se resume los nanocatalizadores empleados en el proceso de craqueo catalítico.

### 4.3.3 Deshidrogenación oxidativa de alcanos

En la tabla 5 se resume los nanocatalizadores de deshidrogenación oxidativa (ODH) de alcanos como una opción atractiva para la producción de alquenos, siendo  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ce-MCM-41}$  el nanocatalizador con mayor rendimiento de 62,3 % mientras que  $\text{V/NanoTiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  presentó el menor rendimiento con un 10,76 %, este último de vanadio es común en este proceso y puede ser soportada sobre diversos óxidos  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , donde la actividad de ODH por átomo de V expuesto disminuye con el aumento del tamaño de las agrupaciones de vanadio (Etim et al., 2018). Además, el rendimiento catalítico de los catalizadores soportados por vanadios va depender de la naturaleza del soporte, del procedimiento de preparación y de la carga de vanadio (Lemonidou et al., 2000). Asghari et al., 2019, menciona que los inconvenientes, como el elevado consumo de energía y la rápida desactivación del catalizador, limitan el funcionamiento de la deshidrogenación de alcanos. Debido a restricciones como la escasa actividad catalítica y la baja selectividad del producto deseado en el proceso de ODH, los materiales soportados de óxido de cromo son los catalizadores más prometedores para la ODH de alcanos ligeros, presentando excelentes rendimientos y características (Talati et al., 2016b). La síntesis que destaca en la mayor parte de los nanocatalizadores es la impregnación, este método provee tamaño de partícula uniforme, ajustable y más pequeño, un área superficial mucho mayor y, por tanto, una mayor dispersión de las especies, mostrando un efecto notable sobre la morfología superficial, dispersión y mejor interacción metal-soporte en los nanocatalizadores (Talati et al., 2016a).

Tabla 5

*Nanocatalizadores en el proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos.*

Deshidrogenación oxidativa de alcanos							
Nanocatalizador	Síntesis	Tipo de nanoestructura	Caracterización	Características		Rendimiento	Referencia
				Área BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Tamaño de partícula (nm)		
<b>Cr/Clinoptilolita</b>	Impregnación húmeda	Nanopartícula	XRD, BET, FESEM, TEM, ICP, FTIR, EDX y TPD-NH <sub>3</sub> .	-	50	39,3 % de etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	(Rahmani et al., 2015)(Rahmani et al., 2015)
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce-MCM-41</b>	Impregnación	Nanopartículas	XRD, FESEM, EDX, TEM, BET y FTIR.	870	15	62,3 % de etileno	(Asghari et al., 2019)
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ MgO-ZrO<sub>2</sub></b>	Impregnación húmeda, precipitación	Nanopartícula	XRD, FESEM, PSD, EDX, BET y FTIR.	80	69.6	48 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(Taghavinezhad et al., 2017)
<b>VO<sub>x</sub>/MCM-41</b>	Impregnación, sonoquímica	Nanopartícula	XRD, BET, FESEM, FTIR, EDX, TPD-NH <sub>3</sub> y UV-Vis.	876	16	43 % de etileno	(Taghavinezhad et al., 2018)
<b>Cr/ZrO<sub>2</sub></b>	Precipitación e impregnación	Nanopartícula	XRD, FESEM, EDX, BET y FTIR.	57.3	16.5	43,17 % de etileno.	(Talati et al., 2016a)
<b>Cr/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	Precipitación	Nanopartícula	XRD, FESEM, PSD, EDX, BET y FTIR.	151.4	33.7	46 %	(Talati et al., 2016b)
<b>V/Nano TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Precipitación	Nanorod	BET, FESEM, FTIR, XRD y TPR.	38.4	18.4	10,76 %	(Kazemeini et al., 2016)

*Nota.* En esta tabla se resume los nanocatalizadores empleados en el proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos.

#### **4.4 Catalizadores comerciales:**

##### **4.4.1 Desulfuración:**

El sulfuro de molibdeno generalmente se promueve con cobalto o níquel y casi siempre se apoya en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los catalizadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se fabrican normalmente mediante impregnación de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una solución acuosa de molibdato de amonio y nitrato de cobalto (o níquel). Este precursor se seca y calcina, lo que convierte el molibdeno en  $\text{MoO}_3$ . Antes de su uso, el  $\text{MoO}_3$  se transforma en  $\text{MoS}_2$  por tratamiento con una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2$ , o una alimentación que contiene compuestos de azufre y  $\text{H}_2$ . El catalizador de molibdeno resultante está casi completamente sulfurado. Si el precursor se reduce primero (a  $\text{MoO}_2$ ), es mucho más difícil de sulfurar y puede quedar una cantidad considerable de oxígeno en el catalizador. Tal catalizador puede ser considerablemente menos activo que un catalizador adecuadamente sulfurado y puede mostrar una selectividad de reacción diferente. Los catalizadores de cobalto-molibdeno se utilizan en gran medida en la hidrodesulfuración. Sin embargo, los catalizadores de níquel-molibdeno tienen una actividad sustancial y pueden ser preferidos para HDS cuando la materia prima contiene productos sustanciales del craqueo catalítico. En algunos casos, la decisión entre los dos catalizadores se basa en gran medida en un costo relativo. También se ha utilizado un catalizador de cobalto-níquel-molibdeno (Satterfield, 1991).

##### **4.4.2 Craqueo catalítico**

Se utiliza la zeolita H-Y dispersa en una matriz amorfa de sílice-alúmina. Estos catalizadores aumentan el rendimiento de gasolina a partir de una cantidad específica de petróleo crudo. También formas modificadas de zeolita Y, la llamada Y ultraestable, reemplazaron gradualmente a H-Y. Otras composiciones ácidas, como la sílice-magnesia, también provocan agrietamiento, pero ninguna se ha utilizado comercialmente en un grado

significativo, sin embargo, casi todos los catalizadores de craqueo actualmente en uso comercial incorporan del 10 al 20 por ciento de zeolita H-Y. Para la fabricación, la zeolita se mezcla con un hidrogel de sílice-alúmina amorfa y/o arcillas pretratadas de diversas formas. A continuación, se lava, se intercambia la base para eliminar los iones contaminantes como  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , se seca por aspersión y se calcina. Las partículas de catalizador fluido microesferoidal resultantes tienen un diámetro promedio de aproximadamente  $50\ \mu\text{m}$  y comprenden una matriz que rodea las partículas de zeolita, que típicamente tienen un diámetro de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  o menos. Las propiedades de la matriz se pueden variar para contribuir a una actividad pequeña o considerable a toda la partícula de catalizador. También se pueden agregar pequeñas cantidades de otras zeolitas, así como aditivos para la transferencia de azufre y para la inactivación de metales pesados si están en la alimentación (Satterfield, 1991).

#### **4.4.3 Deshidrogenación oxidativa de alcanos**

Se han utilizado varios catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros. Los catalizadores de óxido se pueden agrupar según su estructura o según los enlaces que forman con el oxígeno. En estructuras iónicas, los átomos de oxígeno se transfieren fácilmente. Esta movilidad conduce a la formación de los llamados óxidos no estequiométricos como  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  o  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Dentro de ciertos límites, específicos de cada uno de ellos, pueden cambiar su estado de oxidación y generar una porción de oxígeno estructural sin cambiar necesariamente su estructura. Las mezclas de estos óxidos como  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ - $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  conservan esta propiedad. Los óxidos con estas propiedades pueden, en algunos casos, utilizar átomos de oxígeno en la red cristalina para extraer dos hidrógenos de los hidrocarburos saturados adsorbidos en ellos y convertirlos en olefinas y agua. Este proceso se llama deshidrogenación oxidativa. Por otro lado, los óxidos con oxígeno

fuertemente ligado son favorables para la deshidrogenación directa porque son estables en presencia de hidrógeno, tales como:  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 6**

*Catalizadores empleados en deshidrogenación oxidativa de alcanos.*

<b>ALCANOS</b>			
	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
<b>Catalizadores</b>	Li-Na-Mg	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	V-Mg-O
	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$	Ni-Mo-O
	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	$\text{K-V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	Mg-Mo-O
	VZSM5	V-Mg/TiO <sub>2</sub>	Ni-Mo-P-O
	MgVAPO-5	VAPO-5	Mg-Ni-Sn-O
	VCoAPO-18	V-silicalita	Ni-P-O
	Mo-V-Nb-O		Ni-Sn-P-K-O
	Mo-V-Te-Nb-O		

*Nota.* Tomado de *Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros* (p.55), por (Armas, 2004).

Universidad Politécnica de Catalunya.

El elemento que se reitera en esta figura es el vanadio. Esto se debe a que los compuestos de vanadio son relativamente eficientes para activar alcanos (extraer hidrógeno) y formar alquenos. Sin embargo, las condiciones de activación, el tipo de alcano utilizado y la naturaleza del producto de reacción dependen no solo de la presencia de vanadio, sino también de la presencia de otros elementos y de las características estructurales del catalizador (Armas, 2004).

#### 4.5 Catalizadores comerciales vs nanocatalizadores

En la tabla 7 se muestra las ventajas y desventajas de utilizar catalizadores convencionales frente a nanocatalizadores, siendo este último una alternativa relevante en la industria química, como se observa en la tabla 8 donde se obtiene rendimientos significativos para los procesos de desulfuración, craqueo catalítico y ODH.

**Tabla 7**

*Estudio comparativo de los diferentes tipos de catalizadores.*

Catalizadores	Ventajas	Desventajas
<b>Heterogéneos</b>	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.
<b>Nanocatalizadores</b>	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.	
	Economía de átomos.	
	Amplia gama de aplicaciones.	
	Adsorbente.	
	Gama de productos químicos posibles.	
	Reducción del calentamiento global.	
Reactivos más seguros.		
Eficiencia energética.		
Mínimo residuos químicos.		

*Nota.* Tomado de *Nano Catalysts: A Newfangled Gem in the Catalytic World y Materials Science for Energy Technologies Production of biodiesel from microalgae via nanocatalyzed transesterification process: A review* (p.222), por (Chaudhary & Singh, 2017) y (Akubude et al., 2019).

A continuación, en la tabla 8, se muestra el rendimiento de nanocatalizadores presentados en las tablas 3,4 y 5 frente a catalizadores comerciales. En el proceso de

desulfuración se observa que los nanocatalizadores que exhiben mayor conversión de azufre es el M-QDs con el 100 %, esto se debe a sus características tales como su mayor área superficial, volumen y tamaño medio de los poros, mayor superficie BET que le proporciona más sitios activos para la reacción y espacio suficiente para una mejor dispersión de los metales activos, desarrollando así una red altamente porosa. En el proceso de craqueo catalítico se observa que en un rango de temperatura de 300-500 °C, los nanocatalizadores presentan mejor rendimiento como GNM-1 con 77,8 %. En el proceso ODH en un rango de temperatura de 500-700 °C se observa una diferencia significativa, donde los nanocatalizador presentan mayor rendimiento como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ce-MCM-41}$  con 62,3 % frente a los catalizadores comerciales lo que se establece que los nanocatalizadores pueden competir industrialmente para cada proceso mencionado.

Tabla 8

Comparación de nanocatalizadores vs catalizadores comerciales.

	Catalizadores industriales			Nanocatalizadores			
Desulfuración	<b>Catalizador</b>	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/TiO <sub>2</sub>	ACMoCo	MoCo/CNT	M-QDs
	<b>Concentración de Azufre ppm-S</b>	300-400	4000	300	500	1300	2500
	<b>Conversión de Azufre %</b>	98 %	67 %	60.5 %	98.8 %	73.5 %	100 %
	<b>Temperatura °C</b>	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	<b>Catalizador</b>	Zeolita US-Y	HZSM-5	Zeolita natural	Ni	GNM-1	FE/B-ZSM-5
	<b>Rendimiento %</b>	43 %	58 %	19,7 %	70 %	77,8 %	76,9 %
	<b>Temperatura °C</b>	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	<b>Catalizador</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo/TiO <sub>2</sub>	Cr/ZrO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ce-MCM-41	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MgO-ZrO <sub>2</sub>
	<b>Rendimiento %</b>	15,4 %	5,7 %	2,51 %	43,17 %	62 %	48 %
	<b>Temperatura °C</b>	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)

*Nota.* En esta tabla se compara los rendimientos de los catalizadores comerciales vs los nanocatalizadores en cada proceso de refinación de petróleo.

## Capítulo V

### 5. Conclusiones y recomendaciones

#### 5.1 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.
- 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 puntos cuánticos de MoS<sub>2</sub> sin soporte (M-QDs) sintetizado por sonoquímica que tiene un área BET de 82.35 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, volumen de poro de 0.120 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> y tamaño medio de poro de 5.79 nm, exhibiendo una eficiencia en el proceso de HDS del 100 %. Mientras, el método sol-gel junto con la impregnación en seco del nanocatalizador GNM-1 presenta un área BET de 231.5x10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>, volumen de poro

de  $0.119 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  y tamaño de poro igual a 5.7 nm teniendo una eficiencia catalítica del 77,8 % en el proceso de craqueo catalítico. Y finalmente en el proceso de deshidrogenación oxidativa el método de impregnación junto al método de precipitación el nanocatalizador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ce-MCM-41}$  presentó un área BET de  $870 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y tamaño de partícula de 15 nm que permitió obtener 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.

## 5.2 Recomendaciones

- Realizar una investigación más exhaustiva de los nanocatalizadores en el proceso de 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.

## Bibliografia

- Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. *Membrane Characterization*, 1(1), 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>
- AL-Hammadi, S. A., Al-Amer, A. M., & Saleh, T. A. (2018). Alumina-carbon nanofiber composite as a support for MoCo catalysts in hydrodesulfurization reactions. *Chemical Engineering Journal*, 345(1), 242–251. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.03.106>
- Alibouri, M., Ghoreishi, S. M., & Aghabozorg, H. R. (2009). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using CoMo/Al-HMS nanocatalyst synthesized by supercritical deposition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 49(2), 239–248. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2009.01.002>
- Alkhalidi, S., & Husein, M. M. (2013). Hydrocracking of Heavy Oil by Means of In Situ Prepared Ultradispersed Nickel Nanocatalyst. *Energy and Fuels*, 28(1), 643–649. <https://doi.org/10.1021/EF401751S>
- Armas, N. (2004). Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros [Universidad Politècnica de Catalunya]. In *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/94141?show=full>
- Arole, V. M., & Munde, S. V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *JAAST:Material Science (Special Issue)*, 1(2), 89–93. [https://www.milliyaresearchportal.org/sites/default/files/25.Abst\\_29.pdf](https://www.milliyaresearchportal.org/sites/default/files/25.Abst_29.pdf)
- Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2013). Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity. *Industrial*

*and Engineering Chemistry Research*, 52(31), 10637–10645.

<https://doi.org/10.1021/IE4014869>

Asghari, S., Haghighi, M., & Taghavinezhad, P. (2019). Plasma-enhanced dispersion of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over ceria-doped MCM-41 nanostructured catalyst used in CO<sub>2</sub> oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279(1), 165–177.

<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.12.025>

Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel*, 82(6), 607–631.

[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1)

Bauer, F., & Karge, H. G. (2006). Characterization of Coke on Zeolites. *Molecular Sieves - Science and Technology*, 5(1), 249–364. [https://doi.org/10.1007/3829\\_005](https://doi.org/10.1007/3829_005)

Bhagyaraj, S. M., Oluwafemi, S. O., Kalarikkal, N., & Thomas, S. (2018). *Synthesis of Inorganic Nanomaterials : Advances and Key Technologies*. Elsevier Ltd.

[https://books.google.com/books/about/Synthesis\\_of\\_Inorganic\\_Nanomaterials.html?hl=es&id=tH1gDwAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Synthesis_of_Inorganic_Nanomaterials.html?hl=es&id=tH1gDwAAQBAJ)

Biol, F. (2018). The future of petrochemicals-Towards more sustainable plastics and fertilisers. *The Future of Petrochemicals*, 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/9789264307414-en>

Biswas, A., Bayer, I. S., Biris, A. S., Wang, T., Dervishi, E., & Faupel, F. (2012). Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170(1–2), 2–27.

<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2011.11.001>

- Blasco, T., & López Nieto, J. M. (1997). Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *157*(1–2), 117–142. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00029-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00029-X)
- Briones, C., Casero, E., Martín, J., & Serena, P. (2013). Nanociencia y nanotecnología-Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. In *Fundación española para la ciencia y la tecnología* (Issue 2). <https://www.nanogune.eu/sites/default/files/1797493800.pdf>
- Cavani, F., & Trifirò, F. (1995). The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catalysis Today*, *24*(3), 307–313. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00051-G](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00051-G)
- Chng, L. L., Erathodiyil, N., & Ying, J. Y. (2013). Nanostructured catalysts for organic transformations. *Accounts of Chemical Research*, *46*(8), 1825–1837. <https://doi.org/10.1021/ar300197s>
- Clark, P. D., Dowling, N. I., Long, X., & Li, Y. (2006). Oxidative dehydrogenation of propane to propene in the presence of H<sub>2</sub>S at short contact times. *Journal of Sulfur Chemistry*, *25*(6), 381–387. <https://doi.org/10.1080/17415990412331327909>
- Declerck-Grimee, R. I., Canesson, P., Friedman, R. M., & Fripiat, J. J. (1978). Influence of reducing and sulfiding treatments on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. An X-ray photoelectron spectroscopy study. *Undefined*, *82*(8), 885–888. <https://doi.org/10.1021/J100497A008>
- Del Rio, O. (2011). El proceso de investigación: etapas y planificación de la investigación. In *La investigación en comunicación. Métodos y técnicas en la era digital* (1st ed., pp. 67–93). Ed. Gedisa. <https://doi.org/10.13140/2.1.2570.0166>
- Destro, P. (2019). *Colloidal Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis*. *1*(1), 1–89.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-03550-1>

- Duchet, J. C., van Oers, E. M., de Beer, V. H. J., & Prins, R. (1983). Carbon-supported sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, *80*(2), 386–402. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90263-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90263-4)
- El-Sheikh, M. A., Hadibarata, T., Yuniarto, A., Sathishkumar, P., Abdel-Salam, E. M., & Alatar, A. (2021). Role of nanocatalyst in the treatment of organochlorine compounds - A review. *Chemosphere*, *268*(1), 128873. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128873>
- Etim, U. J., Bai, P., & Yan, Z. (2018). Nanotechnology Applications in Petroleum Refining. *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, *1*(1), 37–65. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-60630-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-60630-9_2)
- Fierascu, R. C., Ortan, A., Avramescu, S. M., & Fierascu, I. (2019). Phyto-nanocatalysts: Green synthesis characterization, and applications. *Molecules*, *24*(19). <https://doi.org/10.3390/molecules24193418>
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). Petroleum refining : technology and economics. In *Nenryo Kyokaiishi* (5th ed., Vol. 67, Issue 11). CRC Press. [https://doi.org/10.3775/jie.67.11\\_972](https://doi.org/10.3775/jie.67.11_972)
- Ghashghaee, M., & Shirvani, S. (2019). Catalytic transformation of ethylene to propylene and butene over an acidic Ca-incorporated composite nanocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, *569*(1), 20–27. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2018.10.017>
- 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*(1), 281–293.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.010>

Goodman, B. A., & Hall, P. L. (1994). Electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, 173–225.

[https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3_5)

Henning, S., & Adhikari, R. (2017). Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-ray Microanalysis. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, 1(3), 1–30.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00001-8>

Heracleous, E., Machli, M., Lemonidou, A. A., & Vasalos, I. A. (2005). Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 232(1–2), 29–39.

<https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2005.01.027>

Hernández, R., Fernández, C., & Baptista, M. (2014). *Metodología de la investigación* (6th ed.). McGRAW-HILL. <https://www.uca.ac.cr/wp-content/uploads/2017/10/Investigacion.pdf>

Hodoroaba, V. D. (2019). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, 397–417.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3>

Hurst, N. W., Gentry, S. J., & Jones, A. (1982). Temperature Programmed Reduction. *Catalysis Reviews*, 24(2), 233–309. <https://doi.org/10.1080/03602458208079654>

Hwang, E.-Y., Kim, J.-R., Choi, J.-K., Woo, H.-C., & Park, D.-W. (2002). Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *Elsevier Science*, 62, 351–364. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00134-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00134-6)

Kazemeini, M., Nikkhah, M., Fattahi, M., & Vafajoo, L. (2016). Physicochemical Properties and

Catalytic Performances of Nanostructured  $V_2O_5$  over  $TiO_2$  and  $\gamma-Al_2O_3$  for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30(1), 9–18. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2049>

Kumar, S., Wani, M. Y., & Koh, J. (2018). Synthesis of Nanomaterials Involving Microemulsion and Micellar Medium. *Nanotechnology in the Life Sciences*, 1(1), 273–290. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-99570-0\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-99570-0_12)

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(1), 17–25. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.08.005>

Lemonidou, A. A., Nalbandian, L., & Vasalos, I. A. (2000). Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts: Effect of support and alkali promoter. *Catalysis Today*, 61(1–4), 333–341. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00393-X)

Lonkar, S. P., Pillai, V. V., & Alhassan, S. M. (2018). Three-Dimensional NiS-MoS<sub>2</sub>/Graphene Heterostructured Nanohybrids as High-Performance Hydrodesulfurization Catalysts. *ACS Applied Nano Materials*, 1(7), 3114–3123. [https://doi.org/10.1021/ACSANM.8B00287/SUPPL\\_FILE/AN8B00287\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSANM.8B00287/SUPPL_FILE/AN8B00287_SI_001.PDF)

Mahmoudabadi, Z. S., Rashidi, A., & Tavasoli, A. (2020). Synthesis of MoS<sub>2</sub> 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>

Matar, S., & Hatch, L. F. (2001). *Chemistry of petrochemical processes* (2nd ed.).

- Mehrabadi, B. A. T., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., & Regalbuto, J. R. (2017). A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. *Advances in Catalysis*, *61*, 1–35.  
<https://doi.org/10.1016/BS.ACAT.2017.10.001>
- Mohammadi, N., Pourkhalil, M., Rashidi, A., & ZareNezhad, B. (2014). Synthesis, characterization and operation of a functionalized multi-walled CNT supported MnOx 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>
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., & Sajjadi, M. (2019). An Introduction to Nanotechnology. In *An Introduction to Green Nanotechnology* (1st ed., Vol. 28). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>
- Olveira, S., Forster, S. P., & Seeger, S. (2014). Nanocatalysis: Academic discipline and industrial realities. *Journal of Nanotechnology*, *14*(1). <https://doi.org/10.1155/2014/324089>
- 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>
- Peña, L., Valencia, D., & Klimova, T. (2014). CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, *147*, 879–887. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2013.10.019>
- Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, *41*(1–3), 129–137.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00043-1)
- Polshettiwar, V., & Asefa, T. (2013). *Nanocatalysis Synthesis and Applications*. John Wiley &

Sons.

Qiao, A., Kalevaru, V. N., Radnik, J., Düvel, A., Heitjans, P., Kumar, A. S. H., Prasad, P. S. S.,

Lingaiah, N., & Martin, A. (2014). Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over  $V_2O_5/Al_2O_3$  Catalysts: Effect of Source of Alumina on the Catalytic Performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(49), 18711–18721.

<https://doi.org/10.1021/IE5008344>

Qu, W., Zhou, Q., Wang, Y. Z., Zhang, J., Lan, W. W., Wu, Y. H., Yang, J. W., & Wang, D. Z. (2006).

Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Degradation and Stability*, 91(10), 2389–2395.

<https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.03.014>

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>

Rahmani, F., Haghghi, M., & Amini, M. (2015). The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in  $CO_2$ -oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 142–155.

<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2015.06.018>

Rakic, V., & Damjanovic, L. D. (2013). Temperature-Programmed Desorption ( TPD ) Methods. In

A. Auroux (Ed.), *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (Vol. 154, pp. 131–174).

Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5>

Ramsden, J. (2011). *Nanotechnology : An Introduction*. Elsevier.

Ranjan, A. (2015). *Synthesis and Characterization of Bismuth Sodium Titanate: A Lead-free*

*Ferroelectric Material*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16404.60807>

Regalbuto, J. (2007). Catalyst Preparation: Science and Engineering. In *AIChE Journal* (Vol. 55). Taylor & Francis.

Rodrigues, T. S., Da Silva, A. G. M., & Camargo, P. H. C. (2019). Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: controlled synthesis for the optimization and understanding of activities. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(11), 5857–5874. <https://doi.org/10.1039/C9TA00074G>

Saleh, T. A. (2016). Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering. *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, 1(1), 378–389. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9545-0>

Saleh, T. A., AL-Hammadi, S. A., Abdullahi, I. M., & Mustaqeem, M. (2018). Synthesis of molybdenum cobalt nanocatalysts supported on carbon for hydrodesulfurization of liquid fuels. *Journal of Molecular Liquids*, 272(1), 715–721. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.09.118>

Sánchez, J., Guerrero, H., Martín, S., Tamayo, R., Cosme, M. L., Serrano, P., & Mazadiego, R. (2006). *Nanotecnología en España*. <http://www.madrimasd.or/>

Satterfield, C. N. (1991). Heterogeneous Catalysis in industrial practice. In *Krieger publishing company* (2nd ed.). McGRAW-HILL/INT.

Scott, S. L., Crudden, C. M., & Jones, C. W. (2005). *Nanostructured catalysts* (1st ed.). KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS.

Semnani, D. (2017). Geometrical characterization of electrospun nanofibers. *Electrospun Nanofibers*, 1(2), 151–180. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00007-6>

- Shackley, S. M. (2018). X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF). *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, 1–5. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.SASEAS0620>
- Singh, R., Arora, S., Kunzru, D., & Sivakumar, S. (2020). Ultrasmall Ni-Promoted WS<sub>2</sub> Nanocatalyst with Enhanced Number of Edge Atoms for Hydrodesulfurization. *Energy and Fuels*, 34(1), 749–757. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03305>
- Speight, J. G. (2001). Handbook of Petroleum Analysis. In *Wiley-Interscience*.
- Sullivan, D., Metro, S., & Pujadó, P. R. (2015). *Handbook of Petroleum Processing* (S. A. Treese, P. R. Pujado, & D. S. J. Jones (eds.); 2nd ed.). Springer Science. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_7)
- Taghavinezhad, P., Haghighi, M., & Alizadeh, R. (2017). CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over highly dispersed vanadium oxide on MgO-promoted sulfated-zirconia nanocatalyst: Effect of sulfation on catalytic properties and performance. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2017 34:5, 34(5), 1346–1357. <https://doi.org/10.1007/S11814-017-0026-0>
- Taghavinezhad, P., Haghighi, M., & Alizadeh, R. (2018). Sonosynthesis of VO<sub>x</sub>/MCM-41 nanocatalyst enhanced by various metal oxides (Mg, Al, Zr) for CO<sub>2</sub>-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261(1), 63–78. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.10.057>
- Talati, A., Haghighi, M., & Rahmani, F. (2016a). Impregnation vs. coprecipitation dispersion of Cr over TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> used as active and stable nanocatalysts in oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide. *RSC Advances*, 6(50), 44195–44204. <https://doi.org/10.1039/C6RA05049B>

- Talati, A., Haghghi, M., & Rahmani, F. (2016b). Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide over Cr/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: Effect of active phase and support composition on catalytic properties and performance. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1195–1206. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2016.04.003>
- Tatarchuk, T., Peter, A., Al-Najar, B., Vijaya, J., & Bououdina, M. (2018). Photocatalysis: Activity of Nanomaterials. *Nanotechnology in Environmental Science*, 2(1), 209–292. <https://doi.org/10.1002/9783527808854.CH8>
- Wijngaarden, R. J., Kronberg, A., & Westerterp, K. R. (1998). *Industrial Catalysis- Optimizing Catalysts and Processes*. WILEY-VCH.
- Yi, Y., Zhang, B., Jin, X., Wang, L., Williams, C. T., Xiong, G., Su, D., & Liang, C. (2011). Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 120–127. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2011.09.024>
- Zhao, Z., Qiao, W., Wang, G., Li, Z., & Cheng, L. (2006). Alkylation of  $\alpha$ -methylnaphthalene with long-chain olefins catalyzed by rare earth lanthanum modified HY zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250(1–2), 50–56. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2006.01.044>
- Zhou, W., Liu, M., Zhou, Y., Wei, Q., Zhang, Q., Ding, S., Zhang, Y., Yu, T., & You, Q. (2017). 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization on Nickel-Modified USY-Supported NiMoS Catalysts: Effects of Modification Method. *Energy and Fuels*, 31(7), 7445–7455. [https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B01113/SUPPL\\_FILE/EF7B01113\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B01113/SUPPL_FILE/EF7B01113_SI_001.PDF)

**Anexos**