

**ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES USADOS EN LA
UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE FONDO DE VACÍO DESASFALTADO
DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA (UNIBON)**

LISETH JOHANA DUARTE CORREA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES USADOS EN LA
UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE FONDO DE VACÍO DESASFALTADO
DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA (UNIBON)**

LISETH JOHANA DUARTE CORREA

**Trabajo de grado para optar el título de
Magíster en Ingeniería Química**

Director

Prof. VICTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO

Codirectora

MSc. LAURA LILIANA GARZÓN FUENTES

Instituto Colombiano del Petróleo (ICP-Ecopetrol)

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

Dedicatoria

A Dios todopoderoso.

A mis abuelitos que han descansado en la paz del Señor.

A mis padres y hermanos.

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación se desarrolló gracias al convenio No. 5219040 establecido entre el Instituto Colombiano del Petróleo – ECOPETROL S.A. y la Universidad Industrial de Santander.

A los profesores Sonia Giraldo y Víctor Baldovino por sus enseñanzas y aportes.

A los Ingenieros Laura Garzón y Carlos Martínez por su valiosa colaboración en el desarrollo de la tesis.

Al laboratorio de Ciencia de Superficies (Surflab), al laboratorio de microscopía, al laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), y al Grupo de Investigaciones en Polímeros (GIP).

Al laboratorio Surface Characterization (SUCH) de la Université catholique de Louvain, Bélgica y en especial a los profesores Pierre Eloy y Eric Gaigneaux.

Al personal de SPECS por su soporte.

A todos mis amigos y compañeros del Centro de Investigaciones en Catálisis por hacer divertido cada momento de trabajo en el laboratorio.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS POR XPS PARA EL ESTUDIO DE CATALIZADORES GASTADOS DE HDT	22
1.1 INTRODUCCIÓN	22
1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
1.2.1 Preparación de muestras	26
1.2.2 Espectrofotómetros utilizados y condiciones de análisis	28
1.2.3 Tratamiento de espectros	30
1.2.4 Cuantificación elemental	31
1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
1.3.1 Compensación de carga	32
1.3.2 Identificación de elementos presentes en la superficie de catalizadores gastados	37
1.3.3 Tratamiento de las señales obtenidas por XPS	38
1.3.4 Cuantificación elemental	47
1.4 CONCLUSIONES	48
2 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES GASTADOS EN FUNCIÓN DE SU DISTRIBUCIÓN ESPACIAL	49
2.1 INTRODUCCIÓN	49
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
2.2.1 Técnica de muestreo de los catalizadores	49
2.2.2 Pretratamiento de las muestras	50
2.2.3 Análisis textural: área superficial, área de microporos y distribución de tamaño de poro	51
2.2.4 Determinación de carbono y metales dentro del pellet	53
2.2.5 Determinación del carbono total acumulado en los catalizadores	53

2.2.6	Determinación del contenido de Ni y V en los catalizadores	54
2.2.7	Cuantificación elemental superficial e identificación de especies	54
2.2.8	Identificación de especies carbonosas	55
2.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
2.3.1	Propiedades texturales de los catalizadores gastados	56
2.3.2	Análisis de la cantidad de carbono en los catalizadores gastados	64
2.3.3	Análisis de las especies de carbono de los catalizadores gastados.....	68
2.3.4	Análisis de la cantidad de metales (Ni y V) en los catalizadores gastados	74
2.4	CONCLUSIONES	78
3	CONCLUSIONES GENERALES	79
4	RECOMENDACIONES	80
	CITAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	BIBLIOGRAFÍA.....	90
	ANEXOS.....	98
	DIVULGACIÓN CIENTÍFICA.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones de HDM de porfirinas metálicas (a) y HDS de dibenzotiofeno (b)..	18
Figura 2. Representación de la carga superficial durante el análisis XPS en una muestra conductora (a) y muestra no conductora (b).....	24
Figura 3. Imagen de la preparación de muestras sobre (a) cinta aislante y vidrio; y (b) cinta de carbono usadas para en análisis en la plataforma XPS/ISS/UPS.....	27
Figura 4. Imagen (izquierda) y esquema (derecha) del porta-muestras usado para el análisis en el equipo SSI-X probe.	27
Figura 5. Esquema general de la plataforma XPS/ISS/UPS-ACenteno.....	28
Figura 6. Espectros de alta resolución de carbono C 1s al inicio (negro) y al final (verde) de los análisis obtenidos a diferentes condiciones de compensación de carga para las muestras preparadas sobre vidrio.....	34
Figura 7. Espectros de alta resolución de C1s inicial (negro) y final (verde) obtenidos a diferentes condiciones de Flood Gun para la muestra de catalizador gastado preparada sobre cinta de carbono.....	35
Figura 8. Espectros de alta resolución de C1s con su descomposición. Señales adquiridas con el equipo a) plataforma XPS/ISS/UPS empleando cinta de carbono y Flood Gun a 50 μ A y 2 eV; y b) equipo SSI-X probe. Calibración con base en Al 2p = 74,5 eV.....	36
Figura 9. Espectro XPS general para la muestra de catalizador gastado.	38
Figura 10. Región O 1s + V 2p y descomposición empleando una región con línea base Shirley. Muestra de catalizador gastado.	39
Figura 11. Región O1s + V2p y descomposición empleando dos regiones para modelar el background. Muestra de catalizador gastado.....	40
Figura 12. Espectro de alta resolución del Ni 2p con sus cuatro componentes para la muestra de catalizador gastado.....	41
Figura 13. Espectro de alta resolución de S 2p de la muestra de catalizador gastado.	43
Figura 14. Espectro de alta resolución de Mo 3d y S 2s con sus respectivos componentes para la muestra de catalizador gastado.	44

Figura 15. Espectro de alta resolución de Mo 3p para la muestra de catalizador gastado.	45
Figura 16. Espectros de alta resolución para las señales a) Al 2p, b) Ca 2p y c) Na 1s de la muestra de catalizador gastado.....	46
Figura 17. Diagrama general de la sección de reacción de la planta de hidrot ratamiento UNIBON. Cada color dentro de cada reactor corresponde a un catalizador NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ con diferentes propiedades.....	50
Figura 18. Micrografía 100X de la sección transversal del pellet del catalizador B3-90. Se indica el recorrido del mapeo de línea.....	53
Figura 19. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador A-180.	57
Figura 20. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador B3-0. Área superficial: 86,0 m ² /g.....	58
Figura 21. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador B3-0 gastado y calcinado. Área superficial: 173,8 m ² /g.....	59
Figura 22. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores B1-0, B3-0 y B5-0.....	60
Figura 23. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador D3-90.	61
Figura 24. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a) y porcentaje de área de microporos (b) en función de los catalizadores gastados del reactor 1. Lechos  A  B	62
Figura 25. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a) y porcentaje de área de microporos (b) en función de la coordenada angular θ , de los catalizadores gastados del lecho B.	63
Figura 26. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a) y porcentaje de área de microporos (b) en función de los catalizadores gastados del reactor 2. Lechos:  C  D  E	64
Figura 27. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a, c) y porcentaje de área de microporos (b, d) en función de la coordenada angular (θ) de los catalizadores gastados del lecho D y E.....	65

Figura 28. Perfiles SEM-EDX del contenido de carbono en los catalizadores B3-90 y E1-0.	66
Figura 29. Diagrama de contorno de la concentración de carbono total en los catalizadores del reactor 1 en función de la posición espacial.	67
Figura 30. Diagrama de contorno de la concentración de carbono total en los catalizadores del reactor 2 en función de la posición espacial.	68
Figura 31. Pérdida de peso (líneas sólidas) y sus derivadas respecto a la temperatura (líneas discontinuas) de los catalizadores B2-90, B3-0 y B4-180 del reactor 1 (a), y D2-0 y E2-0 del reactor 2 (b).....	69
Figura 32. Espectros Raman del coque depositado en los catalizadores B2-0, B3-0, B4-180 (reactor 1) y E2-0 (reactor 2).....	72
Figura 33. Descomposición del espectro Raman para el catalizador B3-0.	72
Figura 34. Perfiles SEM-EDX del contenido de carbono en los catalizadores B3-90 y E1-0.	75
Figura 35. Diagramas de contorno para el contenido de Ni y V en los catalizadores del reactor 1. Contenido en superficie (izquierda) y en bulk (derecha).	76
Figura 36. Diagramas de contorno para el contenido de Ni y V en los catalizadores del reactor 2. Contenido en superficie (izquierda) y en bulk (derecha).	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de análisis de los espectrofotómetros utilizados para las medidas XPS.	30
Tabla 2. Condiciones de compensación de carga empleada en las mediciones...33	33
Tabla 3. Comparación de posición y porcentaje de cada componente del C1s obtenido en la plataforma XPS/ISS/UPS y en el equipo SSI-X probe.....	37
Tabla 4. Parámetros de ajuste de los componentes en el espectro Ni 2p.....	42
Tabla 5. Parámetros de descomposición y áreas corregidas de las señales de molibdeno Mo 3p, Mo 3d y azufre S 2s, S 2p obtenidas de la muestra de catalizador gastado.	46
Tabla 6. Cuantificación elemental superficial del catalizador gastado empleando la plataforma XPS/ISS/UPS y el equipo SSI-X probe	47
Tabla 7. Cuantificación superficial relativa de los catalizadores B3(90°) y E1-0 analizados en pellet y polvo.	65
Tabla 8. Porcentajes de pérdidas de masa en cada zona determinadas por TGA.	70
Tabla 9. Parámetros de las bandas Raman del coque para los catalizadores B2-0, B3-0, B4-180 (reactor 1) y E2-0 (reactor 2).	73
Tabla 10. Cuantificación superficial relativa de los catalizadores B3-90° y E1-0 analizados en pellet y polvo.	74

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Factores de sensibilidad relativos usados para el análisis XPS	98
ANEXO B. Perfiles de temperatura y caída de presión de los reactores de la unidad UNIBON.....	99
ANEXO C. Esquema general del pretratamiento de las muestras de catalizador gastado.....	101
ANEXO D. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de los catalizadores gastados.....	102
ANEXO E. Propiedades texturales de los catalizadores analizados.....	108
ANEXO F. Cantidad de carbono total en los catalizadores gastados.....	110
ANEXO G. Termogramas de los catalizadores B1-180 y B5-90.....	111
ANEXO H. Diagramas de contorno del contenido de Ni y V en los catalizadores gastados del reactor 1.....	112
ANEXO I. Diagramas de contorno del contenido de Ni y V en los catalizadores gastados del reactor 2.....	113

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES USADOS EN LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE FONDO DE VACÍO DESASFALTADO DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA (UNIBON).*

AUTOR: LISETH JOHANA DUARTE CORREA**

PALABRAS CLAVE: DESACTIVACIÓN, CATALIZADORES GASTADOS, HIDROTRATAMIENTO, DEPOSICIÓN DE COQUE Y METALES.

DESCRIPCIÓN:

Se analizaron catalizadores NiMo/Al₂O₃ que fueron desactivados en los dos reactores de lecho fijo de la unidad de hidrotreatmento de fondo de vacío desasfaltado durante un ciclo de operación de ca. 187 días. Los catalizadores fueron muestreados de diferentes posiciones axiales y angulares con el fin de correlacionar el proceso de desactivación con su localización. Se analizaron las propiedades texturales y la composición elemental superficial y másicas de los catalizadores gastados. La naturaleza del coque se determinó mediante análisis termogravimétrico y espectroscopía Raman. Además, se estableció una metodología detallada para el análisis superficial de catalizadores gastados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los resultados permitieron conocer el proceso de desactivación en la unidad. El reactor 1 es desactivado por un taponamiento o acumulación de coque, níquel y vanadio en la mitad del reactor. Por su parte, en el reactor 2 se encontró que la cantidad de carbono aumenta y la de metales disminuyen hacia abajo en los lechos. Los depósitos de metales y coque en los catalizadores generan una disminución en el área superficial; y el coque puede promover la formación de microporos sobre la alúmina. Los resultados contribuyeron al estudio que debe realizar la industria para establecer y reformular esquemas catalíticos que serán empleados en ciclos operacionales posteriores.

* Trabajo de investigación de Maestría en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Victor Gabriel Baldovino Medrano. Codirectora: Laura Liliana Garzón Fuentes.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE DEACTIVATION OF CATALYSTS USED IN THE DE-ASPHALTED VACUUM BOTTOM HYDROTREATING UNIT OF THE BARRANCABERMEJA REFINERY (UNIBON).*

AUTHOR: LISETH JOHANA DUARTE CORREA**

KEY WORDS: DEACTIVATION, SPENT CATALYST, HYDROTREATING, COKE AND METAL DEPOSITION.

DESCRIPTION:

In this work, spent NiMo/Al₂O₃ catalysts were analyzed. Catalysts were used in two fixed bed reactors of the deasphalted vacuum bottoms hydrotreating. Catalysts were taken from the last stage of operation of a run of an industrial unit belonging to a Colombian refinery. Spent catalysts were sampled from different axial and azimuthal locations in the catalytic bed in order to correlate the deactivation process with its location. Textural properties and surface and mass elemental composition of the spent catalysts were analyzed. The nature of coke was determined by thermogravimetric analysis and Raman spectroscopy. The results allowed to know the process of deactivation in the unit. Reactor 1 is deactivated by a plugging or accumulation of coke, nickel and vanadium in the middle of the reactor. In reactor 2 was found that the amount of carbon increases and metals decreases from the top to the bottom of industrial hydrotreating unit. Metals and coke in the catalysts promote a decrease in the surface area; and coke could promote the formation of micropores on alumina surface. The results contributed to the study that the industry must carry out to establish and decide the catalytic systems that will be used in subsequent operational cycles.

* Degree Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Victor Gabriel Baldovino Medrano. Codirectora: Laura Liliana Garzón Fuentes.

INTRODUCCIÓN

El volumen de corrientes pesadas generadas durante el proceso de refinación de petróleo en Colombia ha ido incrementándose en los últimos años [1]. Una de estas corrientes es el fondo de vacío (FV) que contiene mezclas complejas de compuestos de alto peso molecular (resinas y asfaltenos) y alto contenido de azufre, nitrógeno y metales; en particular, níquel y vanadio. Para aprovechar este tipo de corrientes se ha hecho indispensable su transformación en corrientes livianas y libres de contaminantes. El procesamiento del FV puede llevarse a cabo realizando primero una extracción con solventes para obtener una corriente de fondo de vacío desasfaltado (FVD), también llamada DMO o aceite demetalizado; la cual es más fácil de procesar mediante el hidrotratamiento catalítico (HDT) y produce el FVD hidrogenado (FVDH) o aceite demetalizado hidrogenado, DMOH.

El HDT consiste en utilizar hidrógeno y catalizadores para reducir o eliminar heteroátomos de las moléculas de hidrocarburos y de esta forma preparar la carga para las unidades de craqueo catalítico. Sin embargo, el principal problema de las unidades de HDT es la pérdida de actividad del catalizador ocasionada por depósitos de níquel y vanadio, y por la formación de coque sobre su superficie [2, 3]. Una rápida velocidad de desactivación conlleva altos costos de operación asociados al reemplazo del catalizador cada vez que finaliza una corrida operacional [4]. Debido a esto, la desactivación catalítica ha sido tema de estudio desde hace varias décadas [5, 6] y sigue teniendo gran impacto en las investigaciones actuales [7].

Los principales estudios enfocados en la comprensión de la evolución de la desactivación de catalizadores de HDT se han realizado a escala laboratorio o escala piloto [6]. La situación en plantas industriales es más compleja debido a que la composición de las cargas es variable y depende en gran medida de las mezclas de crudos provista día a día. Además, los reactores son operados de manera menos

precisa porque no se controla la hidrodinámica en su interior y pueden presentarse puntos calientes o puntos fríos. Los catalizadores se van degradando mecánicamente durante la operación y se disminuye el tamaño de partícula, lo que puede aumentar la caída de presión en el reactor y hasta impedir el flujo de reactivos en ciertas zonas del lecho catalítico [8].

Catalizadores industriales y cambios durante el HDT

Para tener una mejor comprensión del fenómeno de desactivación sobre un catalizador industrial, y dada la amplia brecha que existe entre las investigaciones a nivel laboratorio e industrial, vale la pena describir brevemente cómo se conforma un catalizador industrial; específicamente un catalizador para HDT.

Los catalizadores para HDT se constituyen de una fase metálica soportados en un material rígido y resistente. El soporte consiste en un óxido poroso de alta área superficial (i.e. mayor de 200 m²/g) como la gama alúmina (γ -Al₂O₃) cuyo conformado le confiere diversas formas como cilindros, esferas, anillos, y hasta estructuras poli-lobuladas simétricas y asimétricas. Se ha encontrado que la forma tetra-lobular es la más apropiada para el HDT [9]. Una vez el soporte adquiere la rigidez y las estabilidades térmica y mecánica requeridas, se le agregan los precursores de óxidos de molibdeno y de níquel o de cobalto, según sea el caso, llegando así al catalizador industrial representado como NiMo o CoMo/ γ -Al₂O₃. La fase activa del catalizador se obtiene luego de un proceso de sulfuración que se realiza dentro del reactor donde cumplirá su función. Esta fase activa corresponde a nanopartículas de sulfuro de molibdeno (MoS₂) que son promovidas por el Ni y corresponden a la fase mixta NiMoS [10, 11].

Dentro del reactor industrial, estos catalizadores promueven reacciones de hidrodismetalización (HDM) que permite eliminar metales; hidrodeshidrosulfuración (HDS) que remueve los heteroátomos de azufre; hidrodeshidrogenación que elimina heteroátomos de nitrógeno; y reacciones de hidrocraqueo. De todas las anteriores,

las reacciones más importantes son las de HDM y HDS. La Figura 1 ilustra estas reacciones para la HDM de porfirinas metálicas (**P-M**) y la HDS de dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$); ambas consideradas moléculas representativas de los cortes pesados de refinería.

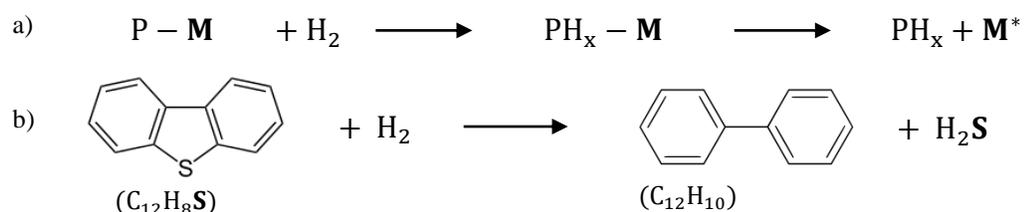


Figura 1. Reacciones de HDM de porfirinas metálicas (a) y HDS de dibenzotiofeno (b).

Con base en varios estudios realizados en torno a la desactivación de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ de HDT, se ha concluido que ésta ocurre en tres etapas principales en función del tiempo de operación [2, 3, 12]. En la primera etapa predomina la formación rápida de depósitos de coque como producto de reacciones de poli condensación y, en menor proporción, los metales se acumulan en forma de sulfuros [13, 14]. En la segunda, ambos depósitos crecen de forma lenta y gradual y puede ocurrir la destrucción de la fase mixta NiMoS [15, 16]. Lo anterior, ya sea por el V que inhibe el efecto promotor del Ni en la estructura MoS₂, o por la segregación del Ni que originalmente conforma la fase activa [17, 18]. Además, se ha encontrado que los precursores de coque llenan los espacios entre los bordes de la estructura de MoS₂ [19].

En la tercera etapa, la velocidad de acumulación de coque crece, éste se organiza y puede encerrar el Ni que fue segregado de la fase activa [20]. Al final, el catalizador es desactivado completamente por envenenamiento de metales (Ni y V) y por ensuciamiento con coque. Como consecuencia de lo anterior, se produce un bloqueo casi completo de los poros del catalizador [21–23].

Las características de los depósitos de metales y coque que desactivan el catalizador dependen de la composición de la carga, el tipo de reactor, condiciones del proceso y de las propiedades fisicoquímicas y texturales de los catalizadores empleados [24–27]. Por lo tanto, el proceso de desactivación de los catalizadores es único para cada reactor industrial y el análisis de estos catalizadores gastados puede ayudar al entendimiento y mejora de la unidad [28].

Un factor importante en la desactivación de catalizadores a escala industrial es la ubicación del catalizador dentro del reactor. Hay pocos reportes que estudien los perfiles de concentración de los depósitos de coque y metales formados en el catalizador, a lo largo del lecho catalítico o en función de la ubicación del catalizador dentro del lecho [29–31]. Al-Dalama et al. [29] estudiaron el perfil de deposición de metales y coque en cuatro reactores industriales de lecho fijo, durante el HDT de residuo atmosférico. Encontraron que los depósitos de metal son mayores en el primer reactor (entrada de la carga) y disminuyen hacia el último. Por el contrario, el contenido de coque fue mayor en el último reactor, al igual que la pérdida de área superficial y volumen de poro. Torres-Mancera *et al.* [30, 31] reportaron perfiles similares a los anteriores al cabo de 45 días de HDT de residuo en un solo reactor a escala piloto. Los autores analizaron muestras de catalizador tomadas de diferentes alturas dentro del lecho. Además, observaron que la proporción entre el coque aromático y el alifático se mantuvo constante a lo largo del lecho.

Unidad de hidrotreatment UNIBON

La planta UNIBON juega un papel muy importante en la refinería de Barrancabermeja puesto que es la encargada de hidrotreatar corrientes de fondo de vacío desasfaltado (FVD) o DMO que contiene aprox. 30 ppm de Ni y V, y 1,3 %p/p de azufre y transformarla en 22.000 barriles/día de FVD hidrogenado (FVDH) o DMOH con 3,5 ppm de metales y 0,3 %p/p de azufre [32]. Para lograrlo, la unidad está compuesta por dos reactores de lecho fijo de 11 pulgadas de diámetro y 26,5 pulgadas de altura para el primero, y 22,5 pulgadas el segundo reactor. Cada uno

de los reactores se compone por un difusor que sirve de filtro para partículas sólidas que puedan llegar con el alimento, un plato distribuidor y el lecho principal donde se llevan a cabo las reacciones de interés. Debido a que estas reacciones son de carácter exotérmico, existe el riesgo de un aumento de temperatura, por lo que ésta se monitorea a través de indicadores que son ubicados a lo largo del lecho.

La zona de reacción de cada reactor está conformada por varios lechos que contienen catalizadores en pellets de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con propiedades texturales y cantidades de metales activos diferentes. La configuración de los lechos en cada reactor se ajusta a las necesidades de las corrientes que se van a procesar y son asignadas por los ingenieros de diseño de procesos al iniciar cada nueva corrida operacional con base en la experiencia. De forma general, el objetivo de la primera sección del lecho es limpiar y purificar la corriente, es decir, eliminar metales indeseados (HDM), asfaltenos y moléculas precursoras de coque de tal forma que la corriente se pueda someter a reacciones de HDS, las cuales requieren mayor pureza en las corrientes para prevenir un envenenamiento rápido del catalizador. Lo anterior se traduce en una hidropurificación secuencial por medio de reacciones de HDM e HDS, generalmente llevadas a cabo en el primer y segundo reactor respectivamente.

Estudios anteriores realizados en los reactores de UNIBON han reportado diferentes perfiles de concentración de metales y coque dentro del pellet en función de las propiedades del catalizador fresco [32, 33]. Sin embargo, no se ha estudiado la cuantificación de cada uno de estos depósitos en función de la localización donde fueron desactivados. Además, existe poco soporte bibliográfico de estudios en unidades industriales con cargas desasfaltadas y aún hace falta analizar el efecto de la distribución espacial sobre la porosidad y composición másica de los metales y el coque.

En este sentido, el propósito del presente trabajo fue realizar un análisis de los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ que fueron desactivados en una corrida de la unidad industrial UNIBON, en la que se hidrotrató una corriente de FVD durante ca. 187 días. El estudio no incluye el análisis ni reporte de las propiedades de los catalizadores frescos usados durante el ciclo de operación mencionado, debido a aspectos de confidencialidad con el proveedor del mismo. Como parte fundamental del estudio, se empleó la técnica de análisis superficial por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X que es nueva en la Universidad Industrial de Santander, razón por la cual se dedicó el primer capítulo para describir en detalle la metodología empleada con el objetivo que pueda ser implementada en estudios posteriores que involucren mediciones de muestras similares. En el segundo capítulo se presentan las características texturales de los catalizadores gastados y los depósitos de metales y coque formados en el catalizador, así como su relación con la localización de los mismos catalizadores dentro del reactor donde fueron desactivados. Finalmente se presentan las conclusiones generales y recomendaciones que surgen con el desarrollo del trabajo.

1 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS POR XPS PARA EL ESTUDIO DE CATALIZADORES GASTADOS DE HDT

1.1 INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas más sensibles a la superficie y de gran importancia en catálisis es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En ella, la muestra es incidida por fotones de rayos X de energía $h\nu$ y los electrones de elementos presentes en la muestra con energía de enlace, B.E, abandonan la superficie y llegan a un detector con una energía cinética, KE , determinada por el orbital atómico del que provienen y por el ambiente químico que rodea al átomo de origen. La energía cinética también depende de un parámetro denominado función trabajo del equipo (Φ_{xps}), que es propia de cada espectrómetro, como muestra la ecuación 1. El camino medio libre de los electrones en los sólidos es muy pequeño, lo cual hace que esta técnica sea sensible a la superficie para el análisis químico.

$$KE = h\nu - B.E - \Phi_{xps} \quad \text{Ecuación 1}$$

Las señales derivadas de la emisión de los electrones de la muestra constituyen un espectro XPS. El espectro obtenido es una gráfica de intensidad; i.e. número de electrones detectados, en función de la energía cinética de los electrones. La escala de KE es, por costumbre, transformada en una escala de energía de enlace para la identificación de los elementos y estados de oxidación. Con esta técnica es posible estudiar los elementos de la tabla periódica con número atómico desde el litio hasta el uranio [34]. Cada elemento tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es una suma aproximada de los constituyentes individuales. Debido a lo anterior, los espectros XPS llamados espectros generales y de alta resolución pueden ser usados para obtener datos cuantitativos a partir del área de los picos, así como para identificar los estados químicos a partir de la posición del pico o energía de enlace, separaciones y ciertas características espectrales [35].

La correcta identificación de los estados o especies químicas se obtiene gracias a un cuidadoso tratamiento matemático de los espectros de alta resolución: descomposición de picos y selección adecuada de líneas base y restricciones; y a la comparación de los espectros obtenidos con bases de datos existentes [36, 37]. Para realizar comparaciones adecuadas, es necesario realizar una calibración en todos los espectros debido a posibles corrimientos que pueden ocurrir en la medición. Este procedimiento consiste en un ajuste de la escala de energía de enlace con base en un pico de referencia seleccionado de forma adecuada. Generalmente, se emplea como referencia el pico C 1s del carbono adventicio de contaminación presente en toda muestra inorgánica que se analiza en el espectrofotómetro [38, 39]. Sin embargo, el uso del C 1s como referencia ha presentado algunos inconvenientes y no ha sido confiable en ciertos estudios [40–42]; además, cuando se analizan materiales catalíticos gastados o coquizados es común utilizar el aluminio Al 2p para la calibración de la escala de energía. [43–45]. El set de espectros en una medición XPS corresponde al espectro general seguido por la secuencia de las regiones correspondientes a los espectros de alta resolución de cada uno de los elementos presentes en la muestra que fueron identificados en el espectro general.

Durante el tratamiento de datos en XPS se deben cumplir ciertas restricciones con base en fenómenos físicos que ocurren durante la excitación de la muestra y emisión de fotoelectrones. Cuando se analizan niveles p, d, f, es necesario emplear dos componentes (un doblete) por cada estado de oxidación. Según el orbital atómico analizado, se debe cumplir la restricción de acoplamiento spin-orbital en los espectros: (i) en orbitales **p** ($l=1$), la relación de área $p_{1/2}:p_{3/2}$ debe ser 1:2, y (ii) en orbitales **d** ($l=2$), la relación de área $d_{3/2}:d_{5/2}$ es igual a 2:3. Además, en el análisis de orbitales s, se identifica cada estado de oxidación de acuerdo a cada componente asignado en el espectro; se acostumbra a emplear el ancho a la altura media del pico (FWHM) igual para todos los componentes presentes.

Uno de los principales inconvenientes a la hora de realizar mediciones XPS es la generación de efectos de carga diferencial debido a la deficiencia de electrones en la superficie cuando se analizan muestras no conductoras o semi-conductoras [35, 46]. La Figura 2 representa la carga superficial que se genera durante el análisis XPS de muestras semi-conductoras o no conductoras. Este efecto se ve reflejado en las deformaciones de los picos, las cuales, si no se detectan y se corrigen, pueden ser atribuidas a especies químicas artificiales y, por tanto, sin sentido físico. El monitoreo de la señal C 1s, adquirido al principio y final del set de espectros, puede ayudar a conocer si se está presentando efectos de carga diferencial en la muestra. La ventaja de esta señal es que está presente en todas las muestras ya que se trata de un carbono de contaminación o adventicio y su intensidad y forma se deben conservar durante todo el tiempo de adquisición.

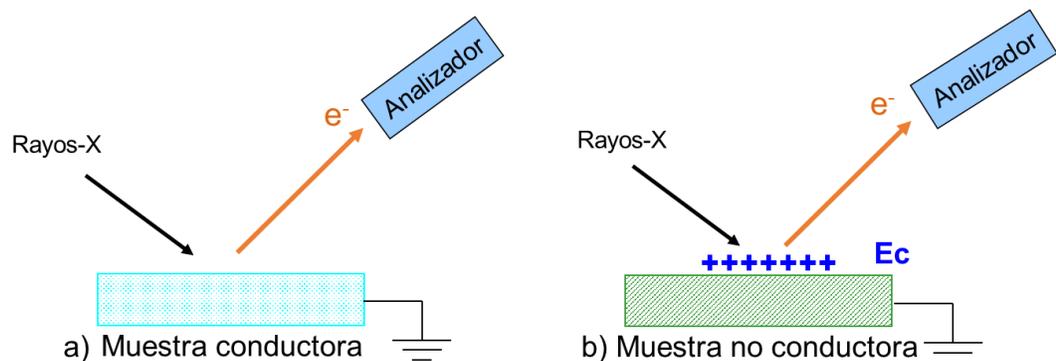


Figura 2. Representación de la carga superficial durante el análisis XPS en una muestra conductora (a) y muestra no conductora (b).

Algunos de los métodos para neutralizar la carga de la superficie que se describen en la norma técnica ASTM Designation E1523 – 15 [47] consisten en usar iones de baja energía, una lámpara de inundación UV o emplear una pistola de inundación de electrones de baja de energía (FG, por su nombre en inglés: Flood-Gun). Este último método es el más empleado y ha sido usado satisfactoriamente [48, 49]. Además, se han desarrollado otros métodos de estabilización que involucran el uso de una malla metálica ubicada sobre la muestra que se va a analizar [50]. Tanto la

preparación de la muestra como las condiciones de FG requeridas para el análisis dependen específicamente del tipo de material a analizar. Por lo tanto, se hace necesario ensayar distintas formas de preparación y condiciones de compensación de carga, con el fin de encontrar cuál es la mejor combinación para las muestras a analizar; en este caso específico, los catalizadores gastados de hidrotratamiento.

Por otra parte, a pesar de la importancia de la técnica y la información valiosa que proporciona, se han realizado pocos esfuerzos sistemáticos para dar a conocer metodologías detalladas que describan el tratamiento de las señales, en especial cuando se trata de picos de elementos que se solapan como ocurre con el Mo 3d y el S 2s. Por lo tanto, la versatilidad en las formas de realizar el tratamiento de datos deja a juicio de cada investigador el análisis de los estados de oxidación presentes en una muestra.

Debido a lo anterior, y a la novedad del XPS en la Universidad Industrial de Santander, se ha decidido dedicar este capítulo a la descripción de una metodología de análisis por XPS que comprende: (1) el estudio de las condiciones de compensación de carga y preparación de la muestra que proporcione espectros libres de carga diferencial y (2) descripción del tratamiento de espectros y análisis de resultados con el fin de sistematizar una metodología de análisis por XPS de catalizadores gastados de refinería y muestras similares. La importancia de este trabajo se fundamenta en que la metodología desarrollada puede ser implementada en estudios posteriores que involucren mediciones XPS de muestras similares.

1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la metodología de análisis por XPS se empleó una muestra de catalizador gastado seleccionada al azar, que pertenece al lecho principal del primer reactor y se denominará catalizador gastado a lo largo de este capítulo.

En esta sección se detallan los métodos de preparación del catalizador gastado, las condiciones de medición XPS utilizadas y los parámetros tenidos en cuenta para el tratamiento de los espectros de alta resolución con el fin de llegar a una cuantificación e identificación de especies químicas adecuada. Para las mediciones XPS, se utilizó la plataforma XPS/ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS GmbH (Alemania) y ubicada en el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab-UIS). Los resultados fueron comparados, con el fin de verificar su confiabilidad, con señales obtenidas con un espectrofotómetro *SSI-X-probe* (SSX-100/206) perteneciente al laboratorio Surface Characterization (SUCH) de la Université catholique de Louvain, Bélgica.

1.2.1 Preparación de muestras. El catalizador gastado empleado para los análisis XPS de esta sección proviene del lecho principal del reactor 1 de la unidad UNIBON de la refinería Barrancabermeja. La muestra en pellet fue sometida a un proceso de extracción *Soxhlet* con tolueno (JT Baker, 99,5%), cuya descripción se detalla en la sección 2.2.2, página 50. Los pellets del catalizador fueron macerados hasta un tamaño de partícula menor a 180 μm . Se usaron muestras representativas del mismo catalizador en polvo para las diferentes preparaciones y análisis en los dos equipos XPS empleados.

1.2.1.1 Preparación de muestras en la plataforma XPS/ISS/UPS. Se realizaron preparaciones diferentes de la muestra para evaluar la mejor forma de estabilizar la carga en la superficie de la muestra durante las mediciones XPS en la plataforma. El catalizador gastado en polvo se preparó sobre portamuestra metálico de acero inoxidable provisto por SPECS mediante las dos formas mostradas en la Figura 3. En la primera, se fijó una placa de 9 x 9 mm de vidrio pyrex sobre el portamuestras usando cinta adhesiva aislante doble faz (Scotch®); sobre esa placa de vidrio se adhirió una parte de la muestra macerada esparciéndola con una espátula (a). En la segunda, se incorporó la muestra directamente sobre cinta de

carbono doble faz (Nisshin EM Co., Ltd.) y sobre el portamuestras (b). Enseguida, las muestras fueron introducidas en la plataforma para su posterior análisis.

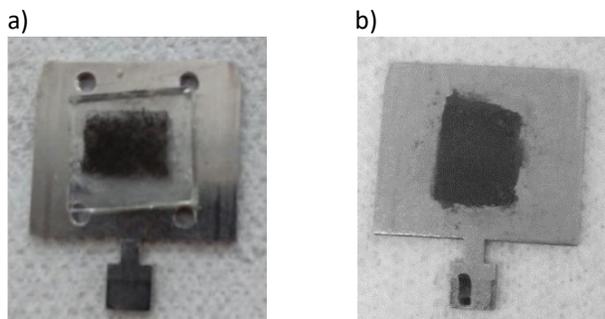


Figura 3. Imagen de la preparación de muestras sobre (a) cinta aislante y vidrio; y (b) cinta de carbono usadas para en análisis en la plataforma XPS/ISS/UPS.

1.2.1.2 Preparación de muestras en el equipo SSI-X probe UCLouvain. La muestra en polvo del catalizador gastado fue prensada en un pequeño molde hueco de acero inoxidable montado sobre un soporte cerámico, como se muestra en la Figura 4. Con el soporte cerámico se aisló totalmente la muestra de la conexión eléctrica del espectrofotómetro. Sobre el soporte, a 3 mm por encima de las muestras, se ubicó una malla metálica de níquel para homogeneizar la carga eléctrica generada por el dispositivo de compensación de carga que se describe en

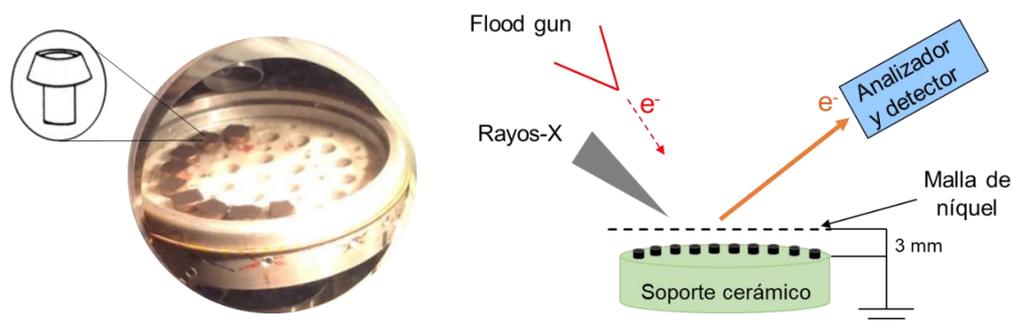


Figura 4. Imagen (izquierda) y esquema (derecha) del porta-muestras usado para el análisis en el equipo SSI-X probe.

la siguiente sección. La Figura 4 también ilustra el esquema del montaje de la muestra cuyas condiciones están optimizadas para controlar los efectos de carga diferencial.

1.2.2 Espectrofotómetros utilizados y condiciones de análisis. La plataforma **XPS/ISS/UPS-ACenteno** está equipada con una cámara de carga, una línea de transferencia de muestras y una cámara de análisis de las muestras (ver Figura 5). Una vez las muestras fueron introducidas al equipo a través de la cámara de carga, se procedió a un proceso de desgasificación hasta alcanzar una presión de 1×10^{-5} Pa. Enseguida, se transportaron las muestras hasta la cámara de análisis, en donde la presión fue de ca. 1×10^{-7} Pa en el momento de comenzar los análisis. El área analizada en las muestras fue de 2 mm x 2 mm. En la adquisición de los espectros, se empleó una fuente de rayos-X Al-K α (1486,6 eV) monocromática (FOCUS 500) operada a 200 W y 12 kV; un analizador de energía hemisférico PHOIBOS 150 acoplado a un detector dual 2D-DLD y ajustado con una energía de paso de 100 eV para los espectros generales y 60 eV para los espectros de alta

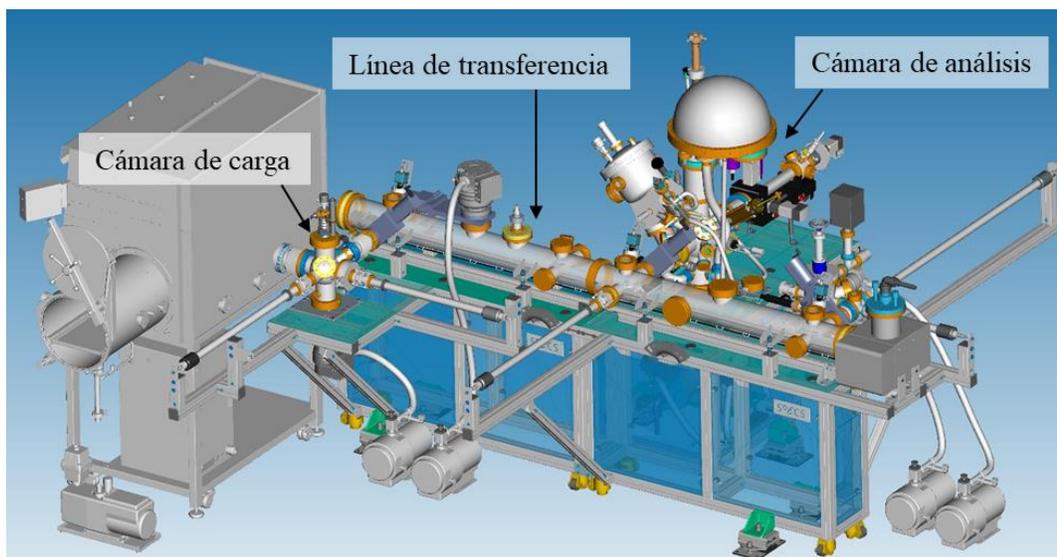


Figura 5. Esquema general de la plataforma XPS/ISS/UPS-ACenteno.

resolución. Bajo estas condiciones, el FWHM del pico de Ag 3d_{5/2} de una muestra estándar limpia fue de 0,5 eV. El dispositivo de compensación de carga; FG 15/40, fue usado bajo diferentes condiciones, según la preparación de la muestra para mejorar la estabilidad de la carga superficial de las muestras. Estas condiciones se establecieron variando el flujo de emisión de corriente entre 40 y 60 μ A y la energía entre 1 y 5 eV.

Por su parte, la adquisición de los espectros en el equipo **SSI-X probe** se llevó a cabo bajo una presión en la cámara de análisis de ca. $1,3 \times 10^{-6}$ Pa y usando una fuente de rayos-X monocromático microfocused Al K α operada a 200 W y 12 kV. El área analizada fue de aproximadamente 1,0 mm x 1,7 mm y la energía de paso del analizador fue de 150 eV. Bajo estas condiciones, el FWHM del pico de Au 4f_{7/2} de una muestra estándar limpia fue de 1,6 eV. Para la estabilización de la carga, se ajustó el Flood Gun del instrumento en 8 eV (parámetro optimizado) y se garantizó la distribución de la carga eléctrica sobre la muestra gracias a la malla de níquel ubicada encima de la muestra (ver Figura 4).

En la Tabla 1 se muestra el resumen de las condiciones de análisis que fueron usadas en cada uno de los equipos XPS.

En ambos casos, la adquisición de las señales comenzó con un espectro general seguido por espectros de alta resolución: C 1s, O 1s + V 2p, Ca 2p, Mo 3d + S 2s, S 2p, Al 2p, Ni 2p, Mo 3p y Na 1s. La estabilidad de la compensación de la carga superficial en función del tiempo de análisis fue verificada por medio de la adquisición de un segundo espectro C 1s al final de los análisis, verificando posibles cambios en la forma e intensidad del pico.

Tabla 1. Condiciones de análisis de los espectrofotómetros utilizados para las medidas XPS.

	Plataforma XPS/ISS/UPS - ACenteno	Equipo SSI-X <i>probe</i>
Fuente de rayos-X	Al K α (1486,6 eV)	Al K α (1486,6 eV)
Potencia	200 W	200 W
Voltaje	12 kV	12 kV
Área de medida	2 mm x 2 mm	1,0 mm x 1,7 mm
Presión	1 x 10 ⁻⁷ Pa	1,3 x 10 ⁻⁶ Pa
Energía de paso	100 eV (espectro general) 60 eV (espectros alta resolución)	150 eV
Resolución: FWHM	Ag 5d _{5/2} : 0,5 eV	Au 4f _{7/2} : 1,6 eV
Flood Gun	Energía: 1 – 5 eV Corriente: 40 – 60 μ A	Energía: 8 eV Corriente*

* Proporcionado por el fabricante

1.2.3 Tratamiento de espectros. El análisis de las señales fue realizado usando el software CasaXPS (Casa Software Ltd) usando la librería provista por cada fabricante (SPECS library para la plataforma XPS/ISS/UPS y CasaSSI GL 15 library para el equipo SSI-X *probe*) para los factores de sensibilidad (R.S.F., por sus siglas en inglés). Se empleó una línea base tipo Shirley [51] para modelar el *background* del espectro. Esta línea base se definió en un rango específico que correspondió a la región de análisis dentro de la ventana de adquisición del espectro general o de alta resolución. En algunos casos fue necesario usar dos regiones con esta línea base en un mismo espectro para cumplir con ciertas restricciones, como se describirá más adelante en la sección de resultados. Dentro de la región de análisis se usaron señales modelantes o componentes que sumados constituyen la envolvente y durante el tratamiento de datos se busca que ésta envolvente se ajuste al espectro grabado. La forma de los componentes fueron modelados usando un perfil *Voigt* que corresponde a la combinación de las funciones Gaussiana y Lorentziana (30%) para la descomposición. La escala de la energía de enlace fue

corregida teniendo en cuenta la señal de aluminio Al 2p en 74,5 eV como referencia. En el software de tratamiento de datos, se ajustó la restricción de igual FWHM para los componentes dentro de una señal del orbital **s** y la restricciones de relación de áreas para los dobletes de los orbitales **p** ($p_{1/2}:p_{3/2} = 1:2$) y **d** ($d_{3/2}:d_{5/2} = 2:3$).

1.2.4 Cuantificación elemental. La concentración atómica de un elemento 1 en una muestra con n elementos se calculó en términos de porcentaje atómico, $\%at_{.1}$, según la ecuación 2.

$$\%at_{.1} = \frac{Ac_1}{\sum_{i=1}^n Ac_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde Ac_1 es el área corregida de una señal determinada del elemento 1 y se calculó con la siguiente ecuación:

$$Ac_1 = \frac{A_1}{RSF_1 \times \lambda_1 \times T} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde A_1 es el área bajo la curva del orbital medido del elemento 1, también llamada área “bruta”; RSF_1 es el factor de respuesta relativo, el cual depende del elemento y de la señal (orbital) empleada en el análisis y además, lo debe proporcionar cada fabricante; λ se relaciona con la distancia promedio entre colisión inelástica (IMFP) y depende de la energía cinética del fotoelectrón; y T es la función de transmisión del analizador, propia de cada espectrofotómetro.

Para los cálculos de la concentración elemental relativa, se usó la señal más representativa de cada elemento reportada por Wagner *et al.* [52] y los valores de factores de sensibilidad relativos (RSF) proporcionados por cada casa comercial SPECS y SSI (ver ANEXO A). Para el Mo, además de la señal principal (Mo 3d) se grabó la señal de Mo 3p debido al solapamiento de la primera con la señal de azufre S 2s. En este caso, se quiso verificar que la cuantificación calculada a partir del Mo

3d fuera la misma a la obtenida empleando el Mo 3p. La verificación se realizó por medio del cálculo de la relación de áreas corregidas que deben ser igual a la unidad como se muestra en la ecuación 4. Además, se calculó la misma relación de áreas corregidas para las señales S 2s y S 2p.

$$\frac{Ac_{Mo\ 3d}}{Ac_{Mo\ 3p}} = 1; \quad \frac{Ac_{S\ 2s}}{Ac_{S\ 2p}} = 1 \quad \text{Ecuación 4}$$

Finalmente, para evaluar la similitud en la cuantificación cuando se usaron los dos analizadores XPS, se calculó el porcentaje de variación para cada elemento, según muestra la ecuación 5.

$$\% \text{ variación} = \frac{|\%at.SPECS - \%at.SSI|}{\%at.SPECS} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde, $\%at.SPECS$ y $\%at.SSI$ son los porcentajes atómicos obtenidos usando el analizador SPECS y SSI respectivamente.

1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.3.1 Compensación de carga. Las condiciones de FG estudiadas para el análisis de la estabilización de la carga, se seleccionaron mediante prueba y error y con base en las condiciones que se han empleado durante el análisis de otras muestras caracterizadas en la plataforma XPS/ISS/UPS.

En la Tabla 2 se muestran las condiciones empleadas para la adquisición completa de los espectros.

Tabla 2. Condiciones de compensación de carga empleada en las mediciones.

Equipo	Muestra	Condiciones FG	
		Flujo de emisión [μA]	Energía [eV]
plataforma XPS/ISS/UPS	Sobre vidrio, cinta aislante	58	2
		60	4
		70	10
	Sobre cinta de carbono	50	2
		60	4
<i>SSI X-Probe</i>	Moldes acero inox. y soporte cerámico	Dado por el fabricante	8

1.3.1.1 Muestras sobre vidrio y cinta aislante. La Figura 6 muestra los espectros de alta resolución del carbono C 1s inicial y final que fueron grabados a diferentes condiciones de compensación de carga (FG). Cuando se empleó 58 μA y 2 eV, el espectro obtenido presentó inestabilidad de carga evidenciado por una señal ancha y que no mantiene su forma hasta el final de la adquisición del set de espectros. Este resultado indica que los electrones que están abandonando la superficie de la muestra, no son suficientemente compensados con el uso de 2 eV emitidos a 58 μA . De igual forma, la Figura 6b muestra las señales de C 1s con inestabilidad de carga debido a las diferencias en intensidad y forma entre el espectro inicial y final.

A diferencia de las anteriores, la Figura 6c aparentemente muestra una carga estable debido a que el C 1s inicial y final coinciden; esto se logró al aumentar la energía de los electrones que compensan la carga (recordemos que la muestra está aislada completamente del espectrómetro). Este aumento de energía de electrones incidentes también tiene un efecto sobre la escala del espectro ya que se observa corrimiento hacia menores energías de enlace [53]. Sin embargo, cuando se analiza la forma del pico, es evidente la presencia de un hombro en energías de enlace bajas (ver flecha roja, Figura 6). Este hombro puede reflejar efectos artificiales causados por una mala compensación de la carga superficial generada durante los análisis.

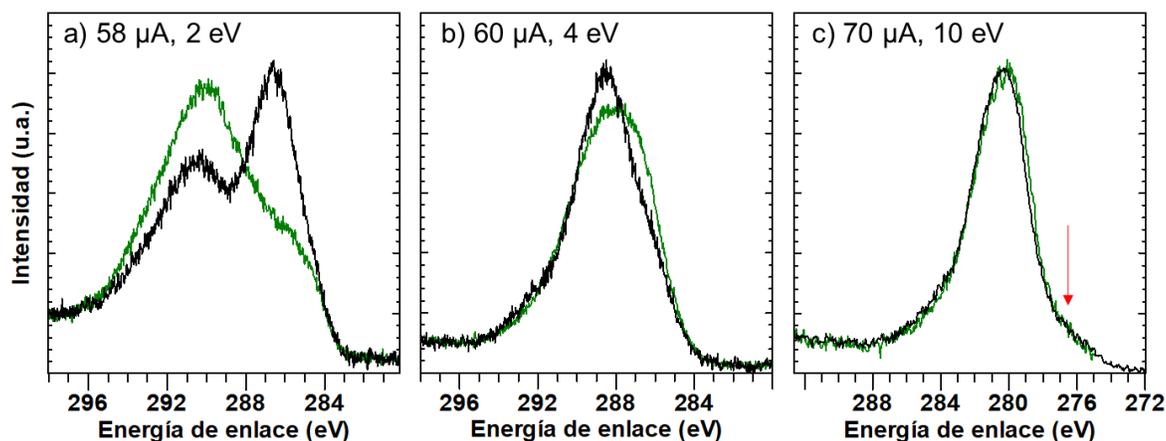


Figura 6. Espectros de alta resolución de carbono C 1s al inicio (negro) y al final (verde) de los análisis obtenidos a diferentes condiciones de compensación de carga para las muestras preparadas sobre vidrio.

Con base en los resultados anteriores, se concluye que no fue posible obtener espectros libres de carga diferencial con la plataforma XPS/ISS/UPS usando muestras de catalizador gastado que fueron aisladas del espectrofotómetro.

1.3.1.2 Muestras analizadas sobre cinta de carbono semiconductor. La Figura 7 muestra los espectros de alta resolución de la señal C 1s grabadas al principio y final de los espectros que se adquirieron a diferentes condiciones de compensación de carga. Ambos espectros mostraron importantes mejoras en cuanto a la estabilidad y forma respecto a los que se midieron sobre vidrio. Cuando se empleó 60 μA y 4 eV, el espectro presentó un leve corrimiento de 283,1 eV a 282,7 eV, acompañado por un cambio en la forma del espectro, lo que puede indicar la existencia de efectos de carga diferencial sobre la muestra. La Figura 7b muestra el espectro obtenido para la señal C 1s cuando se usó un flujo de electrones de 50 μA y 2 eV. En este caso, se observó que el C 1s medido al inicio y al final del set de espectros fueron similares en intensidad y forma, lo que da un indicio de la buena compensación de carga en la muestra analizada.

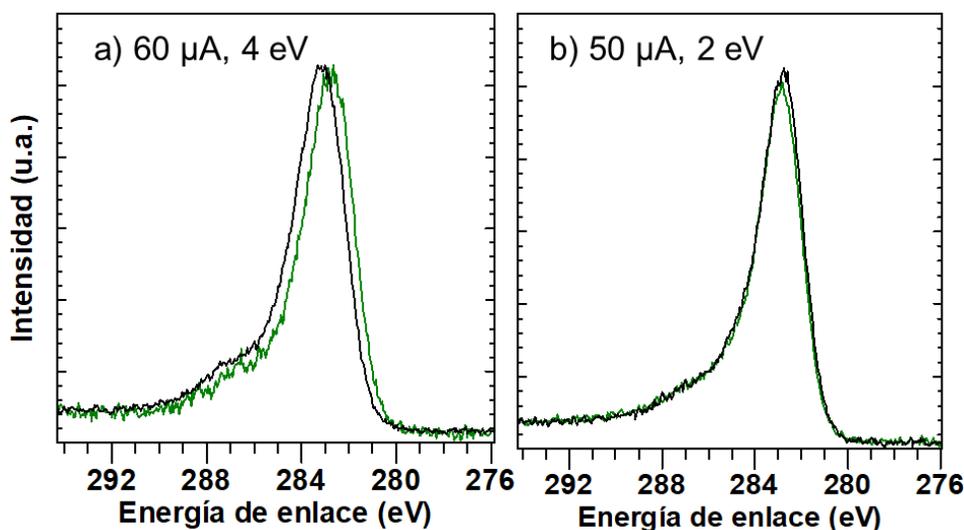


Figura 7. Espectros de alta resolución de C1s inicial (negro) y final (verde) obtenidos a diferentes condiciones de Flood Gun para la muestra de catalizador gastado preparada sobre cinta de carbono.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y con el fin de verificar la confiabilidad de los espectros libres de carga diferencial, se decidió comparar la descomposición del espectro C 1s obtenido en la plataforma XPS/ISS/UPS (FG 50 μ A y 2 eV) con el obtenido en el equipo *SSI-X probe*.

1.3.1.3 Descomposición de la señal C 1s y comparación con equipo SSI-X probe. La Figura 8 muestra las señales C 1s y los componentes para los dos sistemas de análisis empleados: a) plataforma XPS/ISS/UPS y b) equipo SSI-X probe y para la muestra de catalizador gastado en polvo. La energía de enlace de las señales presentadas están calibradas con base en el Al 2p = 74,5 eV.

En la señal C 1s se identificaron las siguientes especies: $\underline{\text{C}}$ -(C,H) de hidrocarburos a 284,8 y 284,5 eV; $\underline{\text{C}}$ -OH del grupo hidroxilo a energías de enlace 286,7 eV y 284,6 eV; ($\underline{\text{C}}=\text{O}$)-OH y ($\underline{\text{C}}=\text{O}$)-O-C correspondiente a grupos funcionales carboxilo y éster a 288,9 eV [54]. En este ajuste, se asumió el mismo FWHM para todos los

componentes dentro de la señal C 1s. Luego de ser ajustados los componentes en cada espectro C 1s, el valor FWHM fue de 1,9 eV para los componentes del espectro obtenido con la plataforma XPS/ISS/UPS y 2,3 eV para el obtenido con el equipo SSI-X probe. Estos parámetros, junto con los porcentajes de cada componente obtenidos para ambos equipos se comparan en la Tabla 3.

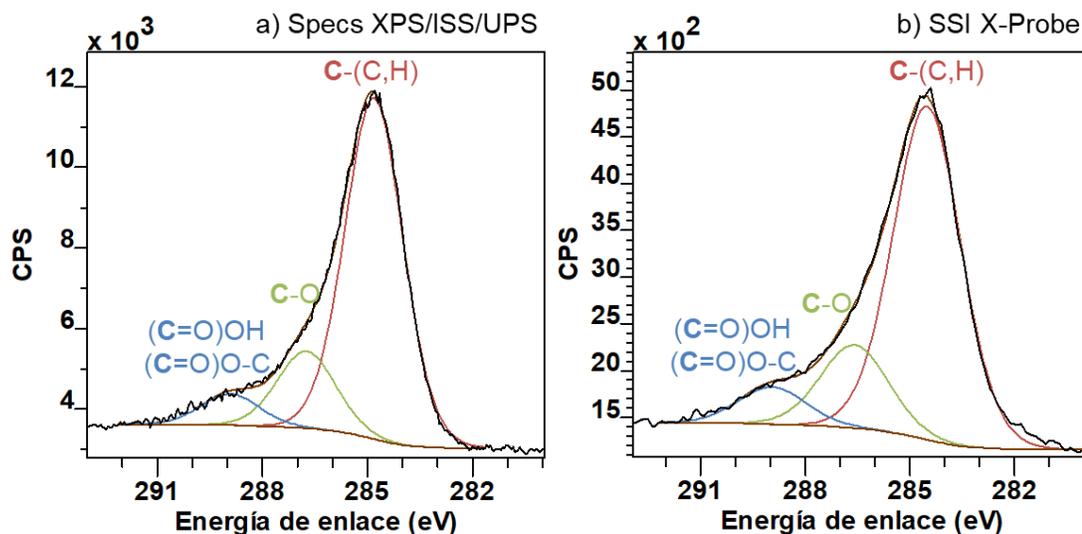


Figura 8. Espectros de alta resolución de C1s con su descomposición. Señales adquiridas con el equipo a) plataforma XPS/ISS/UPS empleando cinta de carbono y Flood Gun a 50 μ A y 2 eV; y b) equipo SSI-X probe. Calibración con base en Al 2p = 74,5 eV.

A partir de los resultados de la Tabla 3, en general se observó buena concordancia en cuanto a la y posición y los porcentajes o contribuciones de cada componente. La forma del pico C 1s, es decir los porcentajes de sus especies, fue característica del carbono de contaminación. La diferencia en amplitud entre los dos picos observados en la Figura 8 así como la diferencia entre el FWHM de cada espectro se puede justificar en que el equipo SSI-X probe tiene menor resolución que la plataforma como se presentó en la Tabla 1.

Los resultados anteriores mostraron concordancia entre la descomposición del espectro C 1s adquirido con la plataforma XPS/ISS/UPS y el adquirido con el equipo SSI X-Probe. Por lo tanto, se concluyó que para el análisis por XPS de catalizadores gastados de hidrotreatmento las muestras se deben preparar sobre cinta de carbono y emplear FG a 50 μ A y 2 eV.

Tabla 3. Comparación de posición y porcentaje de cada componente del C1s obtenido en la plataforma XPS/ISS/UPS y en el equipo SSI-X probe.

Componentes	Plataforma XPS/ISS/UPS			Equipo SSI X-probe		
	Posición	% Área	FWHM [eV]	Posición	% Área	FWHM [eV]
C-(C,H)	284,8	75,87	1,9	284,5	73,49	2,3
C-O	286,7	17,17	1,9	286,6	18,31	2,3
C=O, O-C-O	288,9	6,96	1,9	288,9	8,20	2,3

En la siguiente sección se mostrará la identificación de los elementos presentes en la superficie de los catalizadores gastados y el análisis de las demás señales de alta resolución obtenidas con la plataforma XPS/ISS/UPS. El procedimiento de tratamiento de datos descrito fue el mismo al empleado para analizar los espectros obtenidos en el equipo SSI-X probe. Adicionalmente, al final de la sección se mostrará una comparación de la cuantificación elemental de la muestra de catalizador gastado medido con ambos equipos.

1.3.2 Identificación de elementos presentes en la superficie de catalizadores gastados. El catalizador de HDT se compone por óxidos de níquel y molibdeno soportados en óxidos de aluminio; para formar la fase activa, estos óxidos son transformados en sulfuros y se crea la fase mixta NiMoS. La composición del catalizador gastado depende de las propiedades de la carga hidrotreatada. La Figura 9 muestra el espectro XPS general para un catalizador gastado de la unidad UNIBON. En el mismo espectro se señalan los elementos presentes: Al, S, C, Mo, V, O y Ni. Además se evidencia la presencia de Ca y Na que son contaminantes

que provienen de la carga. Se observa que la señal de Mo 3d y S 2s están fuertemente solapadas.

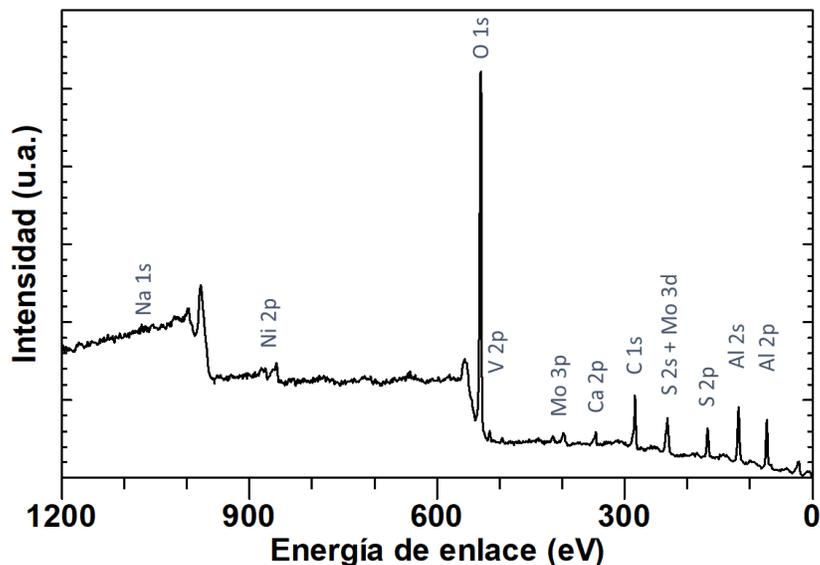


Figura 9. Espectro XPS general para la muestra de catalizador gastado.

En general, el espectro XPS general proporciona una identificación de los elementos presentes y el análisis de las regiones de alta resolución proporciona una cuantificación elemental. A continuación se describe el tratamiento de señales de alta resolución obtenidas por XPS de acuerdo a la región grabada, a excepción del C 1s que se describió en la sección 1.3.1.3, página 35.

1.3.3 Tratamiento de las señales obtenidas por XPS

1.3.3.1 Región O 1s + V 2p. Debido a la cercanía de la señal V 2p con la del O 1s, se acostumbra a grabar esta región que contiene ambos picos. La Figura 10 muestra la descomposición de los picos de la región mencionada empleando una sola región para modelar el background con línea base Shirley desde 538,7 eV hasta 514,2 eV. El buen ajuste del componente V 2p_{3/2} con el pico correspondiente en el espectro indica la presencia de una sola especie de vanadio en la muestra.

Cuando se añade el componente V 2p_{1/2} con la respectiva restricción de área V 2p_{3/2}/V 2p_{1/2} no se ajustó la envolvente (suma de los componentes) con el espectro grabado. Según se reporta en el manual de usuario del software CasaXPS [55], cuando este tipo de restricciones no se cumple, es posible usar dos o más regiones que modelen el background, lo que involucraría el empleo de líneas base divididas.

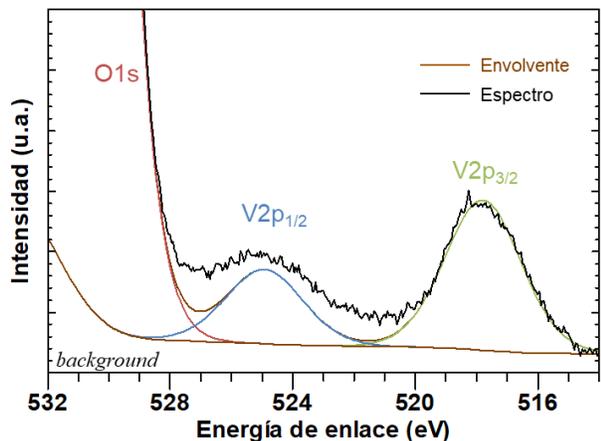


Figura 10. Región O 1s + V 2p y descomposición empleando una región con línea base Shirley. Muestra de catalizador gastado.

La Figura 11 muestra la descomposición del mismo espectro anterior, pero empleando dos regiones para modelar el *background*. La división de las regiones se representa con una línea gris. Una primera región que abarca los picos O 1s y V 2p_{1/2} va desde 538,7 hasta 521,0 eV; y la segunda región en la que se encuentra el pico V 2p_{3/2} abarca desde 521,0 hasta 514,2 eV, como se observa en la Figura 11. Se cumple la relación de áreas entre las señales V 2p_{3/2}/V 2p_{1/2}, lo que se evidencia en un buen ajuste entre los componentes y los picos de la señal espectral. Por lo tanto, es mejor emplear dos regiones para modelar el *background* en las señales de O 1s y V 2p.

El pico de O 1s se ajustó empleando un solo componente; aunque son varias las especies que aportan a esta señal, principalmente de la alúmina (Al₂O₃), en este trabajo no se realizó un estudio para identificar estas especies.

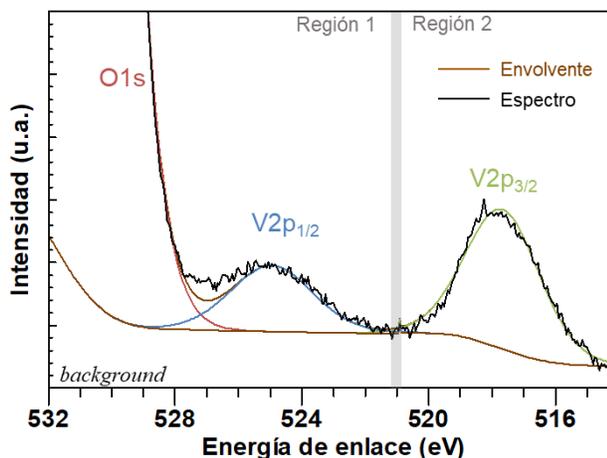


Figura 11. Región O1s + V2p y descomposición empleando dos regiones para modelar el *background*. Muestra de catalizador gastado.

La señal de V 2p_{3/2} que fue observada a una energía de enlace de 517,5 eV, con una separación del doblete de 7,3 eV es asignada a V⁺⁵ según ha sido reportado por otros autores [56–58] que corresponde a especies oxidadas. No se evidenció la presencia de otra especie de vanadio en la muestra de catalizador gastado. Para la cuantificación del vanadio se empleó el componente V 2p_{3/2} con su respectivo RSF proporcionado por el fabricante.

1.3.3.2 Región Ni 2p. La región de los picos Ni 2p fue adquirida en una ventana amplia desde 845,0 eV hasta 895,0 eV, como se recomienda por Biesinger et al. [59], para evaluar con precisión la región de análisis en la cual se modelará el *background*. Los picos presentes en la región de Ni 2p dependen de los estados de oxidación del níquel de la muestra. Se han ensayado metodologías para analizar la presencia de las especies de níquel en muestras no soportadas, por medio de asignación de varias señales múltiples que describen el acoplamiento spin orbital en el espectro Ni 2p [59]. En cuanto a los catalizadores soportados usados para HDT, también se han desarrollado metodologías de descomposición de la señal Ni 2p obtenidas con el catalizador sulfurado [18, 60]. Sin embargo, los catalizadores

analizados en este trabajo corresponden a muestras gastadas cuyos sulfuros han sido oxidados ya que han estado en contacto con el aire.

La Figura 12 muestra la descomposición de la señal Ni 2p. El ajuste se realizó empleando cuatro señales. Primero se asignaron las contribuciones del pico principal Ni 2p_{3/2} y su asociado Ni 2p_{1/2} con la respectiva restricción de áreas del orbital 2p. Las energías de enlace se observaron en 857,3 para Ni 2p_{3/2} y 875,0 eV para Ni 2p_{1/2}. Enseguida se añadieron las contribuciones de sus satélites correspondientes (líneas azul y morada, Figura 12). Estos satélites corresponden a pérdidas intrínsecas de energía provenientes de cada señal del doblete: Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}.

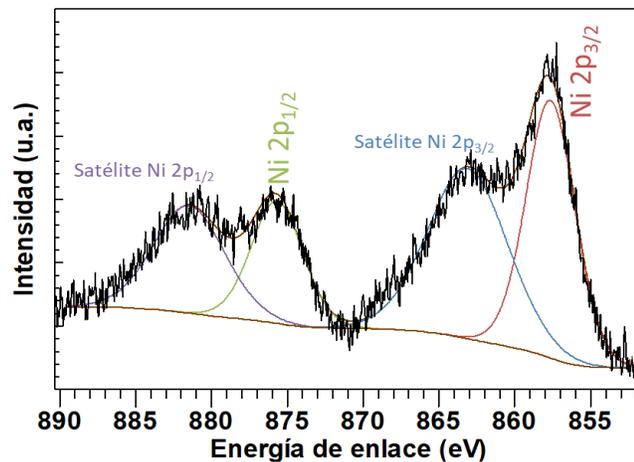


Figura 12. Espectro de alta resolución del Ni 2p con sus cuatro componentes para la muestra de catalizador gastado.

Luego del ajuste de los cuatro componentes y la señal espectral, se obtuvo que la separación del doblete principal fue 17,7 eV. Con la energía de enlace obtenida para el Ni 2p_{3/2} y la separación del doblete fue posible identificar o comprobar que la especie presente en la muestra corresponde a óxido de níquel asociado a estructuras tipo espinela de níquel, de acuerdo con la literatura [61, 62].

La Tabla 4 muestra los parámetros de posición, área y FWHM de cada componente obtenidos luego del ajuste. La separación entre los componentes de los satélites fue de 18,6 eV y la relación de área entre las señales Ni 2p_{3/2} sat/Ni 2p_{1/2} sat fue de 1,7; lo que corresponde a relaciones diferentes a las de las señales principales. Por lo tanto los parámetros de estas señales satélites se dejaron libres (sin restricciones) durante el ajuste.

Tabla 4. Parámetros de ajuste de los componentes en el espectro Ni 2p.

Contribución	Energía de enlace (eV)	Área	FWHM (eV)	Relación entre el área de las señales 2p _{3/2} /2p _{1/2}
Ni 2p _{3/2}	857,3	3341	3,0	2,0
Ni 2p _{3/2} – satélite	862,4	4788	7,0	1,7
Ni 2p _{1/2}	875,0	1669	3,3	-
Ni 2p _{1/2} – satélite	881,0	2848	6,8	-

Para la cuantificación, se usó la región completa del espectro del Ni 2p, es decir, se tuvieron en cuenta tanto las señales principales como las satélite y empleando el RSF respectivo del Ni 2p.

1.3.3.3 Región S 2p. La Figura 13 presenta las curvas de descomposición para el espectro de alta resolución de S 2p del catalizador gastado en energías de enlace desde 165 a 174 eV. La envolvente se ajusta con un doblete que indica la presencia de un estado de oxidación para el azufre. La señal de S 2p_{3/2} se ubicó a 169,2 eV, y la de S 2p_{1/2} a 170,4 eV, a una separación de 1,2 eV y con FWHM de 2,5 eV. Las señales fueron identificadas como sulfatos metálicos [63] que son atribuidos a la re-oxidación de los iones sulfuros debido a la exposición al aire [64] susceptible de haber ocurrido en el almacenamiento o manipulación de los catalizadores de los reactores de HDT y durante el pretratamiento de la muestra: secado a 120 °C para remover el tolueno usado en la extracción *Soxhlet*.

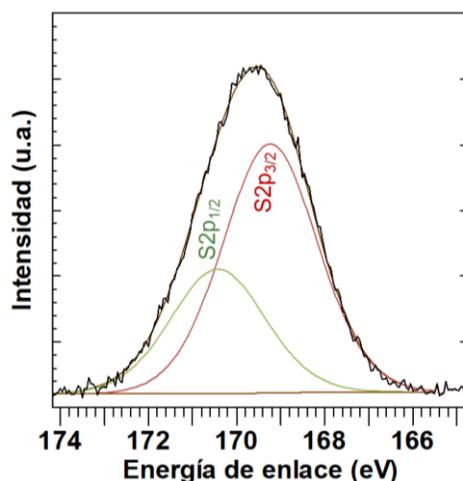


Figura 13. Espectro de alta resolución de S 2p de la muestra de catalizador gastado.

Para la cuantificación de azufre en las muestras se empleó la señal S 2p y el respectivo RSF. La cantidad de especies de azufre, en este caso, una especie (sulfatos metálicos), se tuvo en cuenta para la descomposición del espectro S 2s el cual se solapa con la señal Mo 3d, como se discutirá a continuación.

1.3.3.4 Regiones Mo 3d + S 2s y Mo 3p. La ventana de los picos Mo 3d y S 2s se grabó en el rango de 225,0 a 242,0 eV. En la Figura 14 se presenta la descomposición de este espectro para la muestra de catalizador gastado. Para la descomposición, se añadieron dos componentes del Mo 3d considerando como restricciones la relación de áreas entre el doblete ($3d_{5/2}/3d_{3/2} = 1,5$); la diferencia entre sus energía de enlace de 3,3 eV [60]; y los valores de FWHM iguales para ambos componentes. Enseguida se añadió un componente de S 2s (identificado pero no tenido en cuenta en la cuantificación), que corresponde a la especie de sulfatos metálicos encontrada en la descomposición de la señal S 2p.

La energía de enlace para el componente principal Mo $3d_{5/2}$ fue de 232,8 eV. Cercano a este valor, los autores han identificado Mo^{VI} [15, 60, 65] que puede corresponder a sulfatos de molibdeno [66], lo cual es acorde con la presencia de sulfatos que se evidenció en el análisis del S 2p. Aunque se ha reportado que los

catalizadores activos empleados para reacciones de HDT poseen una mezcla de Mo^{IV} , Mo^{V} y Mo^{VI} [61, 63]; en este caso, todas las muestras de catalizadores gastados presentaron sólo Mo^{VI} .

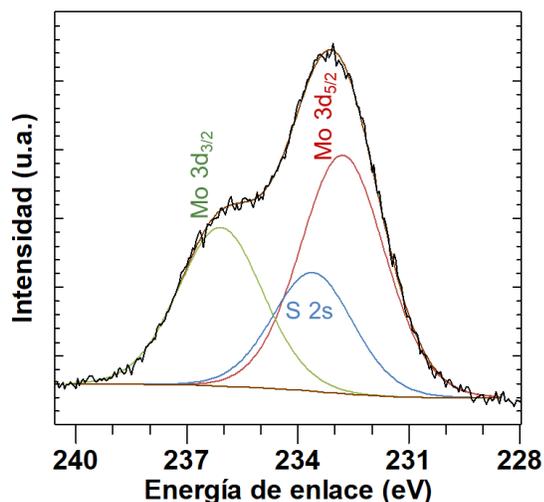


Figura 14. Espectro de alta resolución de Mo 3d y S 2s con sus respectivos componentes para la muestra de catalizador gastado.

La distancia en energía de enlace corresponde a diferencias energéticas entre electrones de los diferentes niveles de energía del átomo; los cuales son valores constantes. Así, la brecha energética entre los electrones que ocupan un orbital S 2s y uno S 2p es constante. En este caso, una vez realizado el ajuste del espectro se encontró que la relación entre las posiciones de las señales S $2p_{3/2}$ y S 2s es 64,4 eV (ver ecuación 6), el cual es similar a lo reportado por Qiu y Xu [63].

$$B \cdot E_{S2s} = B \cdot E_{S2p_{3/2}} + 64,4 \pm 0,1 \quad \text{Ecuación 6}$$

Para verificar la correcta cuantificación obtenida a partir del Mo3d se adquirió la señal del Mo 3p. La Figura 15 muestra el espectro de alta resolución del Mo 3p para la muestra de catalizador gastado. El modelo de *background* usando una sola región presentó problemas de intersección con el espectro (ver flecha roja, Figura 15a);

mientras que, con el uso de dos regiones no se observaron esos problemas (Figura 15b). El espectro y el ajuste de la Figura 15b refleja la existencia de una especie de molibdeno, como se encontró en el análisis del espectro de Mo 3d.

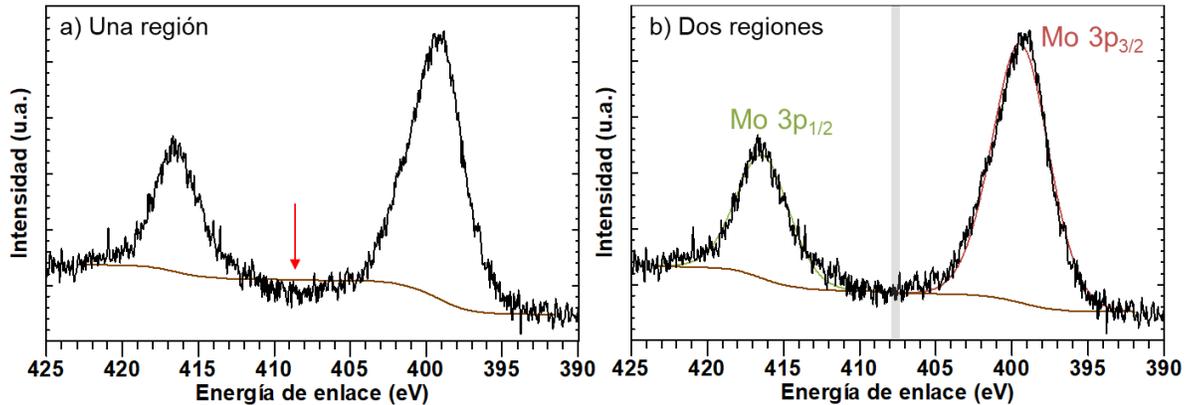


Figura 15. Espectro de alta resolución de Mo 3p para la muestra de catalizador gastado.

La Tabla 5 muestra los parámetros de descomposición previamente descritos para las señales Mo 3d, Mo 3p, S 2p y S 2s. Además, también se muestran los valores de área “bruta”, RSFs y área corregida para cada uno de los orbitales.

Con el fin de verificar si la cuantificación calculada a partir del Mo 3d es la misma a la que se obtiene con Mo 3p, y de igual forma con S 2s y S 2p, en la Tabla 5 se añade la relación de áreas corregidas que debe ser la unidad (ver Ecuación 4). Esta relación fue 0,97 para Mo 3d/Mo 3p y de 1,05 para S 2p/S 2s. Lo anterior indica que la cuantificación con cualquiera de estas áreas conduce a resultados similares. Con base en lo anterior, se decidió realizar la cuantificación de molibdeno teniendo en cuenta la señal Mo 3d y sustrayendo el S 2s, esto se hace otorgando $RSF = 0$ durante el tratamiento de datos de las muestras de catalizador gastado.

Tabla 5. Parámetros de descomposición y áreas corregidas de las señales de molibdeno Mo 3p, Mo 3d y azufre S 2s, S 2p obtenidas de la muestra de catalizador gastado.

Nivel de energía	Energías de enlace (eV)	FWHM	Área	RSF*	Área corregida	Relación de áreas corregidas
Mo 3p	3p _{3/2} 399,3	3,7	12777	8,48	2005	Mo 3p/Mo 3d 0,97
	3p _{1/2} 416,4	3,7				
Mo 3d	3d _{5/2} 232,8	2,2	15478	9,68	2077	
	3d _{3/2} 236,1	2,2				
S 2s	233,6	2,9	6630	1,45	5936	S 2s/S 2p
S 2p	2p _{3/2} 169,2	2,5	7256	1,73	5635	1,05
	2p _{1/2} 170,4	2,5				

* Factores de sensibilidad provistos por SPECS

1.3.3.5 **Otras señales: Ca 2p, Al 2p, y Na 1s.** En la Figura 16 se muestran los espectros de alta resolución para las señales de Al 2p, Ca 2p y Na 1s. El componente Al 2p a una energía de enlace de 74,5 eV que corresponde a la alúmina, soporte del catalizador [43].

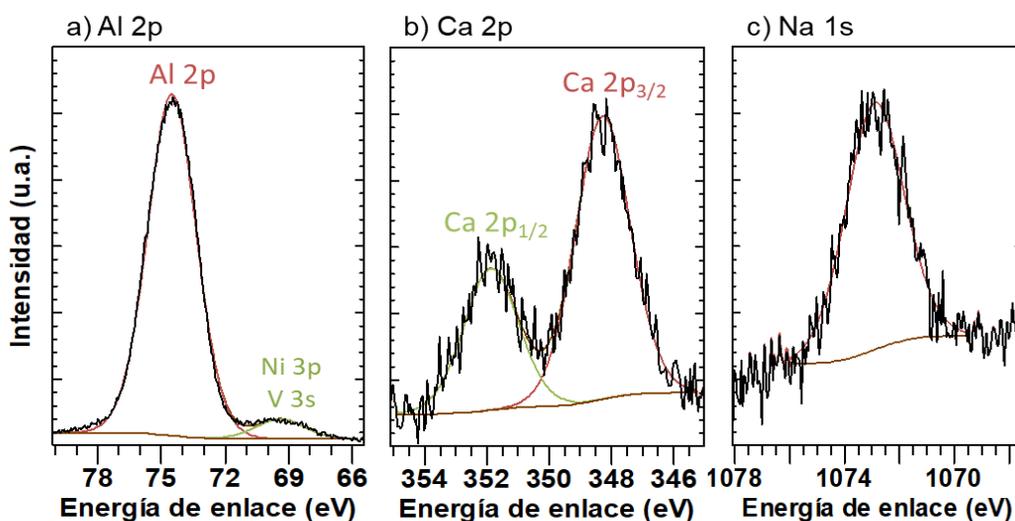


Figura 16. Espectros de alta resolución para las señales a) Al 2p, b) Ca 2p y c) Na 1s de la muestra de catalizador gastado.

Se empleó un segundo componente a ca. 69 eV para modelar las señales de Ni 3p (67 – 69 eV) y V 3s (69 eV) [52]. La contribución de este componente se sustrajo del área total asignando cero al RSF.

La señal de Ca 2p_{3/2} (Figura 16b) se observó a 348,3 eV con espaciamento entre las señales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} de 3,6 eV, y la señal Na 1s (Figura 16c) se identificó a 1073 eV. Se ha encontrado que tanto el calcio como el sodio también se depositan en los catalizadores gastados pero en menores cantidades comparados con el resto de metales [8].

1.3.4 Cuantificación elemental. Una vez concluido el tratamiento de los espectros obtenidos con cada uno de los espectrofotómetros, se realizó la cuantificación elemental, empleando los RSF de cada casa comercial (ANEXO A), para la muestra de catalizador gastado. La Tabla 6 muestra los porcentajes atómicos obtenidos en cada equipo, sus diferencias y el porcentaje de variación.

Tabla 6. Cuantificación elemental superficial del catalizador gastado empleando la plataforma XPS/ISS/UPS y el equipo SSI-X probe

Instrumento	Elemento [% atómico]								
	O	Al	C	S	Ni	V	Mo	Na	Ca
Plataforma XPS/ISS/UPS (SPECS)	53.2	24.2	14.2	3.2	1.4	1.2	1.1	0.8	0.7
Equipo SSI-X probe (SSI)	55.0	22.2	14.5	3.5	1.3	0.8	1.4	0.5	0.9
Porcentaje de variación*	3.3	8.1	2.2	6.5	12.6	32.0	29.6	39.7	42.4
Diferencia SPECS – SSI	1.8	2.0	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3

$$* \% \text{variación} = | \% \text{at. SPECS} - \% \text{at. SSI} | / (\% \text{at. SPECS})$$

Como se observa en la Tabla 6, el porcentaje de variación es mayor para los elementos presentes en menor cantidad. Sin embargo, la diferencia entre los porcentajes atómicos para esos elementos (C, S, Ni, V, Mo, Na y Ca) fue menor a 0,5 %at., mientras que para el oxígeno y aluminio dicha diferencia fue de 1,8 y 2%at.,

respectivamente. Por lo tanto, estos resultados indican que existe concordancia con los valores de cuantificación elemental obtenidos por ambos equipos.

1.4 CONCLUSIONES

Se logró establecer condiciones de análisis que proporcione espectros libres de carga diferencial durante el análisis XPS de muestras de catalizadores gastados. Esto se hizo preparando las muestras sobre cinta de carbono y empleando condiciones de compensación de carga (Flood gun) de 50 μA y 2 eV.

Con el equipo *SSI-X probe* (UCL) se ha demostrado un control preciso de los efectos de carga diferencial en muestras aislantes y por tanto, se usó de referencia y se verificó que en instrumentos nuevos como la plataforma XPS/ISS/UPS-ACenteno se tiene un buen control de estos efectos durante el análisis de catalizadores gastados.

Con la aplicación del análisis de señales descrito fue posible obtener la cuantificación elemental del catalizador gastado analizado en la plataforma XPS/ISS/UPS, que fue consistente con la cuantificación de la misma muestra analizada en el equipo *SSI-X probe*, con lo que se asegura la confiabilidad de los resultados. La metodología de compensación de carga y el tratamiento de datos pueden ser aplicados en muestras con características similares.

2 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES GASTADOS EN FUNCIÓN DE SU DISTRIBUCIÓN ESPACIAL

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se analizaron las propiedades texturales, la cantidad y naturaleza de los depósitos de coque y metales (Ni y V) presente en los catalizadores desactivados. Lo anterior con el objetivo de describir el efecto que tiene la localización espacial en donde los catalizadores fueron desactivados dentro del lecho de la unidad de HDT, sobre las propiedades medidas. No se incluye el análisis de los catalizadores frescos debido a aspectos de confidencialidad. El estudio de las propiedades texturales se realizó mediante el análisis de las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno lo que da un indicio del grado de desactivación del catalizador por bloqueo de poros.

Se realizó el estudio de los depósitos de metales (Ni y V) y de coque dentro del pellet de un catalizador gastado. Se empleó la metodología de análisis XPS descrita en el capítulo 1 para estudiar la composición química superficial de los catalizadores gastados de HDT, haciendo énfasis en C, Ni y V. Los resultados fueron correlacionados con la información obtenida a partir de otras técnicas analíticas y con los datos operaciones: perfiles de temperatura y caídas de presión de los reactores de la unidad UNIBON (ANEXO B).

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Técnica de muestreo de los catalizadores. Las muestras de catalizador gastado fueron tomadas de los lechos principales de reactores R2651 y R2652, denominados en este trabajo como reactor 1 y reactor 2 respectivamente, de la unidad UNIBON a seis alturas (z) y tres posiciones angulares (θ) diferentes por cada

reactor como se muestra en la Figura 17. En esta figura, se indica la altura a la cual se hizo el muestreo, medida desde la parte superior del reactor y además, se indica la nomenclatura usada. Cada letra representa un lecho catalítico diferente: A y B en el reactor 1, y C, D y E en el reactor 2. El número que acompaña cada letra corresponde a las muestras tomadas a diferentes alturas dentro del mismo lecho. De esta forma, por ejemplo, del lecho B se tomaron 5 alturas (B1, B2, B3, B4 y B5). Finalmente, se adiciona 0, 90, o 180 para indicar la coordenada angular a la cual se muestreó cada catalizador: 0°, 90° o 180°. Por ejemplo, se denomina catalizador B1-0 a la muestra de catalizador gastado que fue tomada del lecho B, a la altura de “B1” indicado en la Figura 17 y hacia el ángulo 0° del lecho. En los casos en que se omite la coordenada angular, se hace alusión a las tres muestras que pertenecen a esa altura. En total fueron tomadas 36 muestras de catalizadores gastados para su análisis.

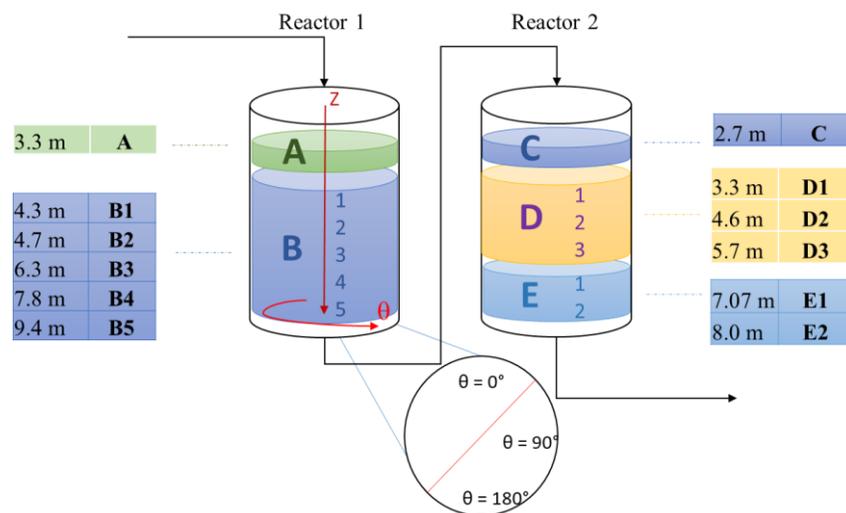


Figura 17. Diagrama general de la sección de reacción de la planta de hidrotratamiento UNIBON. Cada color dentro de cada reactor corresponde a un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ con diferentes propiedades.

2.2.2 Pretratamiento de las muestras. Las muestras en pellet de catalizadores desactivados se sometieron a un proceso de extracción *Soxhlet* con tolueno (J.T.

Baker, $\geq 99,5\%$) para retirar el material orgánico remanente. Se empleó una variación de la norma ASTM C613-14. La muestra fue depositada en dedales de celulosa, los lavados se realizaron durante 20 h y se usaron aproximadamente 150 mL de solvente por cada 10 g de catalizador gastado. Las muestras lavadas se secaron en un horno estático a 120 °C y presión atmosférica durante 12 h para retirar los restos de solvente. Enseguida, fueron rotuladas y guardadas para su análisis. Una parte de cada una de las muestras fue macerada hasta un tamaño de partícula menor a 180 μm . El esquema general del pretratamiento se muestra en el ANEXO C.

2.2.3 Análisis textural: área superficial, área de microporos y distribución de tamaño de poro. Las propiedades texturales fueron evaluadas mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno las cuales fueron construidas utilizando un equipo 3FLEX™ (Micromeritics) en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre 0.0025 y 0,995. Antes de cada prueba, las muestras se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato (Micromeritics). Se usaron aproximadamente 0,2 g de cada una de las muestras en pellet para cada ensayo y se desgasificaron en vacío durante 1 h a 120 °C y luego durante 12 h a 300 °C para eliminar las impurezas adsorbidas. El procedimiento se realizó en un equipo Vac Prep 061 (Micromeritics). El análisis se realizó por duplicado para todas las muestras.

El análisis de los datos fue realizado con el software 3FLEX V.3.02 (Micromeritics). El área superficial fue calculada a partir del modelo propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) que consiste en determinar la capacidad de la monocapa a partir de la isoterma de adsorción usando la ecuación BET [67], en la cual, la constante C permite verificar que el modelo BET describe de manera apropiada los resultados [68]. La ecuación del modelo BET es lineal para rangos de P/P_0 de 0,05 – 0,3 y es aplicable para materiales no porosos y materiales mesoporosos con isothermas bien definidas tipo II y IV, según la IUPAC [69]. En presencia de

microporos y mesoporos estrechos, dicha ecuación no es aplicable ya que es difícil determinar rangos lineales; esto ocurre debido a que se hace complicado separar el proceso de adsorción de mono y multicapa durante el llenado de los poros [70]. Como solución a lo anterior, se aplicó el método propuesto por Rouquerol *et al.* (1964) el cual es una modificación al método BET para evitar la subjetividad en la determinación del rango lineal y de la misma forma se reportó el valor de la constante C. Finalmente, se utilizó el método *t-plot* para la calcular el área superficial de los microporos presentes en los catalizadores gastados. Este método emplea una curva de referencia t-standard obtenida a partir de un material de referencia no poroso con constante C similar a la del material a analizar [70]. En el trabajo se reporta el porcentaje de microporos calculada según la ecuación 7.

$$\text{Porcentaje de microporos} = \frac{\text{Área de microporos}}{\text{Área superficial BET}} \times 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

El análisis del volumen de poro, distribución de tamaños de poro (DTP), se realizó por el método de la teoría del funcional de densidad (DFT) a partir de la isoterma de adsorción de N₂. Este método se fundamenta en la suposición de un perfil de densidad de la fase adsorbida en función del tamaño de los poros. En la literatura se ha discutido acerca de cuál isoterma, adsorción o desorción, se debe usar para el cálculo de la DTP. En este caso se empleó la isoterma adsorción para el cálculo de DTP ya que es la recomendada cuando se observa una histéresis amplia, como por ejemplo H2 la cual se asocia con bloqueo de poros [70, 71].

Además del análisis textural de los catalizadores gastados, se analizó la muestra B3-0 calcinada, es decir, luego un proceso de regeneración. Para este proceso, la muestra (5 g) se calentó en un horno tubular a 4 °C/min hasta 200 °C y se mantuvo durante 2 h, y luego se calentó hasta 550 °C a la misma velocidad y se mantuvo durante 12 h; todo esto bajo flujo de 100 ml/min de aire seco (Linde).

2.2.4 Determinación de carbono y metales dentro del pellet. Los perfiles de concentración de C, Ni y V dentro del pellet de los catalizadores B3-90 y E1-0 se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI modelo QUANTA 650 FEG equipado con un detector de electrones secundarios (SED) y detector de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) para el análisis químico, ubicado en el laboratorio de microscopía de la Universidad Industrial de Santander. Los pellets de los catalizadores fueron cortados transversalmente en piezas de aproximadamente 2 mm de largo y adheridos al portamuestras provisto por el fabricante usando cinta de carbono (Nisshin EM Co., Ltd.). Para el análisis se usó un aumento de 100X y mapeo de línea sobre la sección transversal de la muestra como se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Micrografía 100X de la sección transversal del pellet del catalizador B3-90. Se indica el recorrido del mapeo de línea.

2.2.5 Determinación del carbono total acumulado en los catalizadores. El contenido total de carbono fue medido en un determinador de carbono C-230 (LECO®, modelo 619-400-400). Se pesaron entre 0,10 y 0,17 g de cada muestra en polvo (tamaño menor a 180 μm) en un crisol de cerámica y se le agregaron aceleradores de combustión de hierro y cobre provistos por LECO®; los sólidos fueron mezclados con una espátula. El crisol se ubicó en el equipo y en un horno de inducción eléctrica ocurrió la combustión empleando oxígeno gaseoso (Linde, > 99%v/v). Los productos de la reacción pasaron por una serie de filtros donde se

eliminaron los óxidos de azufre y la humedad. La cuantificación se realizó gracias a un detector de absorción infrarroja, previamente calibrado, que midió el CO₂ producido por cada muestra. Los resultados fueron ajustados por peso de muestra y reportados como porcentaje de carbono. Cada 10 muestras analizadas, se realizó la repetición de una de ellas y el análisis del patrón estándar de referencia para verificar la confiabilidad de los valores obtenidos.

2.2.6 Determinación del contenido de Ni y V en los catalizadores. El contenido de níquel y vanadio en los catalizadores gastados se realizó mediante espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP–OES) en un espectrómetro de plasma óptico 8300 (Perkin Elmer), ubicado en el Instituto Colombiano del Petróleo. Para el análisis, se siguió la norma ASTM D5708.

2.2.7 Cuantificación elemental superficial e identificación de especies. La composición y especies químicas en superficie de los catalizadores gastados fue obtenida empleando la plataforma XPS/ISS/UPS-ACenteno. Se usó la metodología descrita en el capítulo 1. La concentración superficial en porcentaje en peso, % p/p₁, se calculó a partir de la ecuación 8.

$$\% p/p_1 = \frac{\%a_{.1} \times PM_1}{\sum_{i=1}^n \%at_{.i} \times PM_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde %at_{.1} y PM₁ representan la concentración atómica y el peso molecular del elemento 1 en una muestra con *n* elementos.

El análisis XPS se realizó en dos partes. En la primera, se analizó la parte externa del pellet de los catalizadores B3-90 y E1-0 y se comparó con el análisis de la superficie de los sólidos recuperados luego de macerar los pellets hasta un tamaño de partícula menor a 180 μm, la cual se denominó muestra en polvo. Para analizar los metales (Ni y V) y evitar apantallamiento por las grandes cantidades de carbono,

antes de la toma de espectros, las muestras fueron calcinadas a 550 °C (4 °C/min) durante 12 h en hornos tubulares verticales empleando flujo de 100 ml/min de aire seco (Linde). En la segunda parte del análisis XPS, se realizó la cuantificación elemental (Ni y V) a partir de las muestras en polvo de todos los catalizadores de los reactores 1 y 2 (ver Figura 17).

2.2.8 Identificación de especies carbonosas. Se realizó análisis termogravimétrico (TGA) a las muestras B1-180, B2-90, B3-0, B4-180 y B5-90, seleccionadas como representativas del lecho B en el reactor 1; y para comparar con los catalizadores del reactor 2, de éste se escogieron de forma aleatoria dos muestras: D2-0 y E2-0. Se usó un analizador TGA TA2050 (TA Instruments) disponible en el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander. Para el análisis, la muestra se sometió a combustión o tratamiento térmico en atmósfera de aire con el fin de proporcionar datos de la reactividad del coque depositado. Para su medición, se pesaron 10 mg de material en una canastilla especial y la canastilla se ubicó en el equipo donde la temperatura de la muestra se incrementó desde 30 °C hasta 750 °C con una velocidad de 10 °C/min bajo un flujo de 10 ml/min de aire seco. Los resultados se presentan como curvas de pérdida de masa en función de la temperatura con sus respectivas derivadas.

El análisis por espectroscopía Raman permitió conocer características del coque depositado en el catalizador. Este análisis fue realizado a las muestras representativas: B2-0, B3-0, B4-180 y E2-0 preparadas en forma de pastilla usando una presión de ca. 3 toneladas en una prensa (SPCECAC®). Se usó un espectrómetro Raman LabRam HR Evolution marca HORIBA Scientific (Jobin Yvon), disponible en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander. Se empleó una fuente de excitación láser de 532 nm. Las muestras se analizaron en el intervalo de 200 – 2000 cm^{-1} con un lente de ampliación de 100X y un 10% de la potencia del láser. Este último

parámetro se ajustó de tal forma que garantizara que las propiedades del material no cambiaran al final del análisis; el cambio fue evidenciado por el blanqueamiento en la zona de medida cuando se usó mayor potencia del láser. Para el análisis de los componentes en el espectro Raman de la región de carbono ($1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$), se realizó la descomposición de la señal con base en el procedimiento realizado por Sattler *et al.* (2013) [72].

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1 Propiedades texturales de los catalizadores gastados. El análisis de las propiedades texturales se realizó en dos secciones. En la primera, se comparó cualitativamente las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno y las curvas de distribución de tamaño de poro (DTP) obtenidas de todas las muestras de catalizadores gastados y, adicionalmente, del catalizador B3-0 calcinado. En la segunda, se realizó un análisis cuantitativo del área superficial y porcentaje de área de microporos de todos los catalizadores gastados. Los resultados se describieron con base en cada reactor y las comparaciones, entre los catalizadores pertenecientes al mismo lecho.

2.3.1.1 Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro. En general, no se observó una influencia de la coordenada angular sobre el aspecto de las isotermas de los catalizadores gastados. Por lo tanto, a continuación se presentan las curvas representativas y las demás se muestran en el ANEXO D.

Reactor 1. La Figura 19 muestra la isoterma y DTP obtenidas para el catalizador A-180. La isoterma fue similar a la de los catalizadores B1 y B2 y corresponde a una isoterma tipo IV, propia de materiales mesoporosos. En la adquisición de la isoterma, luego de la adsorción monocapa y llenado de multicapas que comprende la región desde punto 1 al 2 en la Figura 19a, ocurrió la condensación capilar del N_2

en los mesoporos de las muestras, que finaliza cuando se cierra el bucle de histéresis, en este caso a presiones relativas cercanas a 0,7.

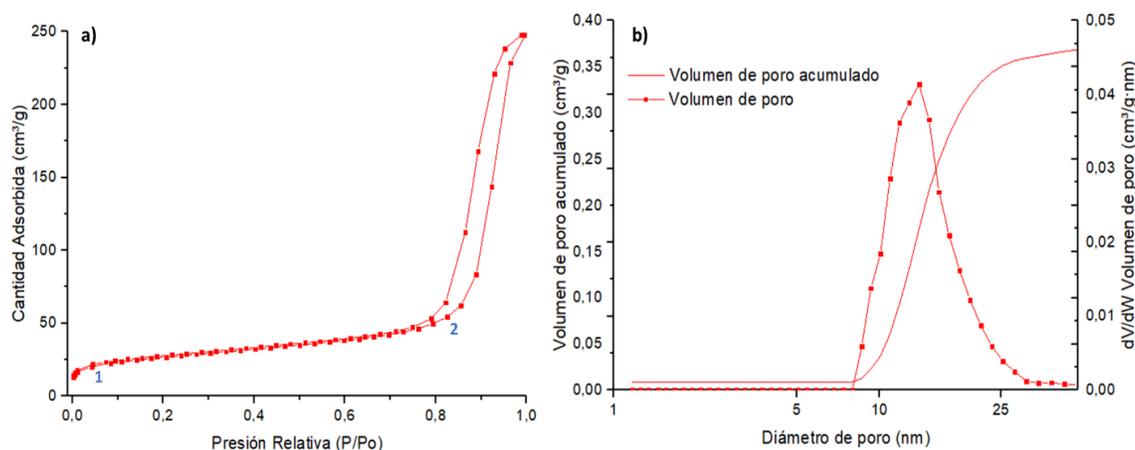


Figura 19. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador A-180.

El aumento agudo de la cantidad adsorbida entre P/P_0 de 0,8 y 1,0, y la presencia de histéresis tipo H1 puede indicar que los poros son ordenados y con distribución monomodal, como se observa en Figura 19b, en la que los diámetros de poro tienen en promedio 14 nm y van desde 8 nm hasta 27 nm. Sin embargo, este tipo de histéresis H1 también puede corresponder a redes de poros de cuello de botella en las que el ancho del cuello de poro es similar al ancho de la cavidad del poro [69, 73].

La Figura 20 muestra la isoterma de adsorción – desorción del catalizador B3-0. En este caso, el bucle de histéresis no se cerró a presiones relativas cercanas a 0,7 como fue observado para los catalizadores A, B1 y B2, sino que se extiende hasta aproximadamente 0,4. La histéresis registrada corresponde a una combinación de los tipos H1 y H3. La histéresis H3 se observa entre presiones relativas de 0,40 y 0,78 y su presencia está relacionada con agregados no rígidos, probablemente coque, en redes de poros que no están completamente llenos con el condensado

[69]. Sin embargo, el origen de esta segunda histéresis no está completamente entendido [70]. Una posible explicación es que el material contiene una fracción de mesoporos irregulares de menor tamaño que los mesoporos principales del material. Esto se puede explicar por la presencia de dos familias de poros observadas en Figura 20b. En donde, aparte de los poros en la región de 10 a 23 nm, que también fueron observados para los catalizadores A, B1 y B2, se encontraron poros de tamaño menor a 5 nm que corresponderían a los agregados no rígidos.

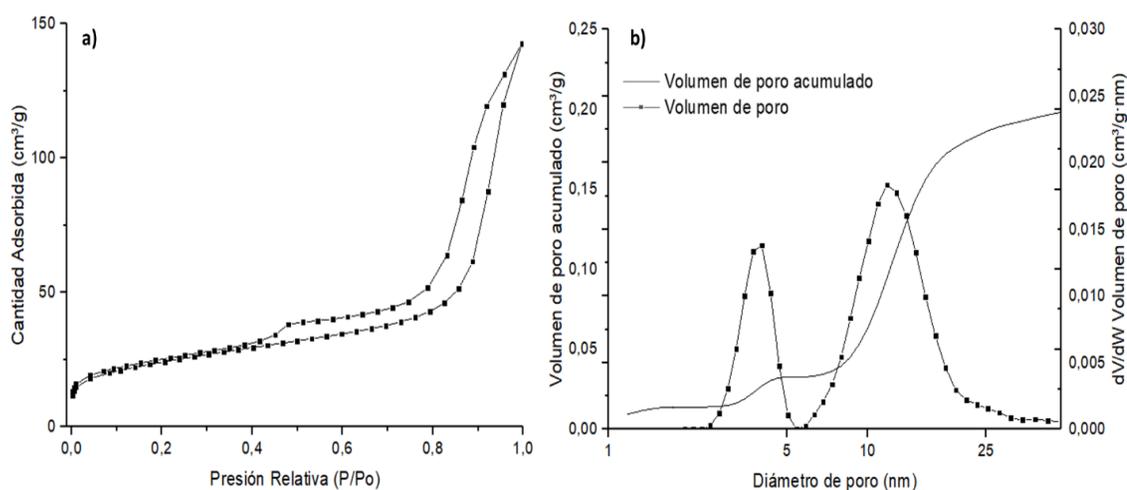


Figura 20. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador B3-0. Área superficial: 86,0 m²/g.

La presencia de coque en forma de agregados no rígidos en los catalizadores B3 fue confirmada con el análisis de la isoterma para el mismo material luego de ser sometido a calcinación en flujo de aire; las gráficas se muestran en la Figura 21. La presencia de una única histéresis tipo H1 y distribución monomodal de poros indica que efectivamente, los depósitos formados sobre el catalizador B3, fueron aglomeraciones o condensados de carbono que se removieron por medio de la calcinación del catalizador. La presencia de esas aglomeraciones de carbono

condujo a la formación de poros más pequeños, de tamaño menor a 5 nm sobre el catalizador B3. Además, el área superficial del catalizador gastado (86,0 m²/g) se recuperó al ser calcinado, con el cual se obtuvo un área de 173,8 m²/g.

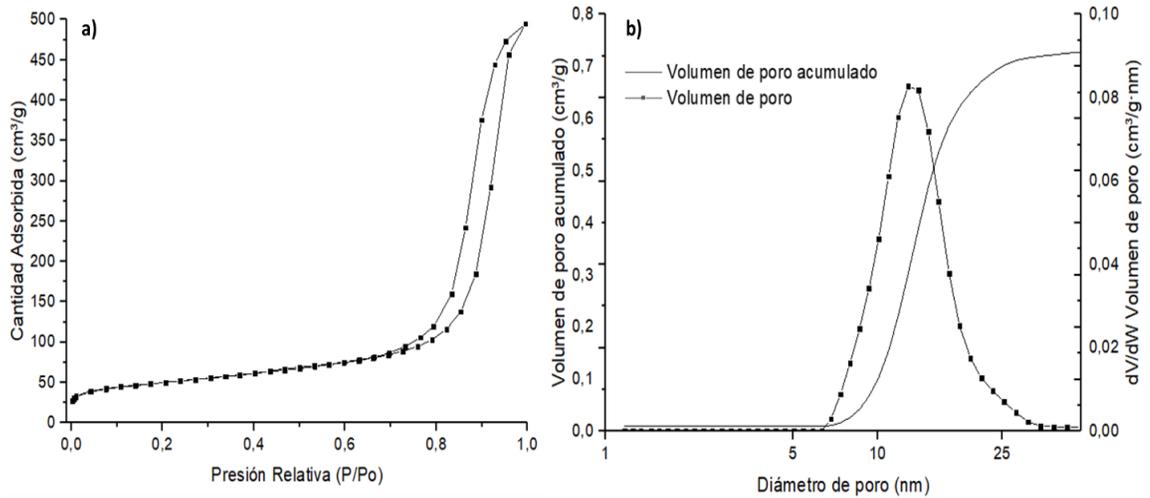


Figura 21. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador B3-0 gastado y calcinado. Área superficial: 173,8 m²/g.

La Figura 22 muestra la distribución de tamaño de poro de los catalizadores B1-0, B3-0 y B5-0. Si se observa la familia de poros que predomina en todas las muestras, entre 5 y 25 nm, se evidencia un corrimiento en la distribución del tamaño de poros a medida que se avanza hacia abajo en el lecho B. Es decir, el catalizador B1, en la parte superior del lecho, presentó poros de 14 nm; en la mitad del lecho, el catalizador B3, 11 nm; y el catalizador B5, en el fondo del lecho, 9 nm. Este comportamiento podría ser debido a la transformación secuencial que ocurre en los lechos a escala industrial [8]. Las moléculas grandes se hidrotentan y craquean desde la parte superior, de tal forma que en cada sección o altura del lecho, los catalizadores se encuentran con moléculas de tamaño cada vez menor que se pueden depositar más hacia adentro de los poros.

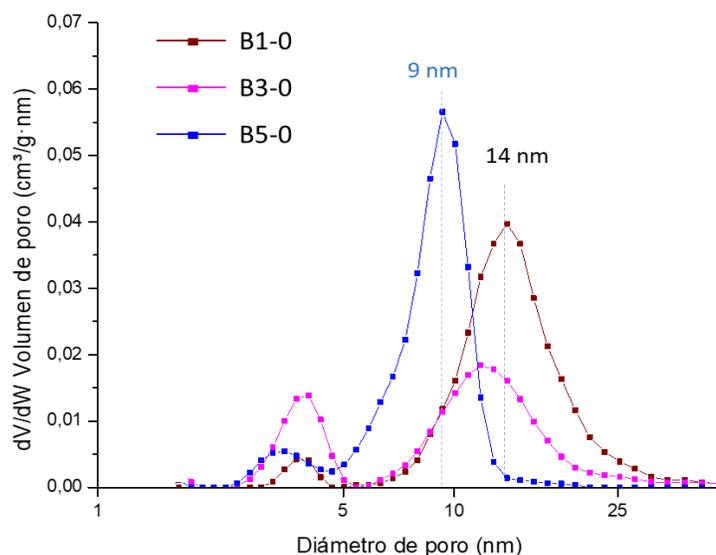


Figura 22. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores B1-0, B3-0 y B5-0.

La isoterma y DTP de los catalizadores B4 y B5 (reactor 1) fueron similares a las de los catalizadores del reactor 2 que se describen en seguida.

Reactor 2. La Figura 23 muestra la isoterma y distribución de tamaños de poro para el catalizador D3-90. La forma de isoterma obtenida fue similar para todos los catalizadores gastados del reactor 2 (ver ANEXO D). Esta histéresis es típica para materiales porosos desordenados con poros bloqueados y/o con forma de cuello de botella [74, 75]. La parte inicial de la isoterma (punto 1, Figura 23) corresponde a la adsorción de la monocapa, seguida del llenado progresivo en multicapas hasta llegar al punto 2, en donde comienza la condensación capilar. Entre más agudo sea el aumento de la cantidad adsorbida entre los puntos 2 y 3, indica una distribución de tamaño de poro relativamente más estrecha. La inflexión observada en 2', indica que la condensación capilar se está dando en poros de diferente tamaño; lo cual se evidencia por la presencia de dos familias de poros (Figura 23b). En el punto 3, se ha completado el llenado de los poros y comienza la desorción. Se tiene evidencia que los poros son del tipo cuello de botella debido a la forma de la isoterma de desorción. En un primer paso, del punto 3 al 4, ocurre la desorción del nitrógeno

que ocupó el cuello de los poros, y luego, del 4 al 5, ocurre la desorción del resto del poro, como se representa en el esquema y con base en lo reportado en la literatura [74, 76].

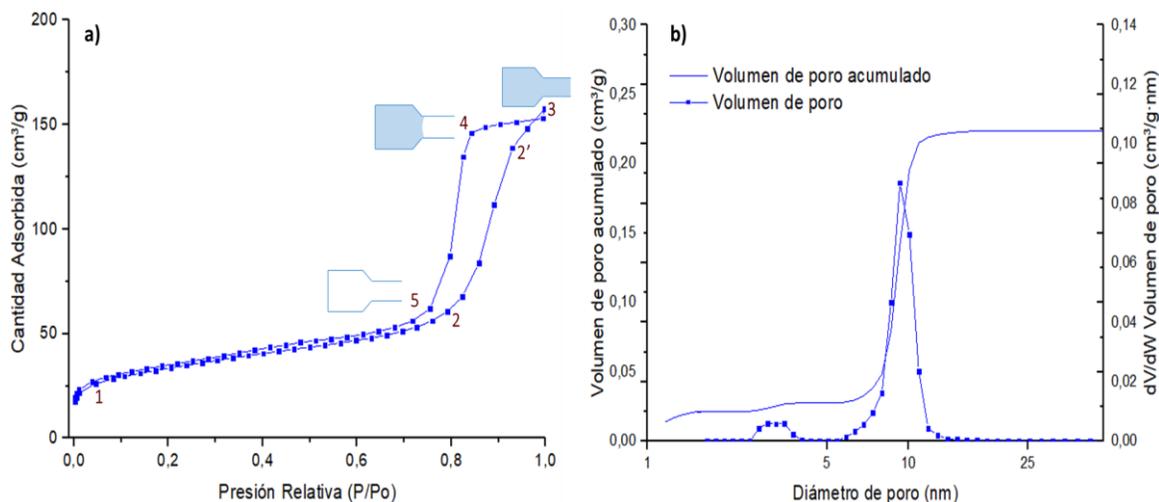


Figura 23. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (a) y distribución de tamaño de poro (b) del catalizador D3-90.

2.3.1.2 Área superficial y área de microporos. A partir de los resultados de las propiedades texturales: área superficial y porcentaje de área de microporos (ver datos completos en ANEXO E) de los catalizadores gastados se construyeron diagramas de caja y bigotes. Estos diagramas se presentan en función de (1) la altura donde fueron muestreados, para los tres valores de θ ; y (2) de la posición angular para cada lecho analizado.

Reactor 1.

Efecto de la altura. La Figura 24 presenta diagramas de caja y bigotes de las propiedades texturales para los catalizadores gastados del reactor 1 en función de la altura. No se comparó las áreas superficiales de los catalizadores gastados con las mismas propiedades del catalizador fresco, antes del proceso de HDT, debido a

aspectos de confidencialidad establecidos por parte del proveedor del catalizador. Se observa que las tres primeras secciones del reactor, correspondientes a los catalizadores A, B1 y B2 no parecen cambiar el área específica. La zona del medio e inferior sí demuestra cambios apreciables. En particular, el área desciende drásticamente en el centro (catalizador B3) y luego se recupera al alejarse de él.

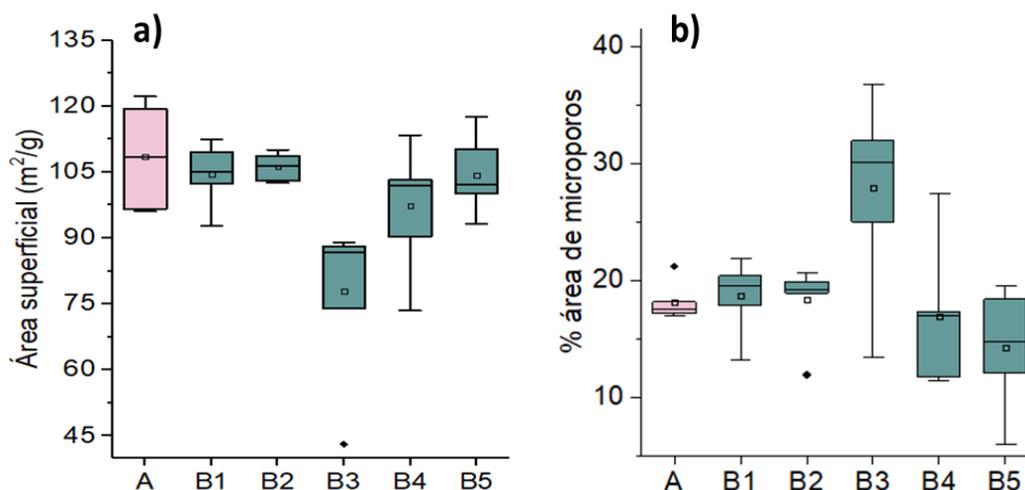


Figura 24. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a) y porcentaje de área de microporos (b) en función de los catalizadores gastados del reactor 1. Lechos

■ A ■ B

Por su parte, los resultados de porcentaje de área de microporos presentados en la Figura 24b muestran mayor valor para el catalizador B3, lo cual indica que la disminución significativa del área está acompañada por la formación de microporos en esta zona particular del lecho B. Las características texturales del catalizador B3 pueden ser ocasionadas por mayor cantidad de depósitos de coque y/o metales que se acumulan en el pellet del catalizador.

Efecto de la posición angular. La Figura 25 presenta diagramas de caja y bigotes del área superficial y el porcentaje de microporos del lecho B en función de la posición angular del catalizador dentro del reactor 1. Se encontró que al aumentar

el ángulo, disminuye el área superficial y aumenta el porcentaje de área de microporos. Lo que puede indicar que se están presentando velocidades de desactivación diferentes en cada coordenada angular como consecuencia de una posible canalización del flujo o caminos preferenciales de la carga.

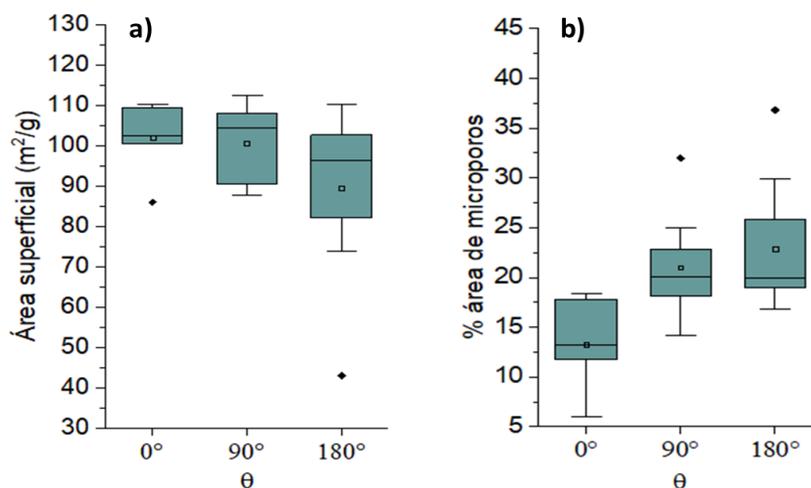


Figura 25. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a) y porcentaje de área de microporos (b) en función de la coordenada angular θ , de los catalizadores gastados del lecho B.

Reactor 2.

Efecto de la altura. La Figura 26 presenta diagramas de caja y bigotes de las propiedades texturales para los catalizadores del reactor 2 en función de la altura. Se observa que el área superficial fue menor para el catalizador E1; pero no sería adecuado hacer comparaciones, ya que cada lecho proviene de un catalizador que puede tener características texturales diferentes. Sin embargo, es interesante observar que los resultados del porcentaje de área de microporos muestran un aumento progresivo desde la parte superior hacia abajo de los lechos, lo cual puede estar asociado con depósitos que contribuyen a la desactivación del catalizador.

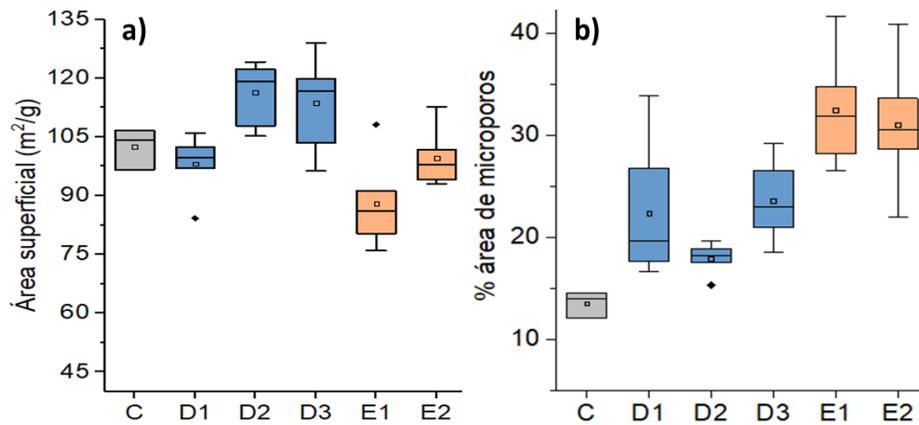


Figura 26. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a) y porcentaje de área de microporos (b) en función de los catalizadores gastados del reactor 2. Lechos:
 C D E

Efecto de la posición angular. La Figura 27 presenta los diagramas de caja y bigotes del área superficial y el porcentaje de área de microporos en función de la posición angular, para los lechos D y E. El área superficial se mantiene igual en el lecho D y el porcentaje de área microporosa disminuye muy levemente al aumentar la coordenada angular. El área superficial en el lecho E aparentemente disminuye en promedio, de 98 a 88 m²/g a al aumentar el ángulo y el porcentaje de área de microporos no cambió. Los resultados anteriores indican que no hay diferencias apreciables en relación con los cambios en función de la posición angular en el reactor 2.

2.3.2 Análisis de la cantidad de carbono en los catalizadores gastados

2.3.2.1 Cantidad de carbono en la superficie del pellet y en la muestra en polvo. Se analizó la cantidad de carbono (por XPS) presente en la superficie externa del pellet y en la superficie de las partículas recuperadas luego de macerar los pellets (muestra en polvo). La Tabla 7 muestra la concentración de carbono en las muestras B3-90 y E1-0.

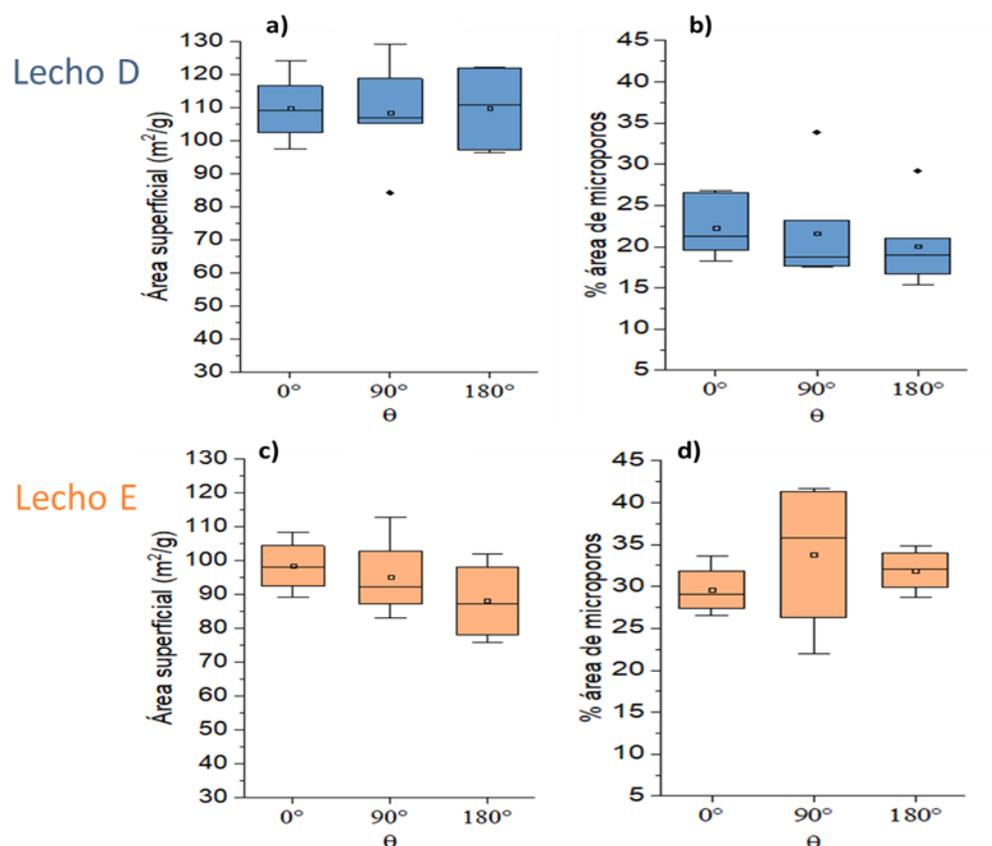


Figura 27. Diagramas de caja y bigote para el área superficial (a, c) y porcentaje de área de microporos (b, d) en función de la coordenada angular (θ) de los catalizadores gastados del lecho D y E.

Tabla 7. Cuantificación superficial relativa de los catalizadores B3(90°) y E1-0 analizados en pellet y polvo.

Catalizador	Carbono [%p/p]	
	Muestra en pellet	Muestra en polvo
B3-90	52,3	17,2
E1-0	32,6	15,8

Los depósitos de carbono o coque predominan en la parte externa del catalizador gastado. En el caso del B3-90, se encuentra en un 52%p/p en el pellet y 17%p/p en el polvo. Para el catalizador D3-0, el cambio fue de 33%p/p (pellet) a 16%p/p (polvo). La Figura 28 muestra los perfiles de concentración de carbono en la sección

transversal de los pellets, obtenidos por SEM-EDS. Se observa que la mayor concentración se obtuvo hacia la parte externa del pellet de los catalizadores analizados. Estos perfiles son típicos en los catalizadores industriales y ocurren debido a que los depósitos de coque taponan la entrada hacia el centro del pellet de catalizador [23]. Dichos depósitos se pueden formar por reacciones de policondensación que tienen lugar desde el primer contacto entre la superficie externa del pellet y los hidrocarburos del alimento.

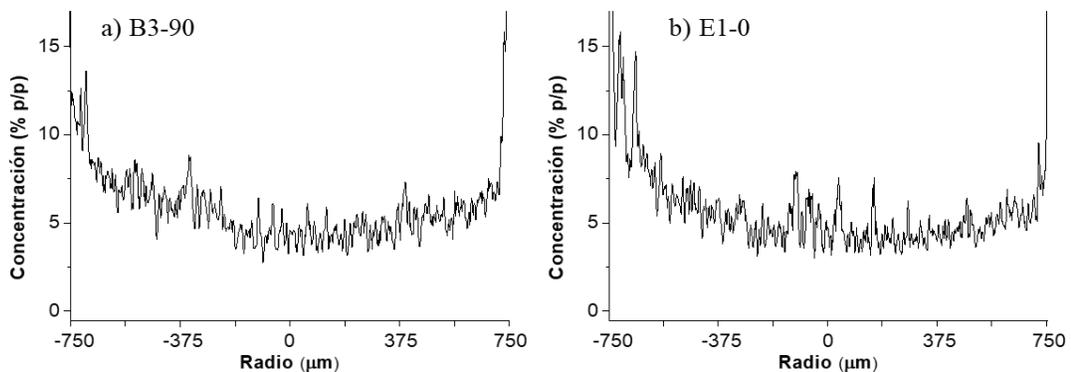


Figura 28. Perfiles SEM-EDX del contenido de carbono en los catalizadores B3-90 y E1-0.

2.3.2.2 Carbono total en los catalizadores gastados. Las Figura 29 y Figura 30 muestran los diagramas de contorno de la cantidad de carbono presente en el bulk de los catalizadores según su distribución espacial para los reactores 1 y 2, respectivamente. Las zonas de color oscuro representan los catalizadores con mayor contenido de carbono. Estos diagramas fueron construidos a partir de los valores del contenido de carbono total que se muestran en el ANEXO F. De forma general, se observó mayor cantidad de carbono en el primer reactor que en el segundo.

Reactor 1. La cantidad de carbono aumentó desde la parte superior del lecho (catalizador A) hasta la mitad, donde se muestreó el catalizador B3; luego disminuyó

drásticamente para los catalizadores ubicados en la parte inferior (catalizadores B4 y B5). No se observaron cambios apreciables en función de la posición angular. El catalizador que presentó mayores contenidos de carbono, también tuvo el área superficial más baja (Figura 24). Lo que indica que los depósitos de carbono o coque conducen directamente a la disminución del área superficial en el catalizador.

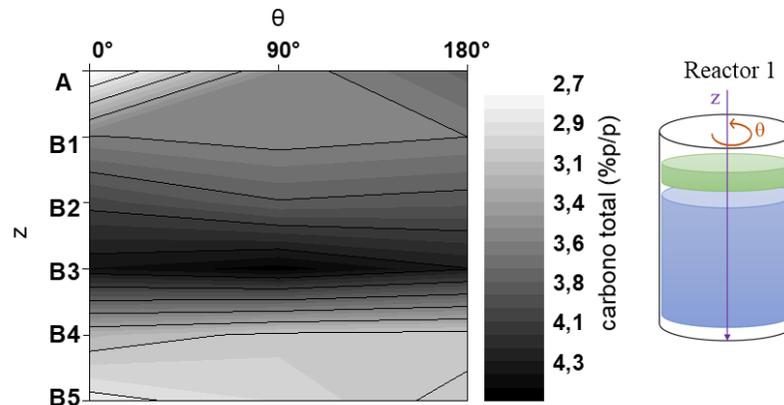


Figura 29. Diagrama de contorno de la concentración de carbono total en los catalizadores del reactor 1 en función de la posición espacial.

Por otra parte, el perfil de temperatura en el reactor 1 (Anexo B, Figura B1) muestra que en la mitad del lecho estuvo a menores temperaturas durante los primeros 80 días de operación, acompañada de un aumento en la caída de presión. Teniendo en cuenta que las altas temperaturas promueven la formación de coque en los catalizadores, en este caso no es clara la razón por la que se obtuvo mayor cantidad de carbono en la mitad del lecho.

Reactor 2. La concentración de carbono en reactor 2 aumentó hacia la parte final del lecho, como se observa en el diagrama de contorno (Figura 30). Este perfil concuerda con lo reportado en la literatura [29, 31]. Estos cambios ocurren debido a que la temperatura tiende a aumentar hacia abajo del lecho como consecuencia de las reacciones exotérmicas que tienen lugar. En este caso, el perfil de temperatura mostró un aumento leve de la temperatura dentro del lecho (Anexo B,

Figura B2). Considerando los resultados del porcentaje de área de microporos obtenido para este reactor (Figura 26), es posible que con los depósitos de coque se promueva la formación de microporos en los catalizadores. Por otra parte, no se observaron mayores tendencias en la cantidad de carbono en función de la coordenada angular.

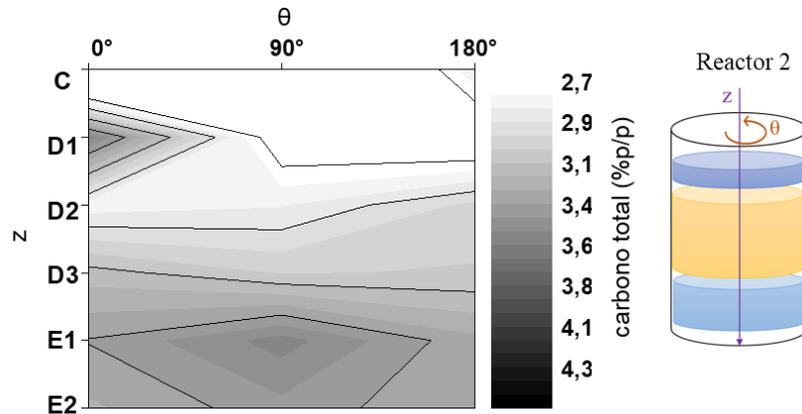


Figura 30. Diagrama de contorno de la concentración de carbono total en los catalizadores del reactor 2 en función de la posición espacial.

2.3.3 Análisis de las especies de carbono presentes en los catalizadores gastados. Se estudió la naturaleza del coque con respecto a la posición axial de los catalizadores en el lecho B, del reactor 1 y se comparó con el coque depositado en los catalizadores D2-0 y E2-0 del reactor 2.

2.3.3.1 Análisis Termogravimétrico. La Figura 31 presenta los termogramas obtenidos de los catalizadores B2-90, B3-0, y B4-180 del reactor 1 (a) y, D2-0 y E2-0 del reactor 2 (b). Todas las curvas mostraron tres regiones principales de pérdida de masa. Una región a temperaturas menores de 250 °C, que corresponde a la pérdida de agua y especies físicamente adsorbidas. Las otras dos regiones de

pérdida de masa están relacionadas con la combustión de los depósitos de coque del catalizador gastado y se representan como zona 1 y zona 2 en la Figura 31.

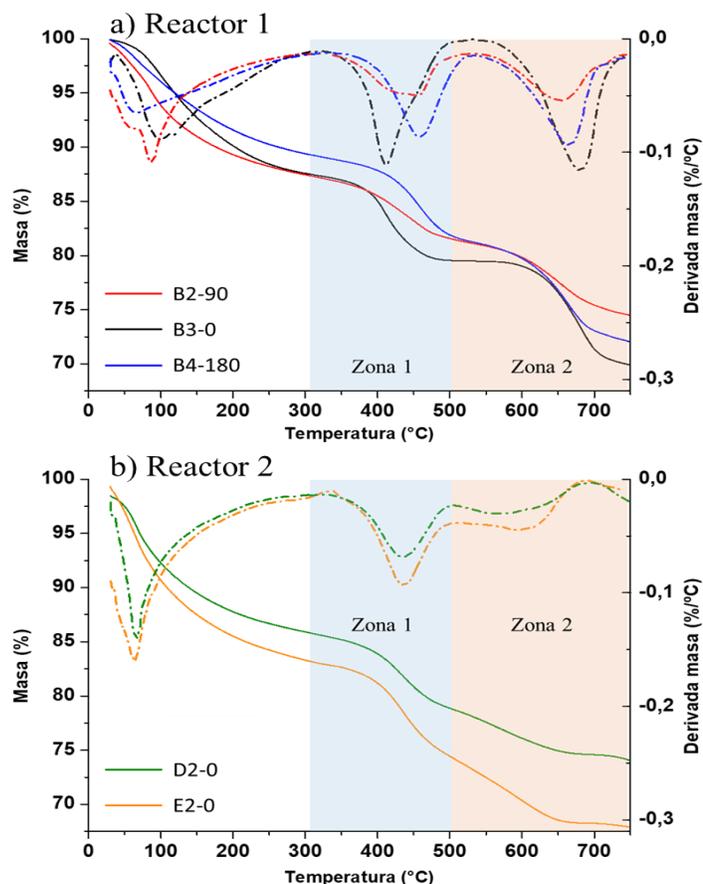


Figura 31. Pérdida de peso (líneas sólidas) y sus derivadas respecto a la temperatura (líneas discontinuas) de los catalizadores B2-90, B3-0 y B4-180 del reactor 1 (a), y D2-0 y E2-0 del reactor 2 (b).

La pérdida de masa en la zona 1, desde 320 hasta 530 °C, se asocia con la combustión de coque no refractario o *soft coke*; es decir, compuestos carbonáceos que generalmente se transforman a temperaturas relativamente bajas. Mientras que la pérdida de masa en la zona 2, entre 530 y 740 °C, se relaciona con la oxidación del coque refractario o *hard coke* [30]. Las mismas contribuciones fueron encontradas para los catalizadores B1-180 y B5-90 (ANEXO G).

A partir de las curvas termogravimétricas se estimó la cantidad de coque refractario y no refractario a través del porcentaje de pérdida de masa en cada zona. La Tabla 8 muestra esos porcentajes de pérdida de masa (%) de las muestras analizadas, la temperatura a la que ocurre la mayor pérdida de masa y la relación entre el coque no refractario y refractario (NR/R).

Tabla 8. Porcentajes de pérdidas de masa en cada zona determinadas por TGA.

Catalizador	Zona 1		Zona 2		Relación pérdida de masa Coque NR/R**
	Coque no refractario (NR)		Coque refractario (R)		
	Pérdida masa (%)	Temperatura* (°C)	Pérdida masa (%)	Temperatura* (°C)	
B1-180	6,5	440,7	5,6	665,5	1,2
B2-90	5,6	444,1	6,2	654,2	0,9
B3-0	7,7	411,7	9,5	680,0	0,8
B4-180	7,4	458,0	9,3	664,4	0,8
B5-90	5,7	443,2	8,7	670,1	0,7
D2-0	6,9	435,1	4,4	594,0	1,6
E2-0	8,9	435,4	6,0	597,0	1,5

*Temperatura de la mayor pérdida de masa

** Relación entre la pérdida de masa zona 1 (coque no refractario) y de la zona 2 (coque refractario)

De acuerdo con los resultados, se acumula más coque a partir del centro del lecho B (catalizador B3-0). Además, se puede notar que la relación entre coque NR/R disminuye hacia abajo en el lecho. Lo cual indica que en este caso, la reactividad del coque no depende de la cantidad acumulada; y que los depósitos de carbono tienden a formar estructuras más refractarias a medida que se avanza en el lecho catalítico. Esta última tendencia ha sido reportada por Torres-Mancera *et al.* (2015) para el análisis de la desactivación de catalizadores durante el HDT en un reactor a escala banco [30].

La temperatura de la máxima pérdida de peso en la zona 1 para el catalizador B3-0 (412 °C) fue considerablemente menor que para el resto de los catalizadores estudiados. Por lo tanto, las especies de coque no refractario en esta muestra al parecer son más 'blandas' ya que necesitan menor temperatura para ser eliminadas. Por otra parte, el coque depositado en los catalizadores D2-0 y E2-0 del reactor 2 presentó relaciones NR/R de 1,6 y 1,5 respectivamente (Tabla 8). Estos valores fueron mayores a los obtenidos para los catalizadores del reactor 1, lo que indica que en los catalizadores del segundo reactor se deposita más coque no refractario que refractario. Esta diferencia se justifica en el hecho que una de las funciones principales del reactor 1 es retener las grandes moléculas de hidrocarburo que tienen mayor tendencia a formar coque.

2.3.3.2 Análisis estructural del coque por espectroscopía Raman. La Figura 32 muestra los espectros Raman del coque depositado sobre los catalizadores B2-0, B3-0, B4-180 y E2-0. En el espectro se observan dos bandas principales; la primera ubicada a ca. 1605 cm^{-1} y la otra a 1350 cm^{-1} . La señal a 1605 cm^{-1} se atribuye a la denominada banda gráfica (G) y es ocasionada por el movimiento del enlace de estiramiento dentro del plano de los carbonos sp^2 . La segunda (1350 cm^{-1}) es asignada a la banda de carbono defectuoso (D_1) y está relacionada con el modo de respiración de los clusters de anillos en los planos del grafito [77]. La intensidad de esta banda incrementa con la cantidad de defectos en la estructura ideal del grafito. También están presentes otras señales solapadas con las bandas G y D_1 que se indican en la Figura 33 en donde se muestra la descomposición del espectro Raman del catalizador B3-0. La señal ubicada en 1507 cm^{-1} (banda D_3) es asignada a defectos estructurales de los carbonos aromáticos. La señal a 1230 cm^{-1} denominada banda D_4 , representa las vibraciones del enlace alifático C-H. [20, 72].

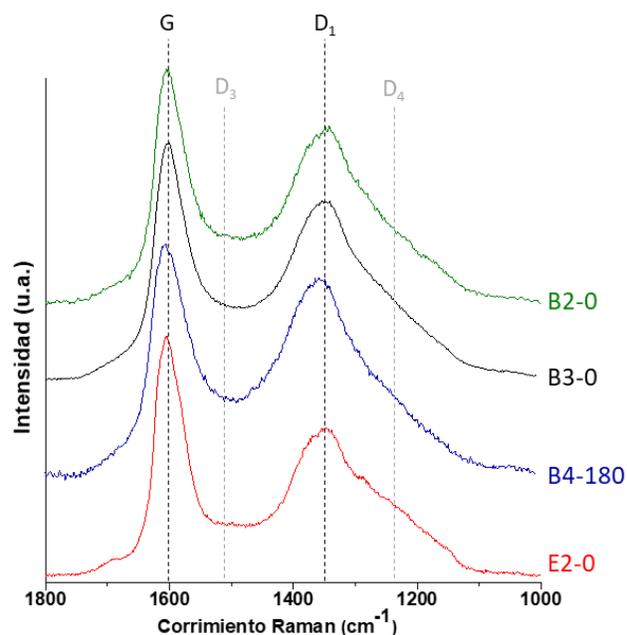


Figura 32. Espectros Raman del coque depositado en los catalizadores B2-0, B3-0, B4-180 (reactor 1) y E2-0 (reactor 2).

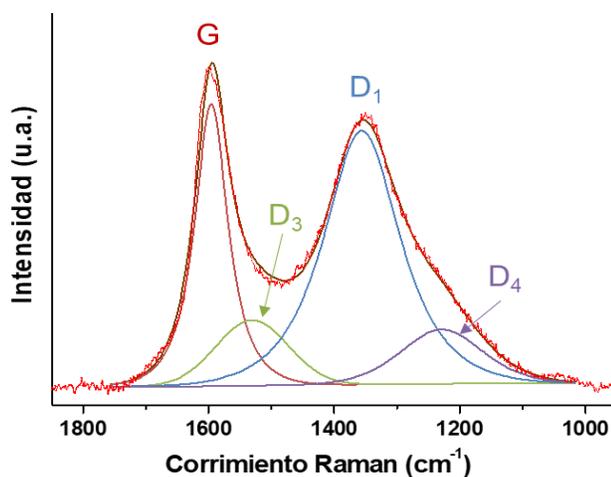


Figura 33. Descomposición del espectro Raman para el catalizador B3-0.

Los espectros Raman de los catalizadores del reactor 1 (B2-0, B3-0 y B4-180) presentaron curvas similares, es decir, tienen contribuciones parecidas de las señales descritas anteriormente. Por su parte, el espectro del catalizador E2-0 perteneciente al reactor 2, mostró un incremento en la contribución de la señal D₄

(1230 cm^{-1}), lo que indica mayor porcentaje de carbonos alifáticos en este catalizador.

Las características de las señales luego de la descomposición del espectro Raman pueden indicar detalles acerca de la naturaleza del coque depositado. La relación entre las áreas de las señales D₁ y G, I_{D1}/I_G , indica el grado de ordenamiento de los depósitos de carbono en la muestra; valores pequeños indican un alto grado de ordenamiento y la presencia de estructuras de carbono tipo grafitico. La Tabla 9 muestra esta relación I_{D1}/I_G para los catalizadores analizados.

Tabla 9. Parámetros de las bandas Raman del coque para los catalizadores B2-0, B3-0, B4-180 (reactor 1) y E2-0 (reactor 2).

Catalizador	I_{D1}/I_G
B2-0	2,19
B3-0	2,12
B4-180	2,20
E2-0	1,48

La relación I_{D1}/I_G de los catalizadores del reactor 1 fue alrededor de 2,1. Esto puede indicar que los depósitos de coque tienen gran contribución de estructuras amorfas. Además, las características de los depósitos formados sobre el catalizador no cambian con su localización axial dentro del reactor para los tres catalizadores analizados. Por su parte, la relación I_{D1}/I_G para el catalizador E2-0 (reactor 2) fue de 1,48, menor a lo encontrado para los catalizadores B2-0, B3-0 y B4-180 (reactor 1). Lo que podría indicar un mayor ordenamiento de los depósitos de coque formado.

Aunque fueron pocos los catalizadores analizados, los resultados anteriores pueden indicar que la cantidad del coque formado en los catalizadores no es directamente proporcional al grado de ordenamiento. La temperatura de operación en el reactor 2 fue mayor a la del reactor 1, lo que puede afectar para la formación del coque más

organizado. A pesar que el coque en el catalizador E2-0 presentó el mayor ordenamiento (tipo gráfico) entre los catalizadores analizados, se logró oxidar a una temperatura de 597 °C (Tabla 8), mientras que la oxidación del coque refractario en los catalizadores del reactor 1 se realizó entre 664 y 680 °C, por lo que se podrían considerar como aglomerados altamente condensados pero menor ordenamiento gráfico.

2.3.4 Análisis de la cantidad de metales (Ni y V) en los catalizadores gastados

2.3.4.1 Cantidad de Ni y V en la superficie del pellet y en la muestra en polvo.

La cantidad de Ni y V presente en la superficie externa del pellet y en la muestra en polvo se determinó mediante XPS. La Tabla 10 muestra la concentración de estos metales para los catalizadores B3-90 y E1-0.

Tabla 10. Cuantificación superficial relativa de los catalizadores B3-90° y E1-0 analizados en pellet y polvo.

Catalizador	Níquel [%p/p]		Vanadio [%p/p]	
	Muestra en pellet	Muestra en polvo	Muestra en pellet	Muestra en polvo
B3-90	0,8	2,3	3,7	3,2
E1-0	1,5	1,2	3,3	3,2

Para el catalizador B3-90, la cantidad de níquel fue menor en el pellet (0,8%) que en el polvo (2,3%); mientras que para el vanadio, la tendencia observada fue contraria, un poco mayor en el pellet (3,7%) que en el polvo (3,2%). En el caso del catalizador E1-0 se obtuvieron contenidos levemente mayores para ambos metales en la superficie del pellet. Para complementar el análisis, la Figura 34 muestra los perfiles de concentración de níquel y vanadio de la sección transversal de los pellets de los mismos catalizadores. Se observa perfil en forma de U para el vanadio, es decir, mayor concentración del metal en los bordes del pellet, como se encontró por XPS. El perfil del níquel tiene a ser más homogéneo a través del pellet.

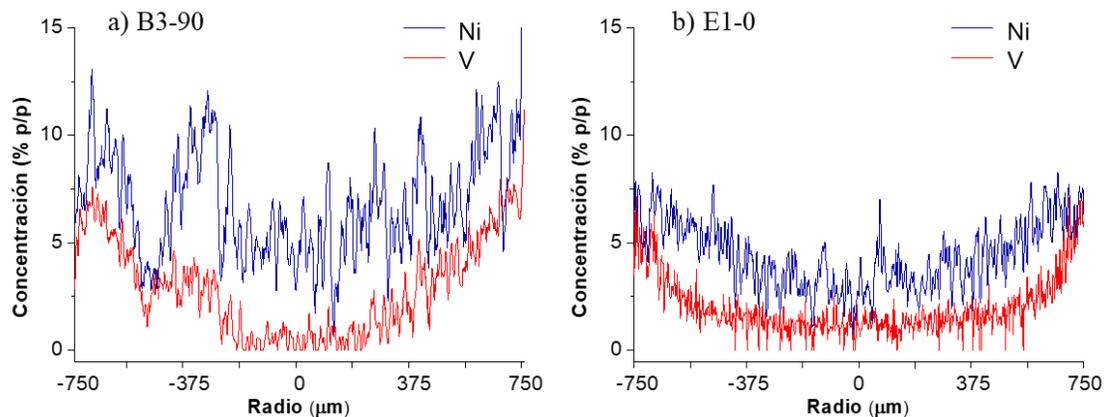


Figura 34. Perfiles SEM-EDX del contenido de carbono en los catalizadores B3-90 y E1-0.

Los perfiles de acumulación de vanadio en la parte externa del pellet han sido reportados por otros autores [43] y pueden originarse por impedimentos estéricos de la porfirina de vanadio que no le permite penetrar los poros del material [22]. Este proceso está íntimamente relacionado con las propiedades texturales del catalizador.

Aunque el níquel mostró valores un poco mayores hacia los bordes, no es posible concluir con certeza el proceso que tiene lugar durante su acumulación. Esto debido a que el níquel también hace parte de los metales activos, el cual se impregna en el interior de los poros del catalizador durante su preparación [78]. Por lo tanto, en este estudio no fue posible distinguir si el níquel observado proviene del catalizador fresco o del alimento.

2.3.4.2 Cantidad de Ni y V en superficie y el bulk. Centrando el estudio a la cantidad de níquel y vanadio depositados en los catalizadores según su localización, a continuación se presentan los resultados de la cantidad de estos metales obtenidos por XPS (superficial) y por ICP-OES (bulk). Las comparaciones se realizaron entre los catalizadores del mismo lecho.

Reactor 1. La Figura 35 muestra los diagramas de contorno obtenidos a partir de la cantidad superficial y en *bulk* de Ni y V en los catalizadores del reactor 1. Aunque ambos diagramas tienen escalas de porcentajes diferentes, las tendencias observadas fueron las mismas. Las zonas oscuras representan las localizaciones de los catalizadores con mayores contenidos de metales. Se decidió presentar los resultados como la suma de los porcentajes en peso de Ni + V ya que ambos el análisis por separado de esos metales presentaron tendencias similares (ver ANEXO H).

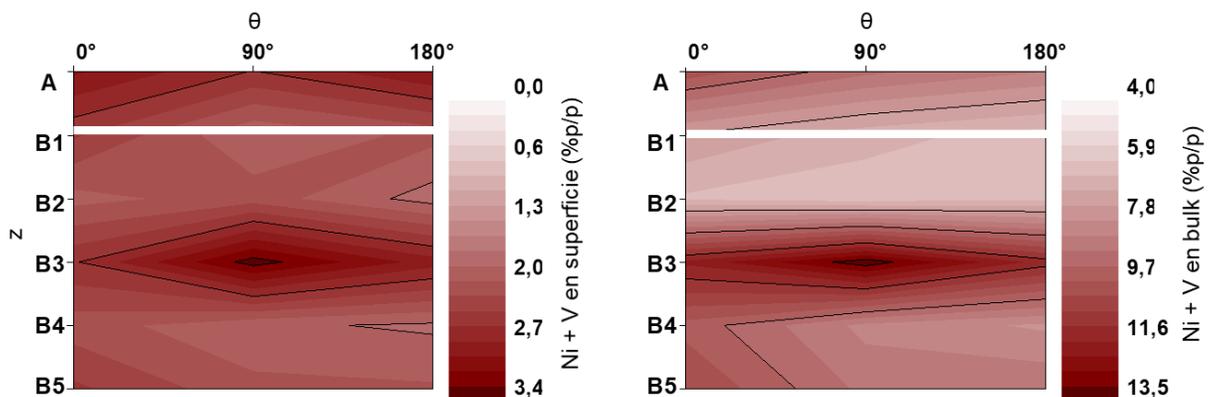


Figura 35. Diagramas de contorno para el contenido de Ni y V en los catalizadores del reactor 1. Contenido en superficie (izquierda) y en *bulk* (derecha).

En los diagramas de contorno de la Figura 35, se observa que el contenido de Ni y V fue significativamente mayor para los catalizadores de la mitad del lecho B (catalizadores B3). Lo cual es consistente con los resultados anteriores, ya que en esa altura se obtuvo la menor área superficial (Figura 24) y la mayor cantidad de carbono (Figura 29). Según el perfil de temperatura, la mitad del lecho estuvo a menores valores comparados con la parte superior e inferior. Un perfil no uniforme de temperatura puede dar velocidades de reacción muy diferentes en diferentes zonas de los lechos catalíticos. En este caso, al igual que en los resultados de los depósitos de carbono, no es clara la razón por la cual se obtuvo mayor cantidad de níquel y vanadio en la mitad del lecho, dado que estuvo a menor temperatura. Por

lo anterior, se hace necesario estudiar con mayor profundidad la hidrodinámica del reactor y relacionarla con sus perfiles de temperatura.

En cuanto a los cambios en la coordenada angular, ambos diagramas de contorno muestran valores del contenido de níquel y vanadio muy levemente mayores hacia la zona donde $\theta = 0^\circ$ (excepto para el catalizador B3), lo que podría indicar que la desactivación no está ocurriendo en igual magnitud en los catalizadores de la misma altura.

Reactor 2. La Figura 36 muestra los diagramas de contorno de la cantidad de Ni y V superficial y en *bulk* presente en los catalizadores del reactor 2. Los diagramas para cada uno de los metales por separado tuvieron tendencia similar (ANEXO I). No se observaron cambios en función de la coordenada angular. Tanto para el análisis superficial como en *bulk*, la cantidad de metales disminuye hacia abajo en los lechos catalíticos. Esto ocurre debido a las reacciones secuenciales que tienen lugar durante el HDT, las cuales dependen de las propiedades de cada uno de los lechos catalíticos. En este caso, en el lecho E se promueven más las reacciones de HDS que las de HDM, lo que se refleja en un menor envenenamiento de estos catalizadores por el metal (Ni y V) depositado.

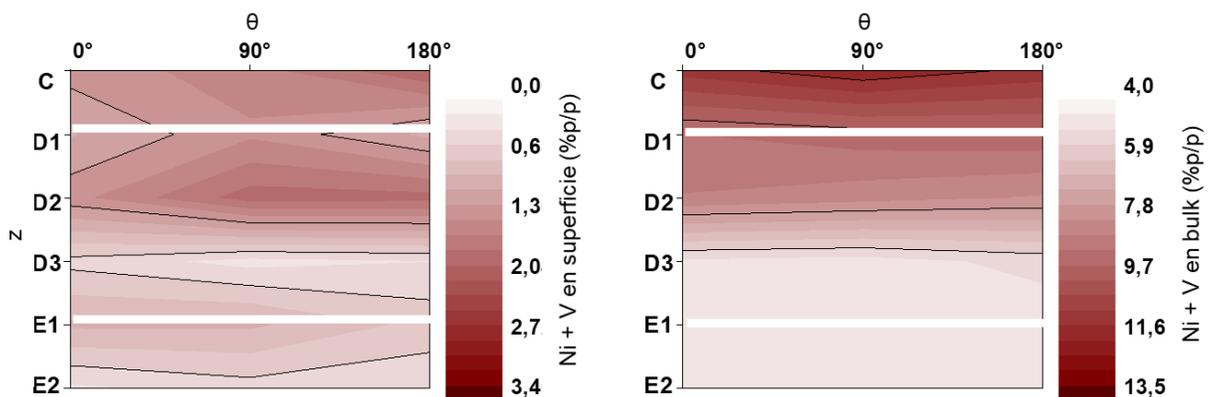


Figura 36. Diagramas de contorno para el contenido de Ni y V en los catalizadores del reactor 2. Contenido en superficie (izquierda) y en bulk (derecha).

En conclusión, el níquel y vanadio que envenenan el catalizador y contribuyen a su desactivación, se depositan en mayor cantidad en los catalizadores del reactor 1 en donde ocurren principalmente reacciones de HDM.

2.4 CONCLUSIONES

De forma general, la cantidad de metales y coque depositados en los catalizadores fueron mayores en el reactor 1 que en el reactor 2. Sólo se observaron cambios leves en el contenido de metales en función de la coordenada angular, junto con cambios en el porcentaje de área de microporos. En el reactor 1 se obtuvo mayor acumulación de metales y coque en los catalizadores de la mitad del lecho, a pesar de ser la zona con menor temperatura del reactor 1. Los depósitos de metales y coque generaron una significativa disminución en el área superficial por bloqueo de poros. La relación entre el coque no refractario y refractario disminuyó a lo largo del lecho, pero el grado de ordenamiento del carbono se mantuvo invariable.

La acumulación de metales en los catalizadores del reactor 2 disminuyó desde la parte superior hacia abajo en los lechos, mientras que el coque aumentó. Teniendo en cuenta los resultados de las propiedades texturales, el porcentaje de área de microporos aumentó con el contenido de coque, por lo que es probable que el coque formado sobre el catalizador promueva la formación de microporos en los catalizadores. Los depósitos de carbono en los catalizadores del reactor 2 presentaron mayor cantidad de coque no refractario que de coque refractario, sin embargo, el grado de ordenamiento del carbono fue mayor que para los catalizadores del reactor 1.

3 CONCLUSIONES GENERALES

La metodología de análisis XPS que proporcionó espectros libres de carga fue la realizada empleando unas condiciones de compensación de carga de 50 μA y 2 eV (Flood Gun) y preparando las muestras de catalizadores gastados sobre cinta de carbono. Estos parámetros pueden ser utilizados e implementados en estudios que involucren muestras similares.

El análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores gastados muestreados en diferentes ubicaciones dentro de los dos reactores de la unidad UNIBON, permitió conocer aspectos específicos del proceso de desactivación que ocurrió durante un ciclo específico de operación. La desactivación de los catalizadores durante ese ciclo fue ocasionada por taponamiento (acumulación de metales y coque) identificado en la mitad del lecho en el reactor 1, es decir, en los catalizadores B3. Teniendo en cuenta las muestras analizadas, en este ciclo de operación no existieron problemas hidrodinámicos o de canalización de flujo en la planta durante el ciclo.

Los resultados presentados en el trabajo de investigación contribuyeron al estudio que debe realizar la industria para establecer y reformular esquemas catalíticos que serán empleados en ciclos operacionales posteriores.

4 RECOMENDACIONES

Es indispensable continuar el análisis riguroso de los catalizadores gastados en los ciclos en la unidad industrial.

Con base en los resultados de caracterización de catalizadores gastados de otros ciclos de operación, sería conveniente evaluar la viabilidad de incluir un lecho guarda en la mitad del reactor 1 que tenga capacidad de retener los agregados (no rígidos) de coque, para realizar una operación más adecuada.

Tener en cuenta las propiedades del catalizador fresco para un análisis más apropiado de la cantidad de depósitos formados. Para esto se hace necesario establecer alianzas con los proveedores de catalizadores.

Se recomienda profundizar el análisis de los depósitos de coque con el fin de determinar cuáles son los compuestos precursores del coque que están presentes en el alimento; con esto, sería posible rediseñar las cargas o revisar la dieta de la refinería.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRITISH PETROLEUM, BP Statistical Review of World Energy, June 2014, Nuclear. Energy. Recuperado en 12 diciembre, 2017. Disponible en www.bp.com/statisticalreview, 2014.
- [2] FURIMSKY, Edward. Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catalysis Today*, vol. 52, núm. 4, 1999. p. 381–495.
- [3] MARAFI, Meena; STANISLAUS, Anthony y FURIMSKY, Edward. Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts, Segunda Edición, Elsevier, 2010, p. 231–257.
- [4] SIE, ST. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 212, núm. 1–2, 2001. p. 129–151.
- [5] BARTHOLOMEW, Calvin. Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis. A Gen.*, vol. 212, núm. 1–2, 2001. p. 17–60.
- [6] FORZATTI, Pio y LIETTI, Lucca. Catalyst deactivation, *Catalysis Today*, vol. 52, 1999. p. 165–181.
- [7] ARGYLE, Morris y BARTHOLOMEW, Calvin. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review, *Catalysts*, vol. 5, núm. 1, 2015. p. 145–269.
- [8] ANCHEYTA, Jorge. Deactivation of heavy oil hydroprocessing catalysts: fundamentals and modeling, John Wiley. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016.
- [9] TOSHIMA, Hiroshi. Advances in guard-bed catalyst technologies, *Albemarle Catalysis Cour.*, núm. 81, 2013. p. 14.
- [10] EIJSBOUTS, Sonja. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 158, 1997. p. 53–92.
- [11] EIJSBOUTS, Sonja; VAN DEN OETELAAR, LCA; y VAN PUIJENBROEK, Rob. MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al₂O₃ and Co–Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts, *Journal of Catalysis*,

- vol. 229, núm. 2, 2005. p. 352–364.
- [12] ALMUTAIRI, Adel; BAHZAD, Dawoud y HALABI, Mamun. A comparative study on the performance of a catalyst system for the desulfurization of two kinds of atmospheric residues, Kuwait Export and Eocene residual oils, *Catalysis Today*, vol. 125, núm. 3–4, 2007. p. 203–210.
- [13] LEDOUX, Marc y HANTZER, Sylvan. Hydrotreatment catalyst poisoning by vanadium and nickel porphyrin: ESR and NMR, *Catalysis Today*, vol. 7, núm. 4, 1990. p. 479–496.
- [14] CALLEJAS, María, *et al.* Coke characterisation in aged residue hydrotreating catalysts by solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy and temperature-programmed oxidation, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 218, núm. 1–2, 2001. p. 181–188.
- [15] GUICHARD, Bertrand, *et al.* Aging of $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in working state, *Catalysis Today*, vol. 130, núm. 1, 2008. p. 97–108.
- [16] GUICHARD, Bertrand, *et al.* Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part II: The evolution of the mixed phase. Effects of deactivation, activation and/or regeneration, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 367, núm. 1–2, 2009. p. 9–22.
- [17] GUALDA, Géraldine y KASZTELAN, Slavik. Initial deactivation of residue hydrodemetallization catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 161, núm. 1, 1996. p. 319–337.
- [18] NINH, T.K.T., *et al.* A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 407, núm. 1–2, 2011. p. 29–39.
- [19] KOH, Jae Hyun, *et al.* Correlation of the deactivation of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in hydrodesulfurization with surface carbon species, *Applied Catalysis B Environ.*, vol. 86, núm. 3–4, 2009. p. 176–181.
- [20] GUICHARD, Bertrand, *et al.* Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part I: Coke depositions, study on the chemical nature and environment, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 367, núm. 1–2, 2009. p. 1–8.

- [21] VOGELAAR, Bas , *et al.* Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice, *Catalysis Today*, vol. 154, núm. 3–4, 2010. p. 256–263.
- [22] RANA, Mohan; *et al.* Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil, *Catalysis Today*, vol. 220–222. 2014. p. 97–105.
- [23] MARAFI, Abdulazem; HAUSER, Andre y STANISLAUS, Antony. Deactivation patterns of Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-MoP/Al₂O₃ catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization, *Catalysis Today*, vol. 125, núm. 3–4, 2007. p. 192–202.
- [24] FERREIRA, Célia, *et al.* Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: Characterization and reactivity, *Fuel*, vol. 98, 2012. p. 218–228.
- [25] SEKI, Hiroyu y YOSHIMOTO, Masao. Deactivation of HDS catalyst in two-stage RDS process. II. Effect of crude oil and deactivation mechanism, *Fuel Processing Technology*, vol. 69, núm. 3, 2001. p. 229–238.
- [26] SEKI, Hiroyu y KUMATA, Fumio. Deactivation of hydrodesulfurization catalysts for resids: Effect of hydrodemetallization operation conditions, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 126, 1999. p. 357–364.
- [27] GONZÁLEZ-CORTÉS, Sergio L. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst, *Applied Catalysis. A Gen.*, vol. 475, 2014. p. 270–281.
- [28] DENNY, Patrick J. y TWIGG, Martyn V. Factors determining the life of industrial heterogeneous catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 6, núm. C, 1980. p. 577–599.
- [29] AL-DALAMA, Khalida M. y STANISLAUS, Anthony. Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units, *Chemical Engineering Journal*, vol. 120, 2006. p. 33–42.
- [30] TORRES-MANCERA, Pablo, *et al.* Characterization of spent and regenerated catalysts recovered from a residue hydrotreating bench-scale reactor, *Fuel*,

vol. 149, 2015. p. 143–148.

- [31] TORRES-MANCERA, Pablo, *et al.* Catalyst deactivation pattern along a residue hydrotreating bench-scale reactor, *Catalysis Today*, vol. 220–222, 2014. p. 153–158.
- [32] ISAZA, Manuel N., *et al.* Deactivation of Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 199, núm. 2, 2000. p. 263–273.
- [33] NÚÑEZ-ISAZA, Manuel y VILLAMIZAR, Marison. Optimization of the design of catalysts for the hydrodemetallation of deasphalted vacuum bottoms, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 252, núm. 1, 2003. p. 51–56.
- [34] VAN DER HEIDE, Paul. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. An Introduction to Principles and Practices, vol 1, 2011.
- [35] BRIGGS, David y GRANT, John T. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 2003, pp. 31–56.
- [36] NAUMKIN, Alexander, *et al.* NIST Standard Reference Database 20 version 4.1, *The National Institute of Standards and Technology NIST*, 2012. [En línea]. Disponible en: <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [37] MOULDER, John F., *et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, 1992.
- [38] SWIFT, Peter. Adventitious carbon—the panacea for energy referencing?, *Surface Interface Analysis*, vol. 4, núm. 2, 1982. p. 47–51.
- [39] SMITH, Graham C. Evaluation of a simple correction for the hydrocarbon contamination layer in quantitative surface analysis by XPS, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 148, núm. 1, 2005. p. 21–28.
- [40] JACQUEMIN, Marc, *et al.* Calibration of the X-ray photoelectron spectroscopy binding energy scale for the characterization of heterogeneous catalysts: Is everything really under control?, *ChemPhysChem*, vol. 14, núm. 15, 2013. p.

3618–3626.

- [41] GRECZYNSKI, Grzegorz y HULTMAN, Lars. C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy, *ChemPhysChem*, vol. 18, núm. 12, 2017. p. 1507–1512.
- [42] BALDOVINO-MEDRANO, Victor G.; FARIN, Benjamin y GAIGNEAUX, Eric M. Establishing the role of graphite as a shaping agent of vanadium-aluminum mixed (Hydr)oxides and their physicochemical properties and catalytic functionalities, *ACS Catalysis.*, vol. 2, núm. 3, 2012. p. 322–336.
- [43] CALLEJAS, María, *et al.* Structural and morphological study of metal deposition on an aged hydrotreating catalyst, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 220, núm. 1–2, 2001. p. 93–104.
- [44] NAGAI, Masatoshi y ARAHATA, Takeshi. Deactivation study on nitrated molybdena-alumina during hydrodesulfurization of dibenzothiophene by X-ray photoelectron spectroscopy, en *Catalysis Today*, vol. 87, núm. 1–4, 2003. p. 123–132.
- [45] VOGELAAR, Bas, *et al.* Analysis of coke deposition profiles in commercial spent hydroprocessing catalysts using Raman spectroscopy, *Fuel*, vol. 86, núm. 7–8, 2007. p. 1122–1129.
- [46] CROS, Alain. Charging effects in X-ray photoelectron, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 59, 1992. p. 1–14.
- [47] ASTM E1523-15 Standard Guide to Charge Control and Charge Referencing Techniques in X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [48] BAER, Donald, *et al.* Use and limitations of electron flood gun control of surface potential during XPS: Two non-homogeneous sample types, *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, núm. 10–11, 2002. p. 781–790.
- [49] HUCHITAL, David y MCKEON, R. T. Use of an electron flood gun to reduce surface charging in x-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Physical*

- Letters*, vol. 20, núm. 4, 1972. p. 158–159.
- [50] BRYSON, Charles. Surface potential control in XPS, *Surface Science*, vol. 189–190, núm. C, 1987. p. 50–58.
- [51] SHIRLEY, David. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Physical Review B*, vol. 5, núm. 12, 1972. p. 4709–4714.
- [52] WAGNER, Charles, *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Surface And Interface Analysis*, vol. 3, núm. 4. 1979.
- [53] CAZAUX, Jacques. About the charge compensation of insulating samples in XPS, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 113, núm. 1, 2000. p. 15–33.
- [54] LANDOULSI, Jessem, *et al.* Organic adlayer on inorganic materials: XPS analysis selectivity to cope with adventitious contamination, *Applied Surface Science*, vol. 383, 2016. p. 71–83.
- [55] AXIS, KRATOS. “Peak Fitting in XPS”, *Casa XPS*, 2006. p. 1–29.
- [56] BIESINGER, Marc, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Applied Surface Science*, vol. 257, núm. 3, 2010. p. 887–898.
- [57] KAICHEV, Vasily, *et al.* Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V_2O_5/TiO_2 catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 338, 2016. p. 82–93.
- [58] SILVERSMIT, Geert, *et al.* Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}), *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 135, núm. 2–3, 2004. p. 167–175.
- [59] BIESINGER, Marc, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic chemical state Quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surface Interface Analysis*, vol. 41, núm. 4, 2009. p. 324–332.
- [60] NINH, T. K. T., *et al.* Support effect for CoMoS and CoNiMoS

- hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 487, 2014. p. 210–218.
- [61] MÉRIDA-ROBLES, Josefa; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique y JIMÉNEZ-LÓPEZ, Antonio. Characterization of Ni, Mo and Ni-Mo catalysts supported on alumina- pillared α -zirconium phosphate and reactivity for the thiophene HDS reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 145, núm. 1–2, 1999. p. 169–181.
- [62] MORA-VERGARA, Ivan Darío, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium *Catalysis Today*, vol. 302, 2018. p. 125–135.
- [63] QIU, Limei y XU, Guangtong. Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts, *Applied Surface Science*, vol. 256, núm. 11, 2010. p. 3413–3417.
- [64] DAMYANOVA, Sonia; PETROV, Lachezar y GRANGE, Paul. XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 239, núm. 1–2, 2003. p. 241–252.
- [65] GANDUBERT, Anne D., *et al.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts – Relation Between Activity and Promoted Sites – Part I: Influence of the Co/Mo Ratio, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev.* vol. 62, núm. 1, 2007. p. 79–89.
- [66] BENOIST, L., *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy characterization of amorphous molybdenum oxysulfide thin films, *Thin Solid Films*, vol. 258, núm. 1–2, 1995. p. 110–114.
- [67] BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H. y TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, núm. 2, 1938. p. 309–319.
- [68] ROUQUEROL, Jean; ROUQUEROL, Françoise y SING, K.S.W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, *Academic Press*, 1999.
- [69] THOMMES, Matthias, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to

- the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, núm. 9–10, 2015. p. 1051–1069.
- [70] THOMMES, Matthias; SHIELDS, Joan y THOMAS, Martin A. Characterization of Porous Solids and Powders-Surface Area, Pore Size and Density, *Part. Technol. Ser.*, vol. 16, 2004. p. 157–188.
- [71] ROUQUEROL, Françoise, *et al.* Adsorption by powders and porous solids. Climate Change - The Physical Science Basis. Segunda Edición, Elsevier, 2014.
- [72] SATTLER, Jesper; BEALE, Andrew y WECKHUYSEN, Bert M. Operando Raman spectroscopy study on the deactivation of Pt/Al₂O₃ and Pt–Sn/Al₂O₃ propane dehydrogenation catalysts”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, núm. 29, 2013. p. 12095.
- [73] THOMMES, Matthias y CYCHOSZ, Katie. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges, *Adsorption*, vol. 20, núm. 2–3, 2014. p. 233–250.
- [74] NGUYEN, Phuong, *et al.* On the cavitation-like pore blocking in ink-bottle pore: Evolution of hysteresis loop with neck size, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, núm. 10, 2013. p. 5475–5484.
- [75] LEYVA, Carolina, *et al.* Characterization study of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ spent hydroprocessing catalysts for heavy oils”, *Catal. Today*, vol. 220–222, 2014. p. 89–96.
- [76] FAN, Chunyan; DO, Duong y NICHOLSON, David. On the cavitation and pore blocking in slit-shaped ink-bottle pores, *Langmuir*, vol. 27, núm. 7, 2011. p. 3511–3526.
- [77] BEYSSAC, Olivier, *et al.* On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, en *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 59, núm. 10, 2003. p. 2267–2276.
- [78] CAMPANATI, M.M; FORNASARI, Giuseppe y VACCARI, Angelo.

Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, en *Catalysis Today*, vol. 77, núm. 4, 2003. p. 299–314.

BIBLIOGRAFÍA

- AL-DALAMA, Khalida M. y STANISLAUS, Anthony. Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units, *Chemical Engineering Journal*, vol. 120, 2006. p. 33–42.
- ALMUTAIRI, Adel; BAHZAD, Dawoud y HALABI, Mamun. A comparative study on the performance of a catalyst system for the desulfurization of two kinds of atmospheric residues, Kuwait Export and Eocene residual oils, *Catalysis Today*, vol. 125, núm. 3–4, 2007. p. 203–210.
- ANCHEYTA, Jorge. Deactivation of heavy oil hydroprocessing catalysts: fundamentals and modeling, John Wiley. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016.
- ARGYLE, Morris y BARTHOLOMEW, Calvin. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review, *Catalysts*, vol. 5, núm. 1, 2015. p. 145–269.
- ASTM E1523-15 Standard Guide to Charge Control and Charge Referencing Techniques in X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- AXIS, KRATOS. “Peak Fitting in XPS”, *Casa XPS*, 2006. p. 1–29.
- BAER, Donald, *et al.* Use and limitations of electron flood gun control of surface potential during XPS: Two non-homogeneous sample types, *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, núm. 10–11, 2002. p. 781–790.
- BALDOVINO-MEDRANO, Victor G.; FARIN, Benjamin y GAIGNEAUX, Eric M. Establishing the role of graphite as a shaping agent of vanadium-aluminum mixed (Hydr)oxides and their physicochemical properties and catalytic functionalities, *ACS Catalysis.*, vol. 2, núm. 3, 2012. p. 322–336.
- BARTHOLOMEW, Calvin. Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied. Catalysis. A Gen.*, vol. 212, núm. 1–2, 2001. p. 17–60.
- BENOIST, L., *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy characterization of amorphous molybdenum oxysulfide thin films, *Thin Solid Films*, vol. 258, núm. 1–2, 1995. p.

110–114.

- BEYSSAC, Olivier, *et al.* On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, en *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 59, núm. 10, 2003. p. 2267–2276.
- BIESINGER, Marc, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Applied Surface Science*, vol. 257, núm. 3, 2010. p. 887–898.
- BIESINGER, Marc, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic chemical state Quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surface Interface Analysis*, vol. 41, núm. 4, 2009. p. 324–332.
- BRIGGS, David y GRANT, John T. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 2003, pp. 31–56.
- BRITISH PETROLEUM, BP Statistical Review of World Energy, June 2014, Nuclear. Energy. Recuperado en 12 diciembre, 2017. Disponible en www.bp.com/statisticalreview, 2014.
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H. y TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, núm. 2, 1938. p. 309–319.
- BRYSON, Charles. Surface potential control in XPS, *Surface Science*, vol. 189–190, núm. C, 1987. p. 50–58.
- CALLEJAS, María, *et al.* Structural and morphological study of metal deposition on an aged hydrotreating catalyst, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 220, núm. 1–2, 2001. p. 93–104.
- CALLEJAS, María, *et al.* Coke characterisation in aged residue hydrotreating catalysts by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy and temperature-programmed oxidation, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 218, núm. 1–2, 2001. p. 181–188.
- CAMPANATI, M.M; FORNASARI, Giuseppe y VACCARI, Angelo. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, en *Catalysis, Today*, vol. 77, núm. 4,

2003. p. 299–314.
- CAZAUX, Jacques. About the charge compensation of insulating samples in XPS, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 113, núm. 1, 2000. p. 15–33.
- CROS, Alain. Charging effects in X-ray photoelectron, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 59, 1992. p. 1–14.
- DAMYANOVA, Sonia; PETROV, Lachezar y GRANGE, Paul. XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 239, núm. 1–2, 2003. p. 241–252.
- DENNY, Patrick J. y TWIGG, Martyn V. Factors determining the life of industrial heterogeneous catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 6, núm. C, 1980. p. 577–599.
- EIJSBOUTS, Sonja. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 158, 1997. p. 53–92.
- EIJSBOUTS, Sonja; VAN DEN OETELAAR, LCA; y VAN PUIJENBROEK, Rob. MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al₂O₃ and Co–Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 229, núm. 2, 2005. p. 352–364.
- FAN, Chunyan; DO, Duong y NICHOLSON, David. On the cavitation and pore blocking in slit-shaped ink-bottle pores, *Langmuir*, vol. 27, núm. 7, 2011. p. 3511–3526.
- FERREIRA, Célia, *et al.* Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: Characterization and reactivity, *Fuel*, vol. 98, 2012. p. 218–228.
- FORZATTI, Pio y LIETTI, Lucca. Catalyst deactivation, *Catalysis Today*, vol. 52, 1999. p. 165–181.
- FURIMSKY, Edward. Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catalysis Today*, vol. 52, núm. 4, 1999. p. 381–495.
- GANDUBERT, Anne D., *et al.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface

- Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts – Relation Between Activity and Promoted Sites – Part I: Influence of the Co/Mo Ratio, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev.* vol. 62, núm. 1, 2007. p. 79–89.
- GONZÁLEZ-CORTÉS, Sergio L. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst, *Applied Catalysis. A Gen.*, vol. 475, 2014. p. 270–281.
- GRECZYNSKI, Grzegorz y HULTMAN, Lars. C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy, *ChemPhysChem*, vol. 18, núm. 12, 2017. p. 1507–1512.
- GUALDA, Géraldine y KASZTELAN, Slavik. Initial deactivation of residue hydrodemetallization catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 161, núm. 1, 1996. p. 319–337.
- GUICHARD, Bertrand, *et al.* Aging of Co(Ni)MoP/Al₂O₃ catalysts in working state, *Catalysis Today*, vol. 130, núm. 1, 2008. p. 97–108.
- GUICHARD, Bertrand, *et al.* Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part II: The evolution of the mixed phase. Effects of deactivation, activation and/or regeneration, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 367, núm. 1–2, 2009. p. 9–22.
- GUICHARD, Bertrand, *et al.* Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part I: Coke depositions, study on the chemical nature and environment, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 367, núm. 1–2, 2009. p. 1–8.
- HUCHITAL, David y MCKEON, R. T. Use of an electron flood gun to reduce surface charging in x-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Physical Letters*, vol. 20, núm. 4, 1972. p. 158–159.
- ISAZA, Manuel N., *et al.* Deactivation of Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 199, núm. 2, 2000. p. 263–273.
- JACQUEMIN, Marc, *et al.* Calibration of the X-ray photoelectron spectroscopy binding energy scale for the characterization of heterogeneous catalysts: Is

- everything really under control?, *ChemPhysChem*, vol. 14, núm. 15, 2013. p. 3618–3626.
- KAICHEV, Vasily, *et al.* Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V_2O_5/TiO_2 catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 338, 2016. p. 82–93.
- KOH, Jae Hyun, *et al.* Correlation of the deactivation of $CoMo/Al_2O_3$ in hydrodesulfurization with surface carbon species, *Applied Catalysis B Environ.*, vol. 86, núm. 3–4, 2009. p. 176–181.
- LANDOULSI, Jessem, *et al.* Organic adlayer on inorganic materials: XPS analysis selectivity to cope with adventitious contamination, *Applied Surface Science*, vol. 383, 2016. p. 71–83.
- LEDOUX, Marc y HANTZER, Sylvain. Hydrotreatment catalyst poisoning by vanadium and nickel porphyrin: ESR and NMR, *Catalysis Today*, vol. 7, núm. 4, 1990. p. 479–496.
- LEYVA, Carolina, *et al.* Characterization study of $NiMo/SiO_2-Al_2O_3$ spent hydroprocessing catalysts for heavy oils”, *Catal. Today*, vol. 220–222, 2014. p. 89–96.
- MARAFI, Abdulazem; HAUSER, Andre y STANISLAUS, Antony. Deactivation patterns of Mo/Al_2O_3 , $Ni-Mo/Al_2O_3$ and $Ni-MoP/Al_2O_3$ catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization, *Catalysis Today*, vol. 125, núm. 3–4, 2007. p. 192–202.
- MARAFI, Meena; STANISLAUS, Anthony y FURIMSKY, Edward. Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts, Segunda Edición, Elsevier, 2010, p. 231–257.
- MÉRIDA-ROBLES, Josefa; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique y JIMÉNEZ-LÓPEZ, Antonio. Characterization of Ni, Mo and Ni-Mo catalysts supported on alumina- pillared α -zirconium phosphate and reactivity for the thiophene HDS reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 145, núm. 1–2, 1999. p. 169–181.
- MORA-VERGARA, Ivan Darío, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium *Catalysis Today*, vol. 302, 2018. p. 125–135.

- MOULDER, John F., *et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, 1992.
- NAGAI, Masatoshi y ARAHATA, Takeshi. Deactivation study on nitrated molybdena-alumina during hydrodesulfurization of dibenzothiophene by X-ray photoelectron spectroscopy, en *Catalysis Today*, vol. 87, núm. 1–4, 2003. p. 123–132.
- NAUMKIN, Alexander, *et al.* NIST Standard Reference Database 20 version 4.1, *The National Institute of Standards and Technology NIST*, 2012. [En línea]. Disponible en: <http://srdata.nist.gov/xps>.
- NGUYEN, Phuong, *et al.* On the cavitation-like pore blocking in ink-bottle pore: Evolution of hysteresis loop with neck size, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, núm. 10, 2013. p. 5475–5484.
- NINH, T. K. T., *et al.* Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 487, 2014. p. 210–218.
- NINH, T.K.T., *et al.* A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 407, núm. 1–2, 2011. p. 29–39.
- NÚÑEZ-ISAZA, Manuel y VILLAMIZAR, Marison. Optimization of the design of catalysts for the hydrodemetallation of deasphalted vacuum bottoms, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 252, núm. 1, 2003. p. 51–56.
- QIU, Limei y XU, Guangtong. Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts, *Applied Surface Science*, vol. 256, núm. 11, 2010. p. 3413–3417.
- RANA, Mohan; *et al.* Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil, *Catalysis Today*, vol. 220–222. 2014. p. 97–105.
- ROUQUEROL, Jean; ROUQUEROL, Françoise y SING, K.S.W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, *Academic Press*, 1999.

- ROUQUEROL, Françoise, *et al.* Adsorption by powders and porous solids. Climate Change - The Physical Science Basis. Segunda Edición, Elsevier, 2014.
- SATTLER, Jesper; BEALE, Andrew y WECKHUYSEN, Bert M. Operando Raman spectroscopy study on the deactivation of Pt/Al₂O₃ and Pt–Sn/Al₂O₃ propane dehydrogenation catalysts”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, núm. 29, 2013. p. 12095.
- SEKI, Hiroyu y KUMATA, Fumio. Deactivation of hydrodesulfurization catalysts for resids: Effect of hydrodemetallization operation conditions, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 126, 1999. p. 357–364.
- SEKI, Hiroyu y YOSHIMOTO, Masao. Deactivation of HDS catalyst in two-stage RDS process. II. Effect of crude oil and deactivation mechanism, *Fuel Processing Technology*, vol. 69, núm. 3, 2001. p. 229–238.
- SHIRLEY, David. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Physical Review B*, vol. 5, núm. 12, 1972. p. 4709–4714.
- SIE, ST. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation, *Applied Catalysis A Gen.*, vol. 212, núm. 1–2, 2001. p. 129–151.
- SILVERSMIT, Geert, *et al.* Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+), *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 135, núm. 2–3, 2004. p. 167–175.
- SMITH, Graham C. Evaluation of a simple correction for the hydrocarbon contamination layer in quantitative surface analysis by XPS, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 148, núm. 1, 2005. p. 21–28.
- SWIFT, Peter. Adventitious carbon—the panacea for energy referencing?, *Surface Interface Analysis*, vol. 4, núm. 2, 1982. p. 47–51.
- THOMMES, Matthias y CYCHOSZ, Katie. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges, *Adsorption*, vol. 20, núm. 2–3, 2014. p. 233–250.
- THOMMES, Matthias, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the

- evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, núm. 9–10, 2015. p. 1051–1069.
- THOMMES, Matthias; SHIELDS, Joan y THOMAS, Martin A. Characterization of Porous Solids and Powders-Surface Area, Pore Size and Density, *Part. Technol. Ser.*, vol. 16, 2004. p. 157–188.
- TORRES-MANCERA, Pablo, *et al.* Catalyst deactivation pattern along a residue hydrotreating bench-scale reactor, *Catalysis Today*, vol. 220–222, 2014. p. 153–158.
- TORRES-MANCERA, Pablo, *et al.* Characterization of spent and regenerated catalysts recovered from a residue hydrotreating bench-scale reactor, *Fuel*, vol. 149, 2015. p. 143–148.
- TOSHIMA, Hiroshi. Advances in guard-bed catalyst technologies, *Albemarle Catalysis Cour.*, núm. 81, 2013. p. 14.
- VAN DER HEIDE, Paul. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. An Introduction to Principles and Practices, vol 1, 2011.
- VOGELAAR, Bas , *et al.* Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice, *Catalysis Today*, vol. 154, núm. 3–4, 2010. p. 256–263.
- VOGELAAR, Bas, *et al.* Analysis of coke deposition profiles in commercial spent hydroprocessing catalysts using Raman spectroscopy, *Fuel*, vol. 86, núm. 7–8, 2007. p. 1122–1129.
- WAGNER, Charles, *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Surface And Interface Analysis*, vol. 3, núm. 4. 1979.

ANEXOS

ANEXO A. Factores de sensibilidad relativos usados para el análisis XPS

Los factores de sensibilidad relativos para las señales estudiadas en los espectrofotómetros de rayos X empleados se muestran en la siguiente Tabla A1

Tabla A1. Factores de sensibilidad relativos para los espectrofotómetros empleados. Valores provistos por cada fabricante.

Señal	Espectrofotómetro	
	Plataforma XPS/ISS/UPS (UIS)	Equipo SSI-X probe (UCLouvain)
O 1s	2,77	2,93
Al 2p	0,57	0,53
C 1s	1,00	1,00
S 2p	1,73	1,68
Ni 2p	19,06	22,18
V 2p _{3/2}	6,09	6,37
Mo 3d	9,68	9,50
Na 1s	6,59	8,52
Ca 2p	5,03	5,07

ANEXO B. Perfiles de temperatura y caída de presión de los reactores de la unidad UNIBON.

Los perfiles de temperatura y la gráfica de caída de presión del reactor 1 (R2651) se realizaron a partir de los datos proporcionados por los indicadores TI26513, TI26516, TI26520 y PDI26502 de la unidad U2650.

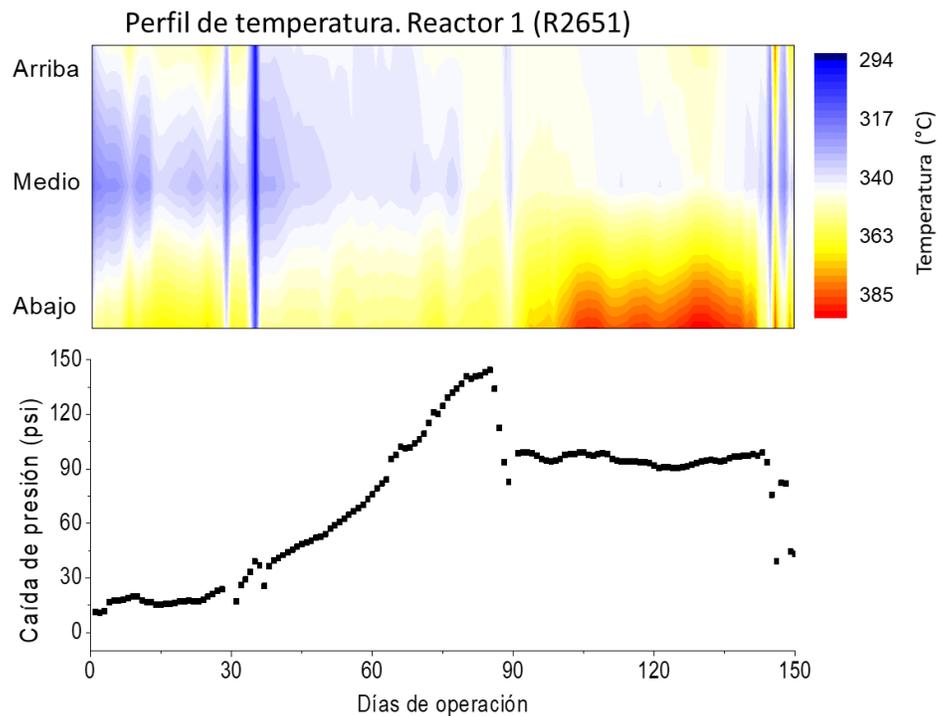


Figura B1. Perfil de temperatura y caída de presión del lecho en el reactor 1 (R2651) en función de los días de operación.

Los perfiles de temperatura y la gráfica de caída de presión del reactor 2 (R2652) se realizaron a partir de los datos proporcionados por los indicadores TI26524, TI26525, TI26526 y PDI26503 de la unidad U2600.

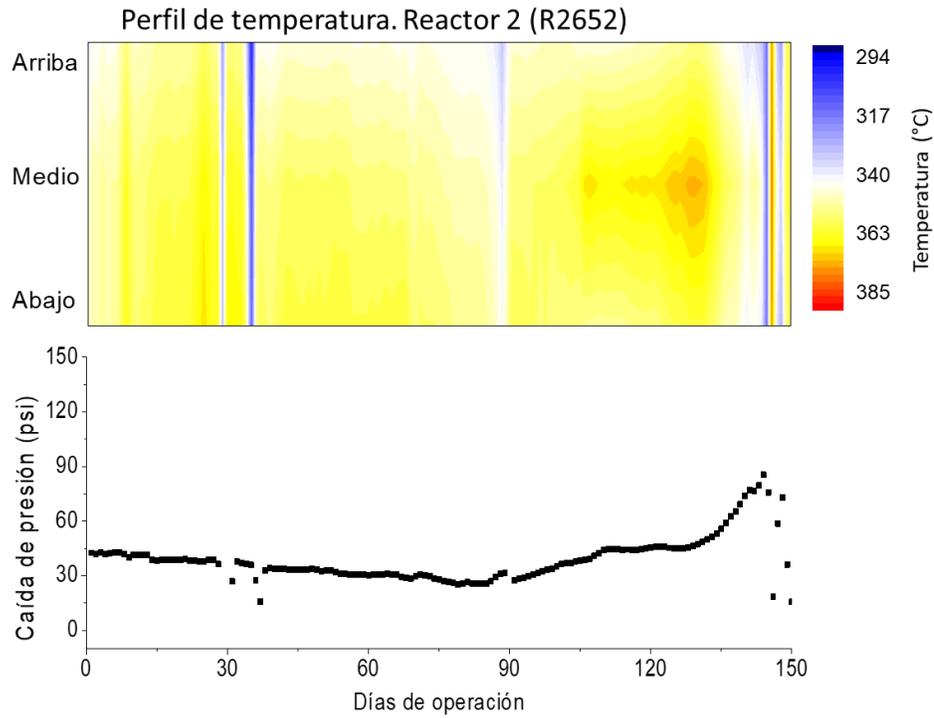


Figura B2. Perfil de temperatura y caída de presión del lecho en el reactor 2 (R2652) en función de los días de operación.

ANEXO C. Esquema general del pretratamiento de las muestras de catalizador gastado.

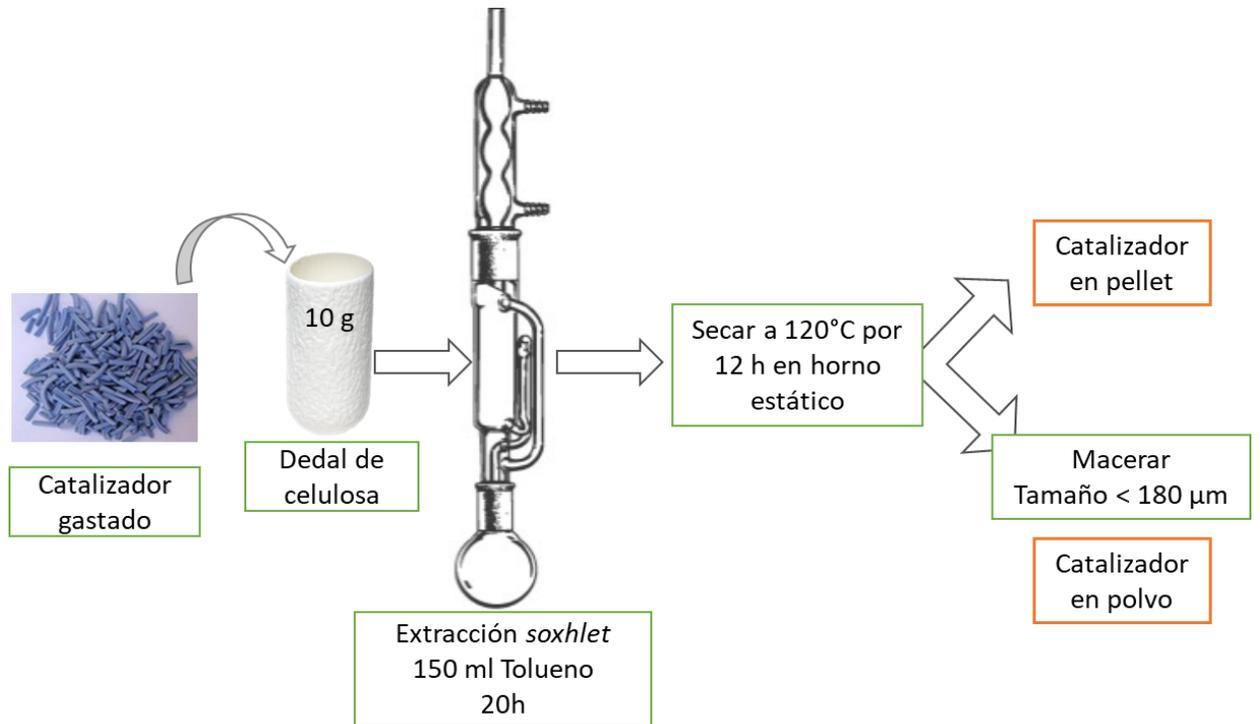


Figura C1. Esquema general del pretratamiento de los catalizadores gastados. Extracción Soxhlet con tolueno.

ANEXO D. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de los catalizadores gastados.

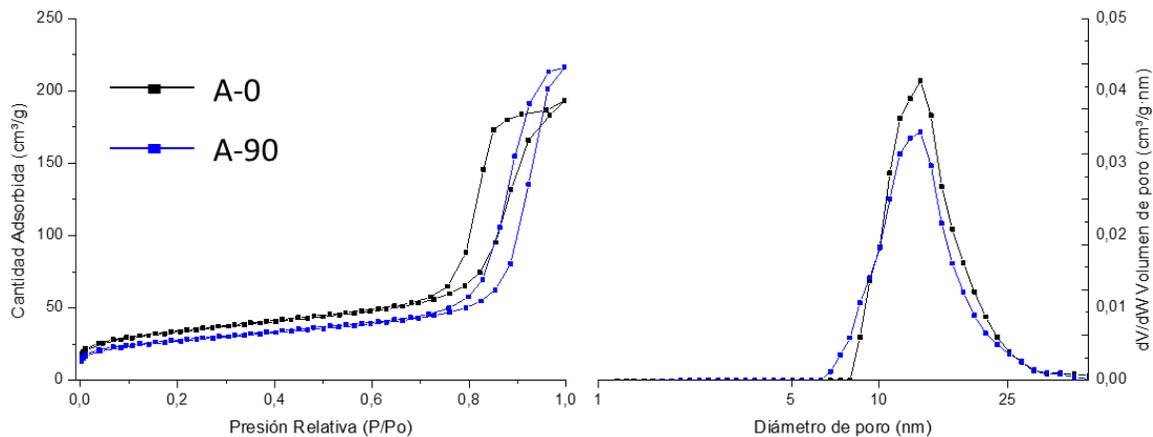


Figura D1. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores A-0 y A-90.

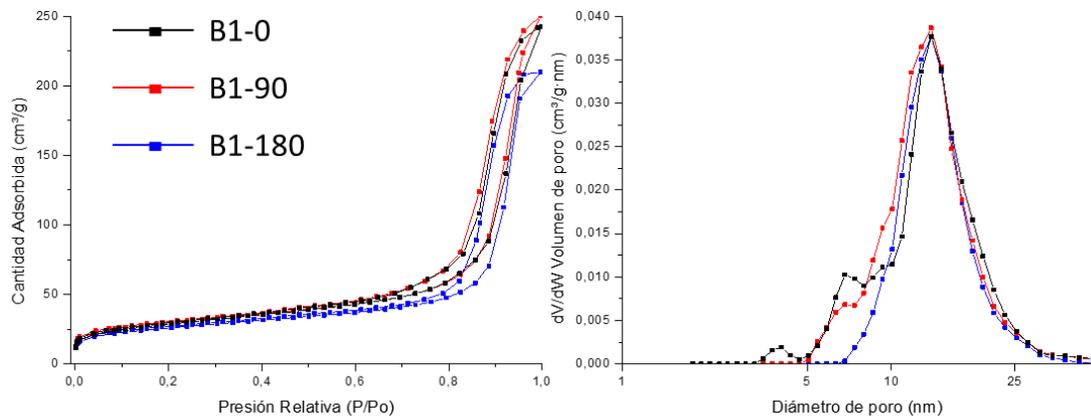


Figura D2. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores B1-0, B1-90 y B1-180.

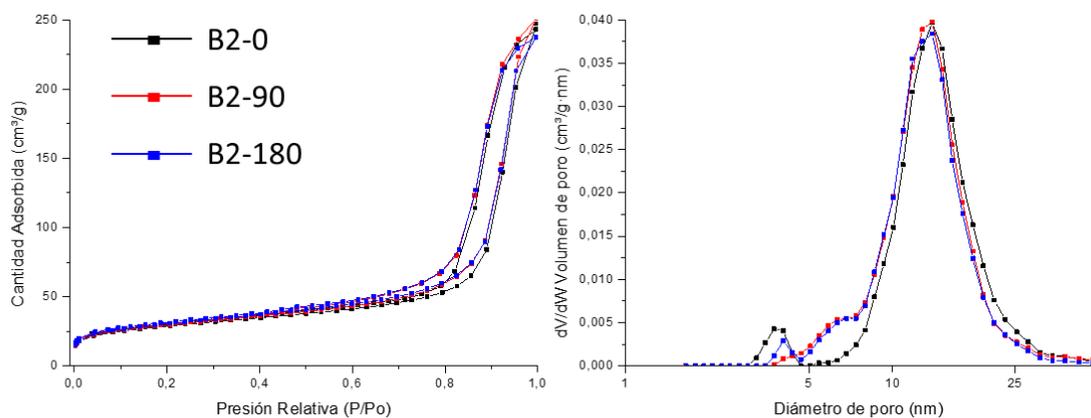


Figura D3. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores B2-0, B2-90 y B2-180.

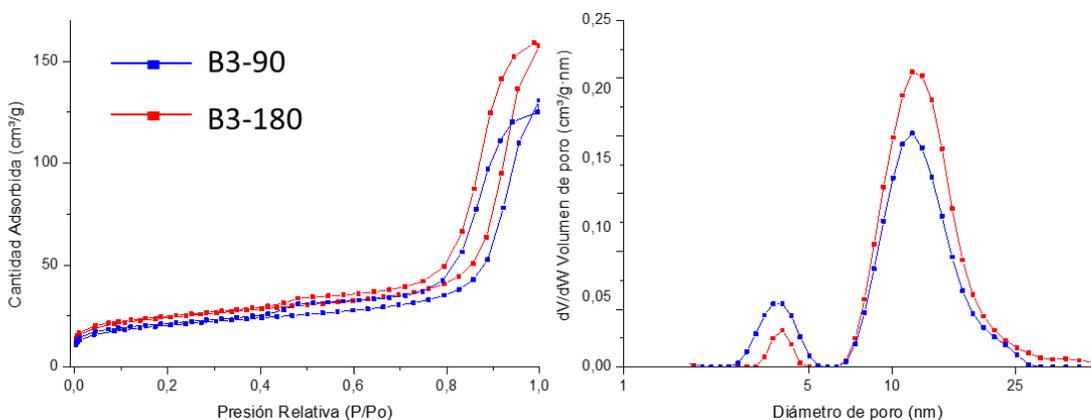


Figura D4. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores B3-90 y B3-180.

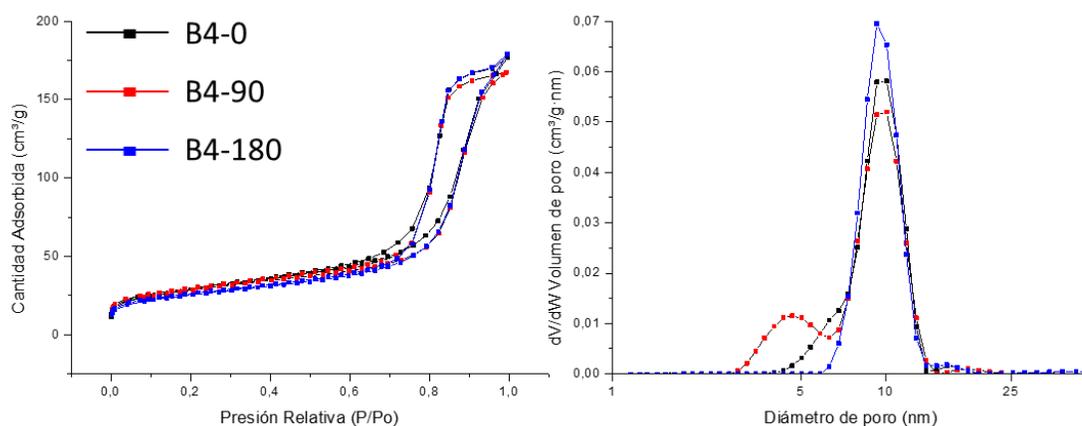


Figura D5. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores B4-0, B4-90 y B4-180.

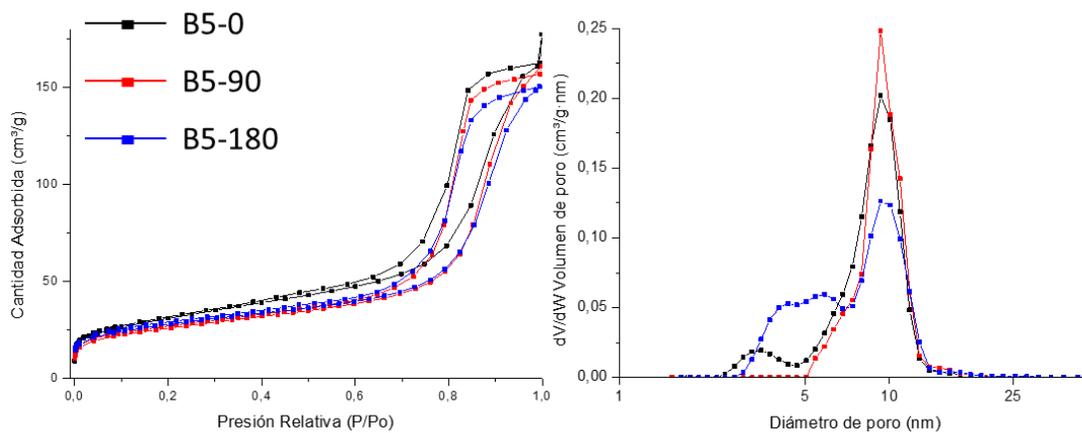


Figura D6. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores B5-0, B5-90 y B5-180.

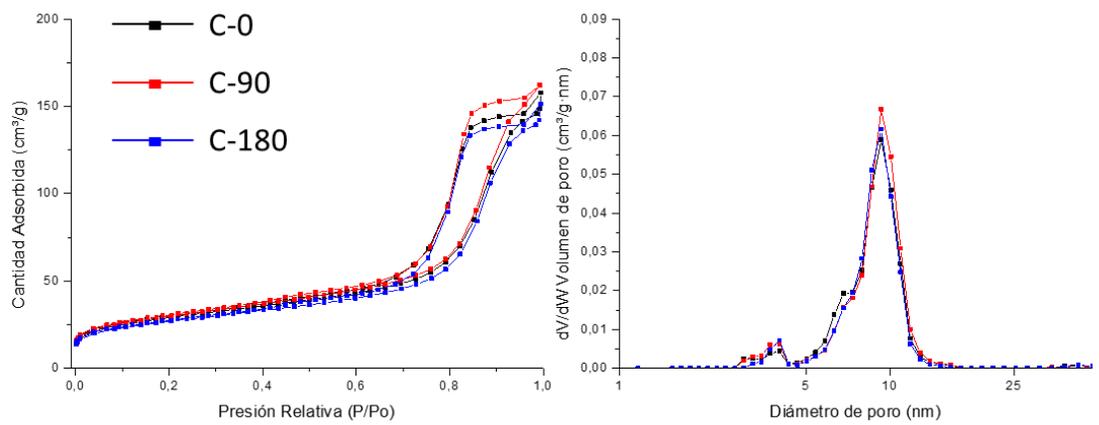


Figura D7. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores C-0, C-90 y C-180.

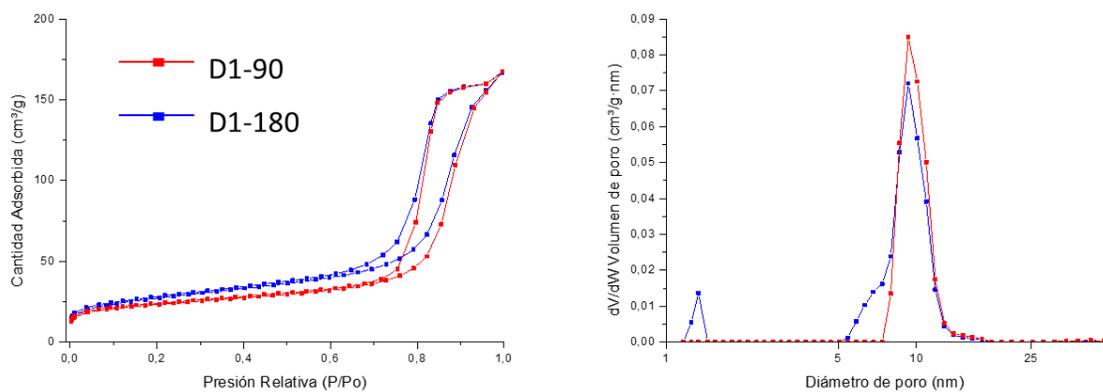


Figura D8. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores D1-90 y D1-180.

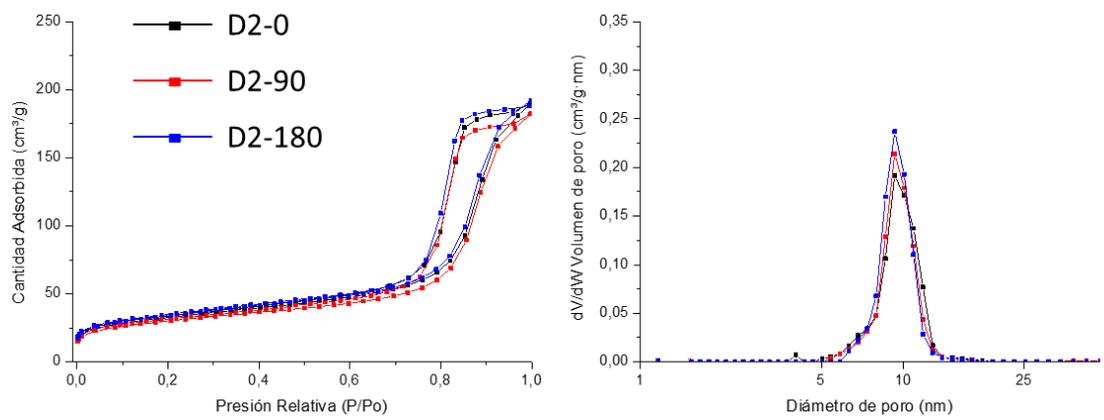


Figura D9. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores D2-0, D2-90 y D2-180.

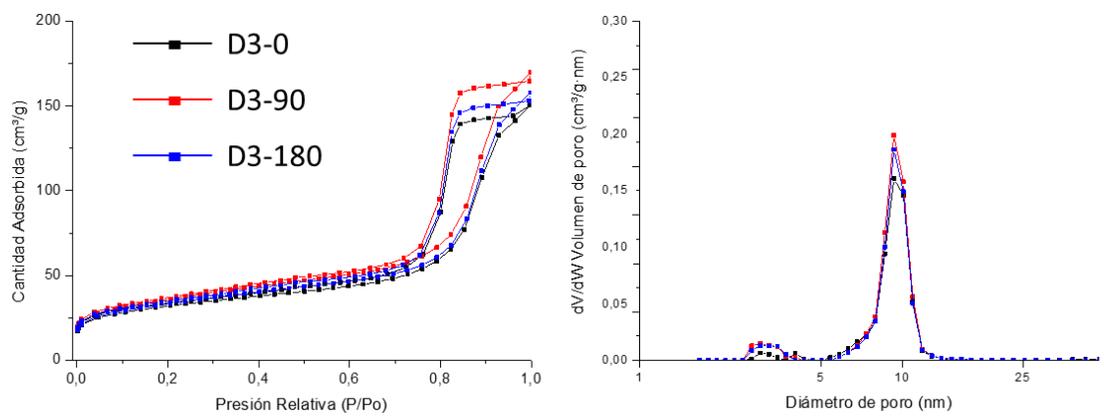


Figura D10. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores D3-0, D3-90 y D3-180.

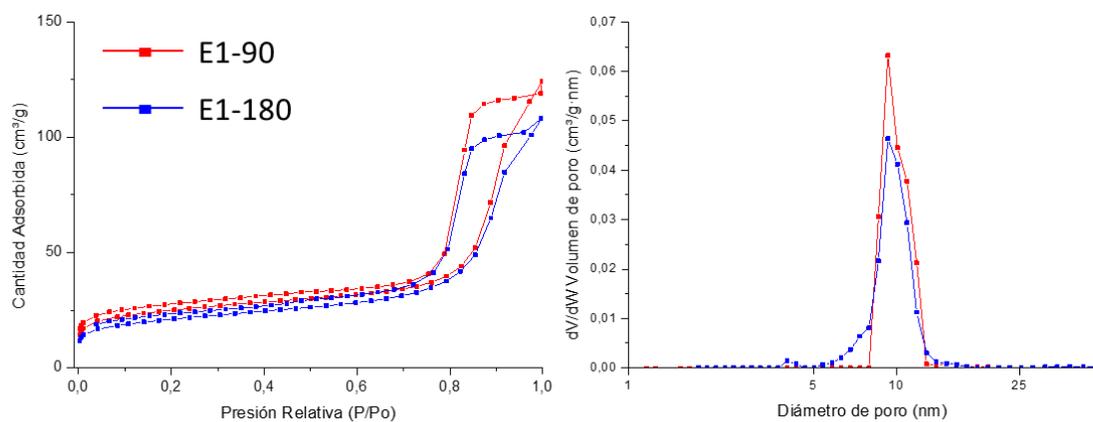


Figura D11. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores E1-90 y E1-180.

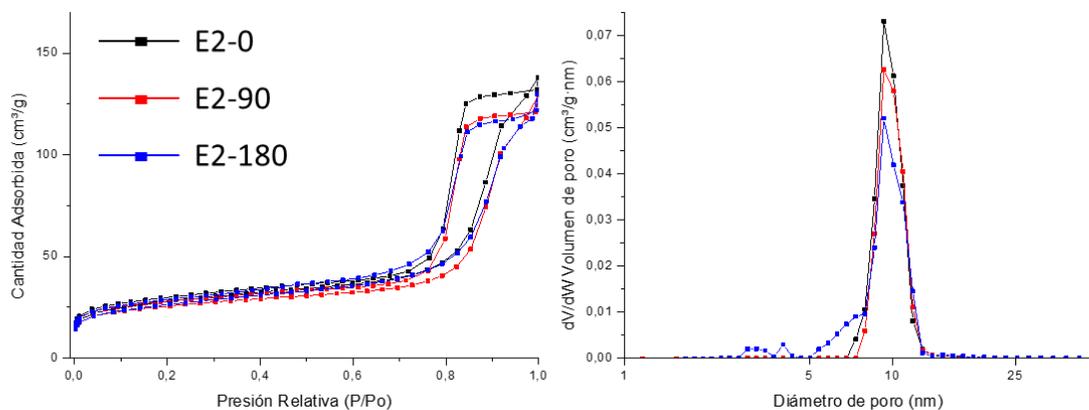


Figura D12. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) de los catalizadores E2-0, E2-90 y E2-180.

ANEXO E. Propiedades texturales de los catalizadores analizados.

Las Tablas E1 y E2 muestran las propiedades texturales: área superficial, porcentaje del área de microporos y constante C_{BET} de los catalizadores en el reactor 1 y reactor 2 respectivamente.

Tabla E1. Propiedades texturales de cada una de los catalizadores gastados analizados del reactor 1.

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Porcentaje de microporos	Constante C_{BET}
A-0	119,4	17,8	155,8
A-90	96,6	17,2	162,4
A-180	96,1	21,2	173,5
B1-0	102,3	13,5	150,0
B190	92,9	19,0	177,1
B1-180	107,3	21,7	162,5
B2-0	103,1	12,3	196,1
B2-90	110,1	20,8	149,4
B2-180	106,7	21,2	158,0
B3-0	86,0	11,6	157,3
B3-90	74,0	22,1	197,1
B3-180	88,0	28,1	215,1
B4-0	102,1	12,0	149,0
B4-90	90,3	15,1	175,6
B4-180	101,9	17,7	158,1
B5-0	110,3	6,6	149,8
B5-90	100,1	19,6	161,9
B5-180	93,2	13,2	142,9

Nota: el área superficial fue calculada según el método BET y el porcentaje de área de microporos con la ecuación 6 y según el método *t-plot*.

Tabla E2. Propiedades texturales de cada una de los catalizadores gastados analizados del reactor 2.

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Porcentaje de microporos	Constante C
C-0	104,2	14,5	142,6
C-90	96,5	14,0	148,3
C-180	106,6	13,0	151,9
D1-0	97,6	26,1	182,0
D1-90	97,1	16,2	166,8
D1-180	84,2	28,5	249,3
D2-0	116,5	21,3	179,8
D2-90	122,3	22,2	162,1
D2-180	107,8	18,9	164,3
D3-0	114,7	30,5	239,1
D3-90	119,8	25,1	189,2
D3-180	129,0	23,9	171,7
E1-0	89,3	25,2	270,8
E1-90	76,0	26,4	303,0
E1-180	91,2	38,0	302,3
E2-0	100,5	33,8	255,2
E2-90	94,1	29,2	301,9
E2-180	93,1	38,1	301,0

Nota: el área superficial fue calculada según el método BET y el porcentaje de área de microporos con la ecuación 6 y según el método *t-plot*.

ANEXO F. Cantidad de carbono total en los catalizadores gastados.

Tabla F1. Cantidad de carbono total depositado en los catalizadores del reactor 1 según su localización. Valores en % p/p

Catalizador*	Carbono total [%p/p]		
	Coordenada angular (θ)		
	0°	90°	180°
A	2,73	3,58	3,83
B1	3,66	3,58	3,65
B2	4,07	3,89	3,93
B3	4,42	4,53	4,34
B4	3,28	3,14	3,12
B5	2,90	3,04	3,24

* La letra pertenece al lecho catalítico y el número a la secuencia en la posición axial del catalizador en el lecho

Tabla F2. Cantidad de carbono total depositado en los catalizadores del reactor 2 según su localización. Valores en % p/p

Catalizador*	Carbono total [%p/p]		
	Coordenada angular (θ)		
	0°	90°	180°
C	2,06	2,06	2,88
D1	3,60	2,62	2,55
D2	2,83	2,87	3,06
D3	3,22	3,10	3,12
E1	3,42	3,60	3,36
E2	3,32	3,47	3,34

* La letra pertenece al lecho catalítico y el número a la secuencia en la posición axial del catalizador en el lecho

ANEXO G. Termogramas de los catalizadores B1-180 y B5-90.

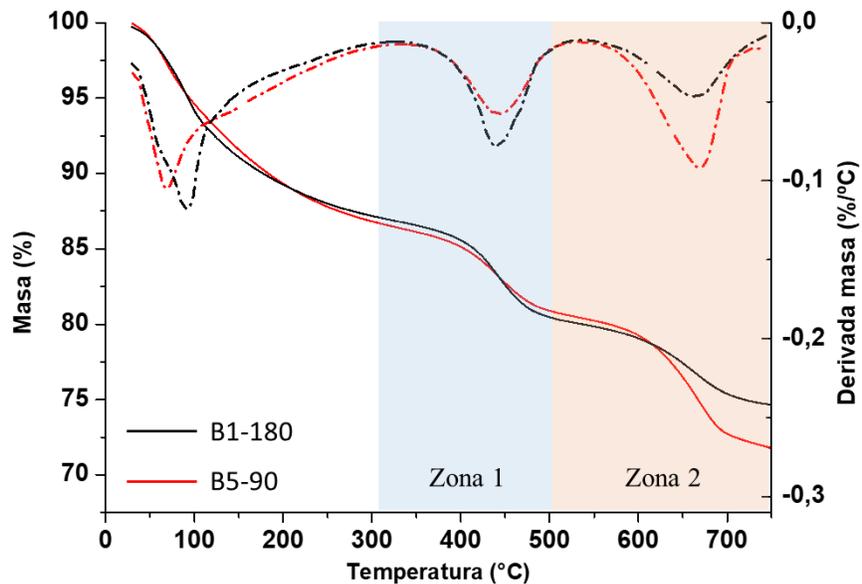


Figura G1. Pérdida de peso (líneas sólidas) y sus derivadas respecto a la temperatura (líneas discontinuas) de los catalizadores B1-180 y B5-90 del reactor 1.

ANEXO H. Diagramas de contorno del contenido de Ni y V en los catalizadores gastados del reactor 1.

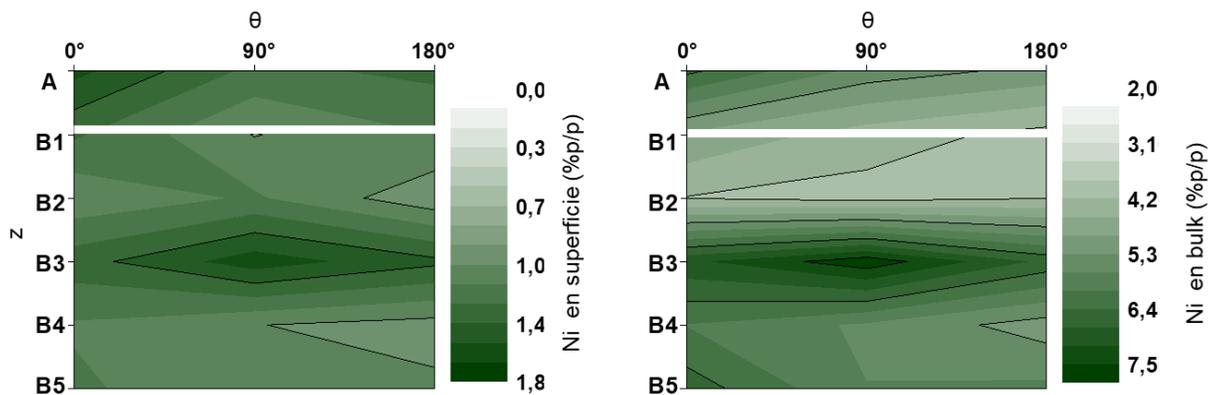


Figura H1. Diagramas de contorno para el contenido de níquel en los catalizadores del reactor 1. Contenido en superficie (izquierda) y en bulk (derecha).

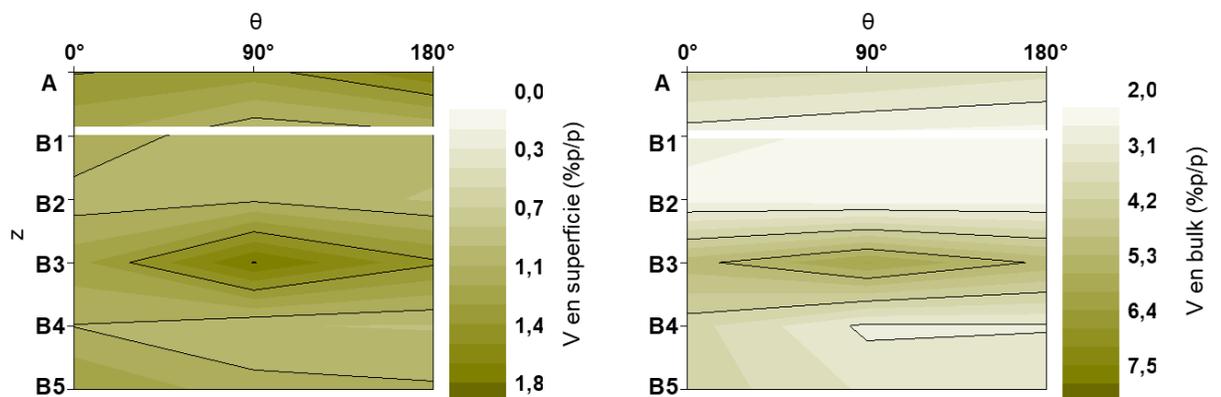


Figura H2. Diagramas de contorno para el contenido de vanadio en los catalizadores del reactor 1. Contenido en superficie (izquierda) y en bulk (derecha).

ANEXO I. Diagramas de contorno del contenido de Ni y V en los catalizadores gastados del reactor 2.

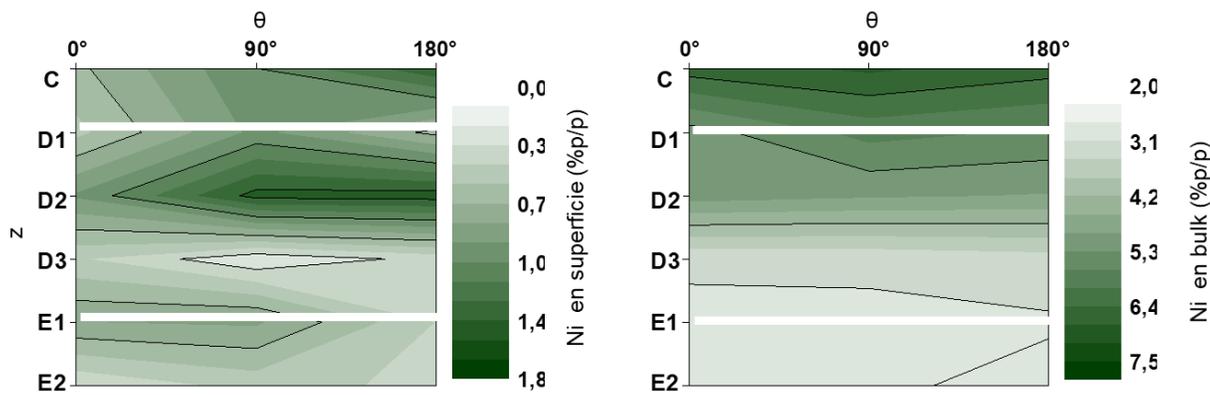


Figura I1. Diagramas de contorno para el contenido de níquel en los catalizadores del reactor 2. Contenido en superficie (izquierda) y en bulk (derecha).

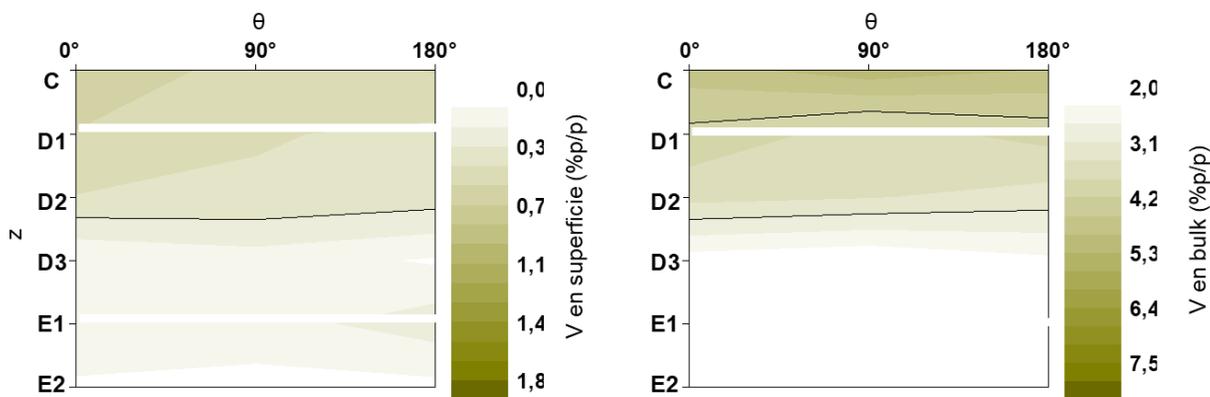


Figura I2. Diagramas de contorno para el contenido de vanadio en los catalizadores del reactor 2. Contenido en superficie (izquierda) y en bulk (derecha).

DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Characterization of spent catalysts from an industrial hydrotreating unit give insight upon catalyst life evolution.

255th ACS National Meeting, ACS Division of Catalysis Science and Technology, presentación oral.

Marzo 2018, New Orleans, LA, Estados Unidos.

Análisis superficial de catalizadores de hidrotratamiento desactivados.

II Seminario Colombiano en Ciencia de Superficies (2doSCCS), presentación oral.

Noviembre 2017, Medellín, Colombia.

Análisis de la desactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ usados en una unidad industrial de hidrotratamiento de fondo de vacío desasfaltado.

X Simposio Colombiano de Catálisis, presentación oral.

Septiembre 2017, Tunja, Colombia.