

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN SOBRE LA
MORFOLOGÍA DE LA FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR DE HDT
NiMo/ γ -ALÚMINA.”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Luis Daniel Mora
Rondon, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Octubre 2016



Yo Prof. Miguel La Rosa, profesor jubilado y colaborador aun de la Unidad Docente de Fisicoquímica y del Laboratorio de Desarrollo de Procesos Químicos de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y el MSc. Carlos Valero, Investigador de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-INTEVEP.

Certificamos que el presente trabajo especial de grado, titulado:

**"ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN SOBRE LA
MORFOLOGÍA DE LA FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR DE HDT
NiMo γ -ALÚMINA."**

Que presenta el Br. Luis Daniel Mora Rondon, para aspirar al título de Licenciado en Química, se realizó en el Laboratorio de métodos espectroscópicos de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-INTEVEP, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2016

Prof. Miguel La Rosa

MSc. Carlos Valero



Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN SOBRE LA MORFOLOGÍA DE LA FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR DE HDT NiMo/ γ -ALUMINA.", presentado por el Br. Luis Daniel Mora Rondon, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Miguel La Rosa (Química – UCV)

(Tutor Académico)

MSc. Carlos Valero (PDVSA – Intevep)

(Tutor Industrial)

Dr. Paulino Betancourt

(Química – UCV)

(Jurado)

Dr. Juan Álvarez

(Química – UCV)

(Jurado)



Agradecimientos

En ese momento de mi vida en que me encontraba sin rumbo, cuando no tenía nada planeado, no sabía que quería para mí, en el momento que más te necesitaba, fuiste tolerante y me aceptaste en tus brazos. A pesar de que al principio no te comprendía y me sentía solo teniéndote a ti, permaneciste a mi lado, me enseñaste muchas cosas que hoy en día son indispensables para mí. Aprendí de ti a ser valiente, a defender mis principios, a superarme cada día, aprendí que ser selectivo con mi entorno, aprendí a amar y a respetar. Me viste fallar, me viste crecer y me viste triunfar. Me presentaste personas que hoy por hoy son importantes en mi vida, personas que me enseñaron más de mí, que de ellos mismos. Jamás pensé que llegaría el día que tuviera que alejarme de ti, y aunque no es mi intención hacerlo, pero la única forma que tiene el ser humano de llegar a alguna parte, es dejando algo atrás. No me queda más que agradecerte de la única manera que creo posible, haciendo valer todas y cada una de las cosas que he absorbido de ti. Gracias a ti, Universidad Central de Venezuela, gracias, gracias y mil gracias, por aguantar una situación deplorable en tu contra y aun así permanecer de pie y protegerme para que continúe mi camino, gracias por darme los valores esenciales. Te prometo que en donde quiera que este, dejare tu nombre por todo lo alto. Estoy agradecido con mi Facultad de Ciencias, te siento mía porque comprendí que esos muros eran para protegerte de agentes externos, y yo por eso también debía protegerte, fue ese sentido de propiedad el que me empujó a admirar tu belleza, tus jardines, tus espacios, tu sabiduría, me siento orgulloso de haber formado parte de ti, de no haber huido cuando me lo propuse, tome la decisión correcta y hoy culmino esta etapa llena de muchas experiencias gratificantes.

Personajes que indiscutiblemente son contribuyentes a este merito: Mayerling, de quien herede ese ímpetu por los estudios y Nestor de quien obtuve la vocación por lograr mis metas. Mas de ustedes es este logro que mío, gracias papas. Para Victor, Andrea y Ricardo, quienes fueron mi apoyo y mi fuente de inspiración en todo momento, los amo. Y gracias a ti Angelymar por ser ese pedazo de luna que me alumbró cuando todo estaba en penumbras.



Resumen

La tendencia de minimizar el contenido de compuestos azufrados en los productos derivados del petróleo se ha hecho cada vez mayor, es por esto que se han llevado a cabo numerosas investigaciones científicas orientadas en la comprensión de la fase activa de catalizadores de hidrotratamiento y los factores que influyen en su formación. El presente trabajo tuvo como finalidad determinar el efecto de la variación de las condiciones de activación sobre la estructura y composición química de un catalizador de tipo NiMo/ Al_2O_3 , para ello se realizó el proceso de activación in-situ de los catalizadores y su posterior manejo bajo atmósfera inerte. Además, se diseñó un sistema experimental de tipo factorial 2^3 para estimar los posibles efectos de los factores y las interacciones entre estos. Se evaluaron los factores de temperatura (300 y 400 °C), presión (14,5 y 200 psi) y rampa de calentamiento (1 y 10 °C/min). Para el análisis de las muestras sulfuradas se emplearon técnicas de caracterización tales como Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM). Se determinó que existe una influencia directa de los tres factores sobre el porcentaje de sulfuración de especies de Molibdeno, encontrando que al sulfurar el catalizador hasta una temperatura final de 400 °C, con una velocidad de 1°C/min y bajo una presión de 200 psi, se obtuvo un 62,7% de especies de molibdeno sulfuradas (MoS_2). También se obtuvo que la variación de la longitud promedio de slab del catalizador estudiado es influenciada significativamente por los factores de temperatura y presión de sulfuración, teniendo que el valor máximo de esta respuesta ($5,9 \pm 0,2$ nm) se alcanzó para las experiencias en el que el catalizador fue sulfurado a 400 °C y 200 psi. Sin embargo, se estimó que la rampa de calentamiento ejerce un efecto significativo sobre el grado de apilamiento promedio de la fase activa del catalizador, encontrando que al sulfurar el catalizador con una rampa de 10 °C/min aumenta el grado de apilamiento promedio, alcanzando valores de hasta 2,8 slab por cristal.



Índice de Contenidos

Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	XI
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Catálisis	3
2.2. Hidrotratamiento	6
2.2.1. Hidrodesulfurización	9
2.2.2. Catalizadores de Hidrotratamiento	10
2.2.3. Modelos de Fase Activa	14
2.2.3.1. Modelo de Monocapa	14
2.2.3.2. Modelo de Intercalación	14
2.2.3.3. Modelo de sinergia por contacto	15
2.2.3.4. Modelo de Fase Co(Ni)-Mo-S	16
3. ANTECEDENTES	21
4. Objetivos	26
4.1. Objetivo General	26
4.2. Objetivos Específicos	26
5. Metodología Experimental	27
5.1. Diseño experimental	27
5.2. Activación de catalizador	30
5.2.1. Sistema a presión atmosférica	30
5.2.2. Sistema presurizado	31
5.3. Caracterización	32
5.3.1. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos (XPS)	32
5.3.2. Microscopia Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución (METAR) ...	34



6. Resultados y discusiones	35
6.1. Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	35
6.1.1. Descomposicion de orbital del Mo 3d	35
6.1.2. Descomposicion de orbital del Ni 2p.....	39
6.1.3. Descomposicion de orbital del S 2p.....	42
6.2. Estimación del efecto de los factores estudiados por espectroscopía XPS .	44
6.3. Caracterizacion por microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.	52
6.4. Estimación del efecto de los factores estudiados sobre la longitud de slab promedio.	64
6.5. Estimación del efecto de los factores estudiados sobre el grado de apilamiento promedio.....	68
7. Conclusiones	71
8. Recomendaciones.....	73
9. Referencias bibliográficas.....	74
10. Anexos.....	80



Índice de Figuras

Figura 1. Etapas de la catálisis	3
Figura 2. Grupo de moléculas representando las fuerzas no compensadas	4
Figura 3. Esquema de mecanismo de difusión en un catalizador	4
Figura 4. Sistema general de Hidroprocesamiento	7
Figura 5. Comparación de la actividad en la HDS de DBT a 400°C evaluada en catalizadores de metales de transición sulfurados no soportados	10
Figura 6. Comparación de la actividad en la HDS de DBT para sulfuros de los metales correspondientes a la 2da y 3era fila de metales de transición y la relación de los “pares sinérgicos” $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ y $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ con los sulfuros binarios.	11
Figura 7. Equilibrio Morfológico aplicando Teoría de Densidad Funcional (TDF) de la fase activa de catalizadores de Hidrotratamiento.	12
Figura 8. Estructura morfológica de γ -Alúmina.	12
Figura 9. Rutas de Desulfuración del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno. (A) Ruta de hidrogenólisis. (B) Ruta de hidrogenación.	13
Figura 10. Modelo de Monocapa.	14
Figura 11. Modelo de Intercalación	15
Figura 12. Modelo de sinergia por contacto	16
Figura 13. Modelo de fase Co-Mo-S.	16
Figura 14. Esquema de todas las especies de fase activa presentes en el catalizador de Co(Ni)Mo soportados en γ -Alúmina.	17
Figura 15. Reorganización estructural de un catalizador NiMo/ Al_2O_3 al activarse.	19
Figura 16. Pasos generales en la sulfuración de MoO_3	19
Figura 17. Diagrama de sistema de sulfuración a presión atmosférica	30
Figura 18. Diagrama de sistema de sulfuración a alta presión.	31
Figura 19. Espectro XPS de la región Mo 3d del catalizador NiMo/ Al_2O_3 oxidado	36
Figura 20. Espectro XPS en la región Mo 3d para el catalizadore NiMo/ Al_2O_3 sulfurado a las diferentes condiciones experimentales aplicadas en este trabajo.	37
Figura 21. Espectro XPS de la región Ni 2p del catalizador NiMo/ Al_2O_3 oxidado.	39
Figura 22. Espectro XPS en la región Ni 2p para el catalizador NiMo/ Al_2O_3 sulfurado a las diferentes condiciones experimentales aplicadas en este trabajo	41



Figura 23. Espectro XPS en la región S 2p para el catalizador NiMo/ Al_2O_3 sulfurados a las diferentes condiciones experimentales aplicadas en este trabajo	43
Figura 24. Diagrama de Pareto de efectos de las variables y sus interacciones con el % de MoS_2	47
Figura 25. Gráfico de probabilidad normal para los efectos sobre el % MoS_2	47
Figura 26. Diagrama de Pareto estandarizado para el % de MoS_2 obtenido	49
Figura 27. Gráfica de efectos principales para el % de MoS_2	50
Figura 28. Gráfica de efecto de interacción para el % MoS_2 obtenido.	51
Figura 29. Gráfica de cubos (medidas ajustadas) del % de MoS_2	51
Figura 30. Catalizador NiMo/ Al_2O_3 CR-800 en su forma oxidica	52
Figura 31. Histograma para la experiencia NiMo-1.1	55
Figura 32. Histograma para la experiencia NiMo-1.2	55
Figura 33. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-1.1 y NiMo-1.2	55
Figura 34. Histograma para la experiencia NiMo-p.1	56
Figura 35. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-p.1.....	56
Figura 36. Histograma para la experiencia NiMo-p.2	56
Figura 37. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-p.....	56
Figura 38. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-p.1 y NiMo-p.2.	56
Figura 39. Histograma para la experiencia NiMo-pr.1	57
Figura 40. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-pr.1.....	57
Figura 41. Histograma para la experiencia NiMo-pr.2	57
Figura 42. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-pr.2.....	57
Figura 43. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-pr.1 y NiMo-pr.2.....	57
Figura 44. Histograma para la experiencia NiMo-tp.1	58
Figura 45. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tp.1.....	58
Figura 46. Histograma para la experiencia NiMo-tp.2	58



Figura 47. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tp.2.....	58
Figura 48. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-tp.1 y NiMo-tp.2	58
Figura 49. Histograma para la experiencia NiMo-tr.1	59
Figura 50. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tr.1.....	59
Figura 51. Histograma para la experiencia NiMo-tr.2	59
Figura 52. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tr.2.....	59
Figura 53. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-tr.1 y NiMo-tr.2.....	59
Figura 54. Histograma para la experiencia NiMo-t.1	60
Figura 55. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-t.1.....	60
Figura 56. Histograma para la experiencia NiMo-t.2	60
Figura 57. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-t.2.....	60
Figura 58. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-t.1 y NiMo-t.2.	60
Figura 59. Histograma para la experiencia NiMo-r.1	61
Figura 60. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-r.1.....	61
Figura 61. Histograma para la experiencia NiMo-r.2	61
Figura 62. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-r.2.....	61
Figura 63. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-r.1 y NiMo-r.2.....	61
Figura 64. Histograma para la experiencia NiMo-tp.1	62
Figura 65. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tp.1.....	62
Figura 66. Histograma para la experiencia NiMo-tp.2	62
Figura 67. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tp.2.....	62
Figura 68. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-tp.1 y NiMo-tp.2.....	62



Figura 69. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de las variables y sus interacciones con la longitud promedio de los <i>slabs</i> . α : nivel de significancia.....	64
Figura 70. Efectos principales de los factores sobre la longitud promedio de los <i>slabs</i>	66
Figura 71. Efecto de la interacción Temperatura y presión sobre la longitud promedio de slab.....	67
Figura 72. Diagrama de contorno del efecto de la interacción temperatura-presión sobre la longitud promedio de los slabs del catalizador sulfurado.....	67
Figura 73. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de las variables y sus interacciones con la grado de apilamiento promedio de los <i>slabs</i> . α : nivel de significancia.....	68
Figura 74. Efectos de los factores sobre el grado de apilamiento promedio de los slabs.....	70



Índice de Tablas

Tabla 1. Variables de ensayo preliminar	28
Tabla 2. Representación del diseño experimental factorial.	29
Tabla 3. Parámetros XPS de las contribuciones de las diferentes especies de molibdeno 3d en función del procedimiento de sulfuración usado.	38
Tabla 4. Energías de enlace XPS del nivel Ni 2p _{3/2} en sulfuros Bulk y soportado sobre alúmina.....	40
Tabla 5. Parámetros XPS de las contribuciones de las diferentes especies de Níquel 2p en función del procedimiento de sulfuración usado.....	42
Tabla 6. Parámetros XPS de las contribuciones de las diferentes especies de Azufre 2p en función del procedimiento de sulfuración usado.....	44
Tabla 7. Parámetros superficiales en función del tipo de tratamiento experimental aplicado.....	45
Tabla 8. % de MoS ₂ obtenido mediante de diferentes tratamientos experimentales.	46
Tabla 9. Análisis de varianza para el %MoS ₂ obtenido.	48
Tabla 10. Tamaño de partícula y grado de apilamiento por TEM.....	53
Tabla 11. Análisis de varianza para la longitud de slab promedio.....	65
Tabla 12. Análisis de varianza para el grado de apilamiento promedio	69
Tabla 13. Parámetros para la Descomposicion de orbital dell espectro de Ni 2p _{3/2} ..	80



1. Introducción

Desde el comienzo de la explotación petrolera se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones y descubrimientos que han establecido el grado de complejidad de lo que se ha denominado el refinamiento del petróleo, todo esto para la obtención de recursos energéticos que facilitan la vida del ser humano.

Diversos factores han impactado en el desempeño de los productos derivados del petróleo, la mayoría de ellos causados por agentes hallados en la materia prima no tratada, contenidos en el crudo en diversas concentraciones. Además, de afectar la calidad de los productos derivados, la emisión de estos compuestos durante su uso en motores de combustión interna generan severos daños ambientales.

Existen organismos a nivel internacional que se encargan de establecer regulaciones, que permiten que se siga desarrollando la explotación petrolera guiada hacia un enfoque menos dañino para el medio ambiente. A pesar de que en la mayoría de los casos la aplicación de normativas no conlleva a una variación positiva dentro de la economía de las industrias, es necesario que acaten las regulaciones impuestas para el desarrollo de éstas.

Uno de los tópicos de mayor interés en estas normas es la eliminación de azufre de los productos finales; como ejemplos de estas regulaciones se tiene la *Euro 5*, impuesta en 2007 por el parlamento de la Unión Europea, la cual manifiesta que la cantidad de azufre en el combustible diesel no debe ser mayor a 10 ppm [1]. Igualmente, se tiene que en Estados Unidos desde el 2006 la agencia de protección ambiental (EPA por sus siglas en inglés) establece que el contenido de azufre no debe superar los 15 ppm para el diesel y para las gasolinas debe ser menor a 10 ppm [2]. En Venezuela la Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN y actualmente FONDONORMA) estipuló (en la década de los 90) el contenido de azufre en la gasolina y no ha sido actualizado hasta la fecha, el mismo no debe ser mayor a 5000 ppm [3]. Por esto, se han diseñado diversos procesos químicos y físicos para obtener productos que cumplan con estas regulaciones, dichos procesos forman en conjunto el refinamiento de petróleo.



Dentro de los procesos de refinamiento del petróleo, se ubican métodos que han contribuido al aumento del desempeño de los productos y a la reducción de factores indeseables; su mayoría mediante de la implementación de la catálisis como epicentro de todas las técnicas aplicadas en dichos procesos.

Una referencia clara de estos procesos es el hidrotratamiento (HDT), que consiste en someter la corriente de alguna de las fracciones del crudo a una atmósfera con alta concentración de hidrógeno, a condiciones de presión y temperatura elevadas, todo esto en presencia de un catalizador. La relación de actividad/selectividad de dicho catalizador dependerá de la fase activa del mismo.

El objetivo principal del proceso de HDT es remover elementos contaminantes en las fracciones de petróleo. Dicho proceso puede aplicarse a diversas fracciones si se varían las condiciones del mismo ya que las fracciones no contienen la misma cantidad de agentes contaminantes, esto ocasiona un costo adicional debido a factores como un aumento de energía o la adquisición de un equipo adicional que permita realizar el proceso en una fracción de crudo pesado, por ejemplo.

La tendencia mundial es hacia la obtención de combustibles de “cero azufre”, es por ello que se ha generado interés en el diseño de catalizadores involucrados en este proceso. Por lo tanto, es necesario comprender el procedimiento de activación en dichos catalizadores ya que éste influirá en la morfología de la fase activa, permitiendo una variación en la relación actividad/selectividad de estos. El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de las distintas condiciones de activación sobre la fase activa de un catalizador de HDT tipo NiMo/ Al_2O_3 con la finalidad de entender la relación existente entre dicha fase y las variables involucradas durante su generación.

2. Marco Teórico

2.1. Catálisis

La catálisis es considerada uno de los principales campos en la química aplicada debido a que estudia la disminución de la energía libre de activación de reacciones químicas mediante de la introducción al sistema de especies que intervienen en el proceso, otorgando una ruta distinta de menor requerimiento energético que conlleve a los productos deseados. Diversos factores ejercen relevancia sobre el hecho de que una reacción se lleve a cabo por un camino o por otro; sin embargo, la disminución de la energía libre de activación es traducida como el componente más importante y definitorio.

La especie que lleva a cabo la catálisis se conoce como catalizador, dicha especie podrá modificar la velocidad de una reacción sin necesidad de consumirse en ésta. Una reacción catalítica involucra adsorción transitoria de los reactivos en la superficie del catalizador, reestructuración de enlaces y desorción de los productos, todo esto posterior a una etapa de difusión superficial de los reactivos mediante de los poros del catalizador (Figura 1).

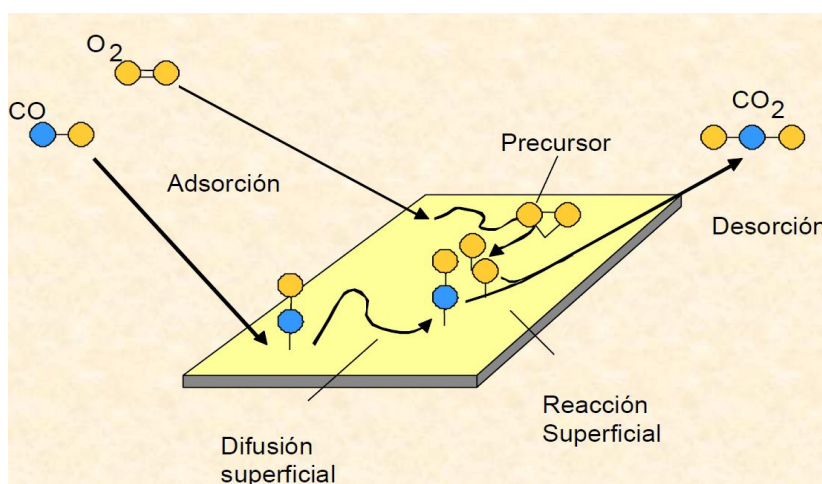


Figura 1. Etapas de la catálisis [4]

La adsorción resulta de la existencia de fuerzas atractivas no compensadas en la superficie (Figura 2) y según la naturaleza de estas fuerzas se pueden distinguir dos tipos de adsorción. La fisisorción o adsorción física la cual involucra fuerzas débiles

y fuerzas de Van der Waals, no hay alteración química en los reactivos y el calor de adsorción es pequeño. Por otro lado, la adsorción química o quimisorción involucra enlaces químicos por lo que el calor de adsorción está en el orden de los calores de reacción.

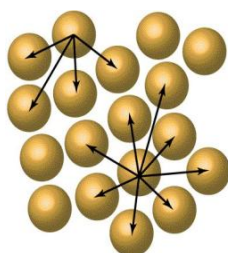


Figura 2. Grupo de moléculas representando las fuerzas no compensadas [5]

La adsorción química es la primera fase de la reacción catalítica, permitiendo el debilitamiento de los enlaces de las moléculas de los reactantes y facilitando su conversión en productos. Dicha adsorción puede ser no-disociativa que se refiere a cuando la molécula es adsorbida en la superficie sin fragmentarse, cuando la molécula es adsorbida en dos o más fracciones que se enlazan a la superficie el proceso es disociativo.

La difusión se conoce como la dispersión gradual de las moléculas de los reactivos entre los poros del catalizador, dicho factor está sujeto al diámetro de poros, velocidad espacial y tamaño de moléculas, en la Figura 3 se muestra un ejemplo de difusión.

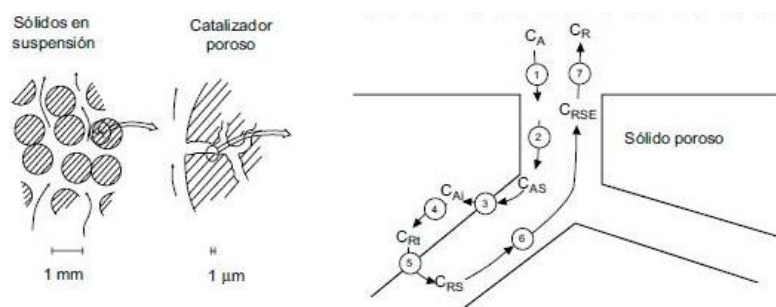


Figura 3. Esquema de mecanismo de difusión en un catalizador.



En la Figura 3 se muestra: 1) Transporte del reactivo A desde el seno del medio de reacción a la superficie catalítica, C_A ;2) Transporte difusivo en la intrapartícula mediante de los poros catalíticos, C_{AS} ;3) Adsorción del reactivo A en los sitios activos del catalizador, C_{Ai} ; 4) Reacción superficial heterogénea de A para la conversión en productos, C_{Rt} ; 5) Desorción de los productos de los sitios activos, C_{RS} ;6) Difusión del producto mediante de los poros, C_{RSE} ; 7) Transporte del producto de la superficie catalítica al seno del líquido., C_R [6].Modificado de la referencia.

El cambio de la velocidad de una reacción podría asociarse a una variación en cualquiera de las condiciones en la que se lleva a cabo (presión, temperatura, tiempo de reacción, cantidad de reactivos, etc.). Dependiendo del estado de agregación tanto de los reactivos como del catalizador se tratará de la catálisis homogénea (mismos estados físicos) o de la catálisis heterogénea (estados físicos distintos) ambas técnicas con amplias diferencias que se llevan a cabo con un mismo fin: modificar la velocidad de una reacción.

Existen ciertos factores en los catalizadores que deben ser evaluados y posteriormente optimizados para tener conocimiento de si un proceso industrial puede llevarse a cabo o no, entre estos se encuentran:

- **La actividad:** representa una medida de que tan rápido se consume un reactivo en una reacción química catalizada, dicha medida está reflejada en cantidad de reactivo transformado por unidad de tiempo por gramos de catalizador.
- **La selectividad:** esta relacionada al mecanismo de reacción que predomina en el proceso con presencia del catalizador, es decir, que habrá caminos preferenciales en el proceso por la disminución de su camino energético.
- **La estabilidad:** es un factor directamente proporcional al tiempo de vida útil del catalizador, este aspecto se ve afectado por elementos tales como envenenamiento del catalizador, deposición de metales pesados y sinterización.



A medida que transcurre el tiempo este factor disminuye, afectando así los demás factores.

Todo esto en el ámbito industrial puede guiar en dos sentidos: una disminución en el requerimiento energético y/o un aumento en la producción.

2.2. Hidrotratamiento

El Hidroprocesamiento o hidrotratamiento es una práctica de refinamiento catalítico ampliamente utilizada para remover compuestos heteroatómicos provenientes de destilados del petróleo que intervienen en la optimización del sistema de refinación petrolera. Este proceso puede ser de dos tipos que se diferencian entre sí por la variación de intensidad de las condiciones que se aplican en la reacción catalítica (temperatura, tiempo de reacción y presión); dichas condiciones establecen la naturaleza de ambos procesos.

a) Hidrogenación Destructiva: Se aplican condiciones drásticas que promueven la ruptura de enlaces carbono-carbono y la formación de productos de menor punto de ebullición mediante de reacciones tales como isomerización y ciclación.

b) Hidrogenación NO Destructiva: En este caso, se someten los reactantes a condiciones menos severas para disminuir la descomposición térmica y mejorar la calidad de los productos sin alteración apreciable en el intervalo de puntos de ebullición [7].

En el Hidrotratamiento los compuestos heteroatómicos indeseados tales como los azufrados, nitrogenados, oxigenados y olefinas son solamente hidrogenados debido a las condiciones más leves que se aplican, esto con el fin de extraer los grupos atómicos sin descomponer las moléculas. La aplicación de este método va dirigida a la conversión de materia prima pesada y el mejoramiento de la calidad de los productos finales [8]. Los tipos de reacción más usadas son la hidrodesulfurización (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN) y la saturación de olefinas.

Para llevar a cabo la etapa de hidroprocesamiento (Figura 4), se precalienta la materia prima y se mezcla con una corriente de gas de hidrógeno caliente, esta mezcla es pasada sobre un lecho catalítico previamente activado en un reactor con condiciones que dependerán solamente de la materia prima a tratar (nafta, residuo, diesel, gasóleo). Luego al culminar el proceso el efluente es enfriado en un intercambiador de calor para luego separar el producto de los factores no deseados [8].

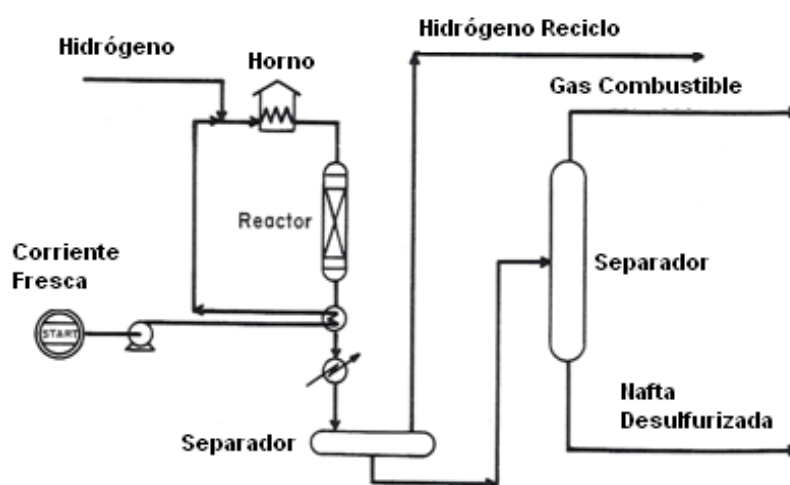


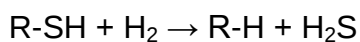
Figura 4. Sistema general de Hidroprocesamiento. Modificado de la referencia [8]

Se han obtenido buenos resultados de este proceso, entre los más importantes se encuentran [7]:

- Reducción y en algunos casos eliminación de la corrosión en los equipos durante el refinamiento, manejo o uso de varios productos del petróleo.
- Incremento en el desempeño (y estabilidad) de la gasolina.
- Disminución de la formación de humo en keroseno
- Mejora en la combustión de combustible a un nivel que es aceptado ambientalmente.

La remoción de los factores indeseados se lleva a cabo mediante reacciones químicas que varían según el grupo funcional, tales como:

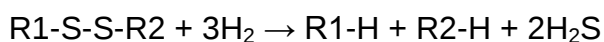
1. Mercaptanos:



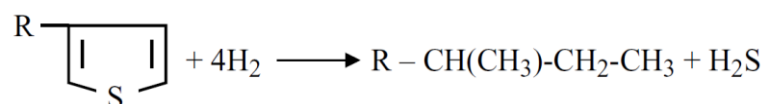
2. Sulfuros:



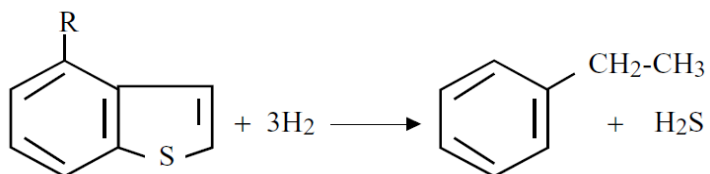
3. Di-sulfuros:



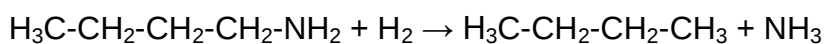
4. Tiofenos:



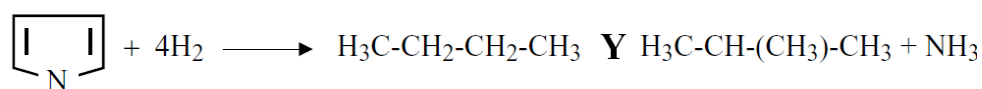
5. Benzo-Tiofenos:



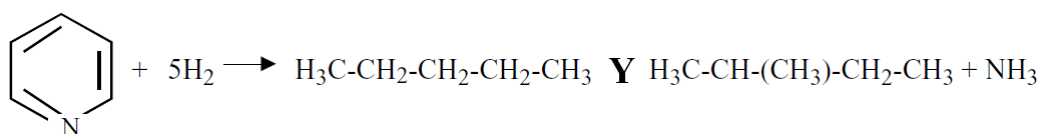
6. Aminas:



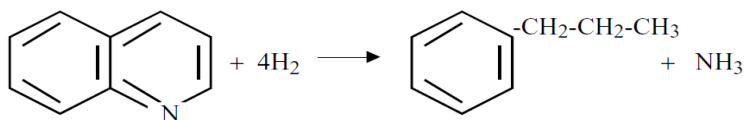
7. Pirroles:



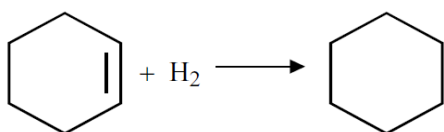
8. Piridinas:



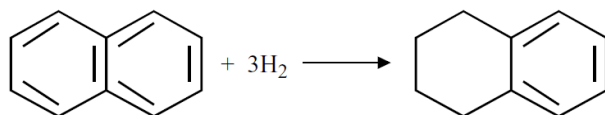
9. Quinolinas:



10. Olefinas:



11. Aromáticos:



2.2.1. Hidrodesulfurización

La hidrodesulfurización (HDS) se fundamenta en la eliminación o remoción de azufre de compuestos orgánicos en forma de H_2S , en la industria petrolera la reacción de HDS se basa en la aplicación de altas presiones de hidrógeno y altas temperaturas en un lecho catalítico. La importancia de la remoción de azufre en las distintas corrientes del crudo que tiene lugar en la refinación del petróleo, no es sólo por la disminución de la cantidad de óxidos de azufre (SO_x) que se liberan a la atmósfera durante la combustión de los combustibles hidrocarburados, sino también por la reducción del envenenamiento por compuestos de azufre de los catalizadores metálicos usados para la producción de gasolina con altos niveles de octano. También, se ha notado una disminución de la capacidad de corrosión y un mejoramiento del olor en los equipos y plantas del proceso.

La reacción de hidrodesulfurización se lleva a cabo sobre un lecho de catalizador de Cobalto-Molibdeno o Níquel-Molibdeno soportado en alúmina a temperaturas entre 200-350 °C y a presiones entre 30 y 50 bar. Estas condiciones varían según la

materia prima a tratar debido a que la complejidad de los compuestos azufrados en cada una de las corrientes de destilados de crudo cambia, aumentando a medida que aumenta el rango de ebullición.

No todos los componentes extraídos del crudo son desechados, incluso algunos de ellos forman parte de la refinación petrolera en otro punto del proceso, como por ejemplo el gas H_2S empleado en el proceso de activación del catalizador de hidrotratamiento y producto de la reacción de hidrodesulfurización.

2.2.2. Catalizadores de Hidrotratamiento

Los catalizadores empleados en el proceso de Hidrotratamiento consisten en especies de metales de transición sulfuradas debido a que estas representan la única clase conocida de fases activas catalíticamente estables para las exigentes condiciones sulfo-reductivas del hidroprocesamiento [9]. De las investigaciones llevadas a cabo alrededor de la década de los 80 por Pecoraro y Chianelli [10] se demostró que existe una tendencia sistemática importante en la composición de catalizadores de metales de transición en reacciones de hidrodesulfurización de DBT (Figura 5).

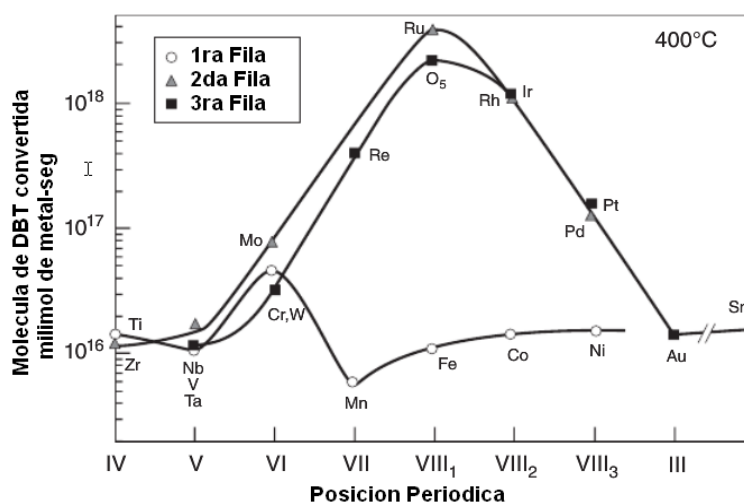


Figura 5. Comparación de la actividad en la HDS de DBT a 400°C evaluada en catalizadores de metales de transición sulfurados no soportados [10]. Modificado de la referencia.

Los catalizadores de HDT, utilizados industrialmente están constituidos por un compuesto activo que consiste en una especie sulfurada de metal de transición tal como Molibdeno (Mo) o Tungsteno (W).

Igualmente, se demostró el efecto sinérgico al emplear catalizadores metálicos sulfurados mezclados con otras especies metálicas en menor proporción, los cuales se denominaron “promotores” [8]. Usualmente, la composición de metales en los catalizadores de HDT consiste en combinaciones sulfuradas de Ni-Mo (W) o Co-Mo (W), estos catalizadores presentan morfologías distintas de fase activa debido a las diferentes interacciones que se presentan (Figura 7) [11].

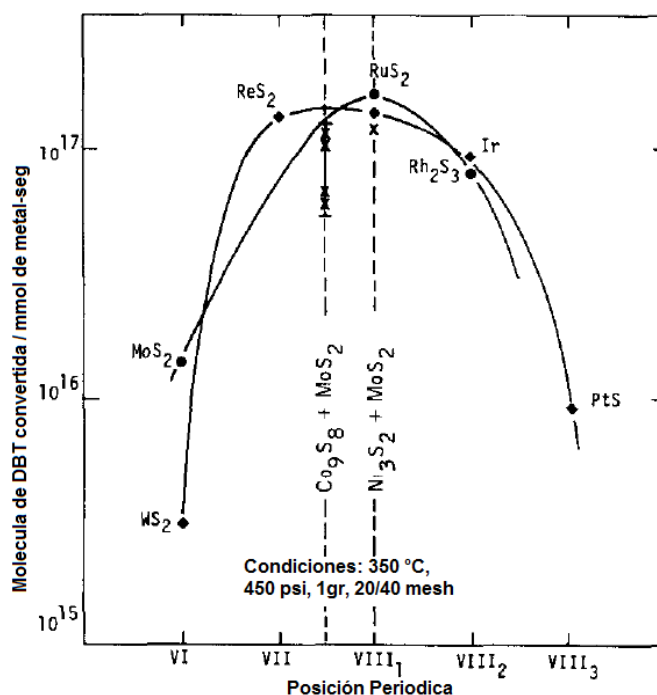


Figura 6. Comparación de la actividad en la HDS de DBT para sulfuros de los metales correspondientes a la 2da y 3era fila de metales de transición y la relación de los “pares sinérgicos” $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ y $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ con los sulfuros binarios [12]. Modificado de la referencia.

La concentración del elemento activo en el catalizador (estimada en MoO_3) esta comprendida entre 10% y 25% p/p; por otro lado, el promotor Co o Ni, se sitúa entre 2% y 6% p/p representado también por su forma oxidada. El soporte es seleccionado dependiendo de las condiciones de operación y las propiedades de la alimentación. Las características más importantes del soporte son representadas en

sus propiedades físicas. Generalmente, los catalizadores son soportados por distintos materiales tales como: zeolita, alúmina, gel de sílice, etc. [13]

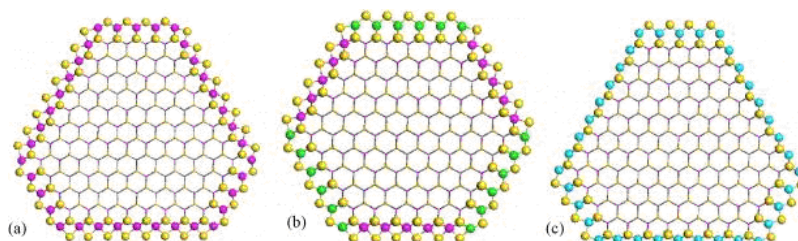


Figura 7. Equilibrio Morfológico aplicando Teoría de Densidad Funcional (TDF) de la fase activa de catalizadores de Hidrotratamiento. a) MoS₂; b) CoMoS; c) NiMoS. Amarillo: Azufre; Morado: Molibdeno; Verde: Cobalto; Turquesa: Níquel. [13].

Debido a su bajo costo y sus óptimas propiedades de acidez, porosidad y área superficial, la γ -Alúmina es el soporte preferido industrialmente (Figura 8). Además, los catalizadores soportados en estos materiales basados en Mo, promovidos por Co o Ni presentan alta actividad para convertir compuestos de azufre sin modificación apreciable de su estabilidad [14].

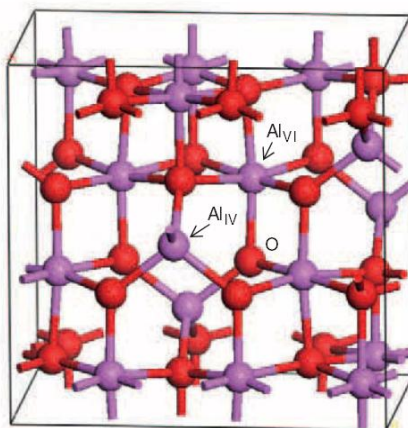


Figura 8. Estructura morfológica de γ -Alúmina. [15]

La reacción de hidrodesulfurización puede ocurrir por dos rutas: la hidrogenación o la hidrogenólisis (Figura 9). El catalizador de NiMo es más activo ante una ruta de hidrogenación lo que conlleva a ser menos selectivo que el catalizador CoMo, ya que no solo extraerá el azufre sino que promoverá otras reacciones como HDN, HDM y principalmente la saturación de especies aromáticas y olefinicas, este último

efecto no es requerido en el tratamiento de nafta. Es por esto que el empleo de este catalizador conlleva a un alto consumo de hidrógeno.

Por otro lado, el catalizador CoMo favorece la ruta selectiva de hidrogenólisis, es decir que sin importar las insaturaciones en la molécula ocurrirá preferencialmente una escisión del enlace C-X (X=S, N, metal). Esto es un efecto beneficioso que se requiere en el proceso de tratamiento de corrientes como nafta o gasoil donde se pretende obtener un alto número de octanos que se consigue mediante de grupos aromáticos, además, el consumo de hidrógeno es bajo.

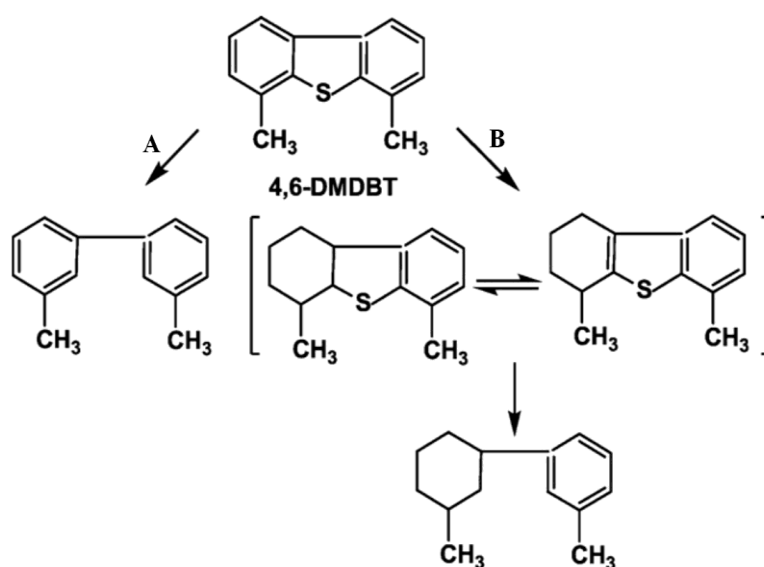


Figura 9. Rutas de Desulfuración del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno. (A) Ruta de hidrogenólisis. (B) Ruta de hidrogenación. Modificado de la referencia. [16]

La necesidad de desarrollar catalizadores que promuevan reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrógenación profundas en el crudo es cada vez más urgente debido a las restricciones ambientales que regulan las emisiones de azufre y nitrógeno. Sin embargo, un particular interés reside en la fase activa de los catalizadores de HDT ya que esta puede modificarse ocasionando así una variación en la actividad y selectividad del mismo ajustándose al proceso requerido.

2.2.3. Modelos de Fase Activa

El desarrollo de los catalizadores de hidrotratamiento ha sido impulsado en gran medida por la comprensión de la fase activa de cada uno de ellos, para esto se han postulado una serie de modelos estructurales sobre la morfología de esta fase apoyada en referencias teóricas y experimentales. Estos modelos han sido sustituidos o modificados con el transcurrir del tiempo y la evolución tecnológica de las técnicas de caracterización.

2.2.3.1. Modelo de Monocapa

En la preparación del catalizador, al calcinar se presenta una estructura en el que el Mo forma una monocapa con la superficie de alúmina mediante puentes de oxígeno (Figura 10) [19].

La presencia de iones Mo^{6+} se propuso para ser compensado por una capa superficial de iones O^{2-} encima de la monocapa. En condiciones catalíticas bajo una atmósfera de hidrógeno se observó la eliminación de algunos de los iones S^{2-} , resultando en la reducción de Mo^{+3} , que se creían ser los sitios activos para la reacción de HDS. [20]

El efecto promotor del Co es sugerido como resultado de un aumento en la reducción de Molibdeno y un incremento en la estabilidad de la monocapa de Mo causados por el reemplazo en posiciones tetraédricas de cationes de aluminio de la capa superficial adyacente a la monocapa [21].

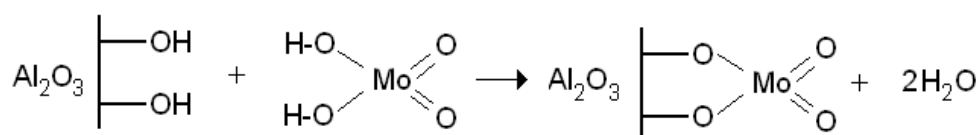


Figura 10. Modelo de Monocapa [19].

2.2.3.2. Modelo de Intercalación

Las primeras hipótesis referentes a este modelo indicaron que la función primordial de los promotores (Ni o Co) era de aumentar el número de iones expuestos de Mo

(Figura 11). Para ello, los iones promotores se intercalarán en posiciones octaédricas en un sándwich de estructuras hexagonales planas de MoS_2 [22]. Tiempo después, esta propuesta fue refutada por el hecho de que la intercalación de iones de Ni y Co en cristales ideales de MoS_2 es energéticamente imposible; sin embargo, se planteó una modificación al modelo explicando que la intercalación se llevaba a cabo en los bordes superficiales de las redes de MoS_2 , esto se denominaría “pseudo intercalación” [23]

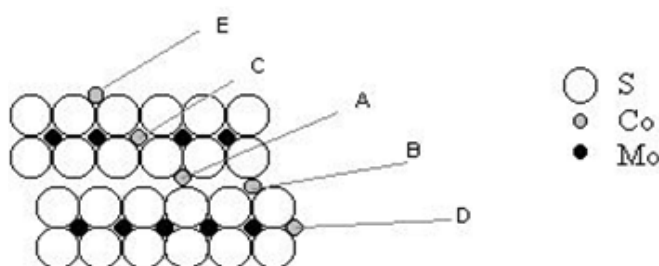


Figura 11. Modelo de Intercalación [8]. A: Intercalación entre capas D: Sustitución en los bordes
B: Pseudo intercalación E: Posición en el plano basal C: Sustitución interna

2.2.3.3. Modelo de sinergia por contacto

Para exponer este modelo, se analizaron catalizadores no soportados de Co-Mo [8]. Se investigó que existen dos fases en el catalizador, una fase de Co_9S_8 y otra de MoS_2 (Figura 12), y que el efecto promotor del Co es causado por el contacto entre estas dos fases [24, 25, 27]. Producto de este contacto, los investigadores sugirieron que se produce una migración del hidrógeno atómico desde la superficie del Co_9S_8 a la superficie de MoS_2 (*spill-over*) [24, 27, 28]. Es así como, cuando co-existen ambas fases, la actividad aumenta debido a que una de ellas (Co_9S_8) proporciona el hidrógeno necesario para la reacción y la otra (MoS_2) el sitio de adsorción de la molécula a desulfurar en donde la reacción se lleva a cabo.

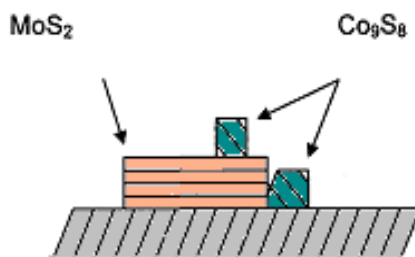


Figura 12. Modelo de sinergia por contacto [24]

2.2.3.4. Modelo de Fase Co(Ni)-Mo-S

La observación directa de la fase Co-Mo-S en los catalizadores de Co-Mo, identificada principalmente, por Espectroscopia Mössbauer *“in situ”*, Espectroscopia de Absorción de Rayos X y por Espectroscopia de Infrarrojo, permitió a Topsøe y col. [29, 30, 31, 32] proveer una descripción estructural detallada de los catalizadores Co(Ni)-Mo y proponer una nueva explicación al efecto promotor. La fase Co(Ni)-Mo-S consiste en estructuras laminadas de MoS₂ con los átomos promotores de Co localizados en los bordes de los planos del MoS₂ como se puede observar en la Figura 13, el cual es el que ejerce el efecto promotor generando vacancias (las cuales se han propuesto como los sitios activos), y por ende un incremento en la actividad.

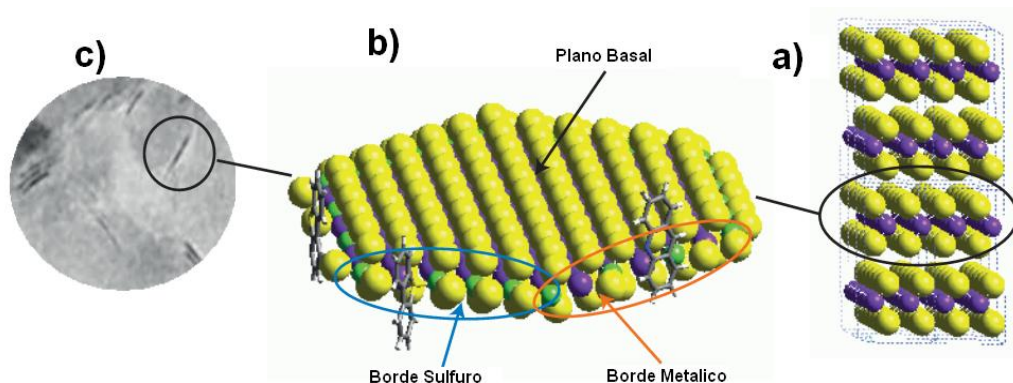


Figura 13. Modelo de fase Co-Mo-S. a) Representación de apilamiento de losas (Tipo II); b) Vista del nano cristal de la fase y los distintos bordes que presenta; c) Área de una fotografía de Microscopia de Transmisión Electrónica (MTE) donde se indica que lo que se observa es el borde de la fase (slab). (Amarillo: Azufre; Morado: Molibdeno; Verde: Cobalto). Modificado de la referencia [14].

En referencia a los catalizadores soportados en γ -alúmina, se han presentado dos tipos de fases Co(Ni)-Mo-S, la primera presenta una menor coordinación del azufre con las especies metálicas (Mo y promotor) además, las estructuras presentes son altamente dispersadas con fuertes interacciones con el soporte (Tipo I) esto debido a enlaces Mo-O-Al localizados en el borde de la fase. Por otro lado, se encuentra una configuración de apilamiento de los slabs altamente sulfurados y menos dispersos, generado por una disminución de la interacción entre el soporte y la estructura (Tipo II). Esta fase presenta una mayor actividad intrínseca en la HDS de DBT con respecto a la primera [33, 34, 35]. La formación de estas fases dependerá de las condiciones de activación y la preparación del catalizador, ya que el método de síntesis regirá la interacción entre el catalizador y el soporte. La figura 14 muestra una adaptación reciente de las fases activas de los catalizadores de HDT que actualmente se tienen en consideración y que se conocen ampliamente.

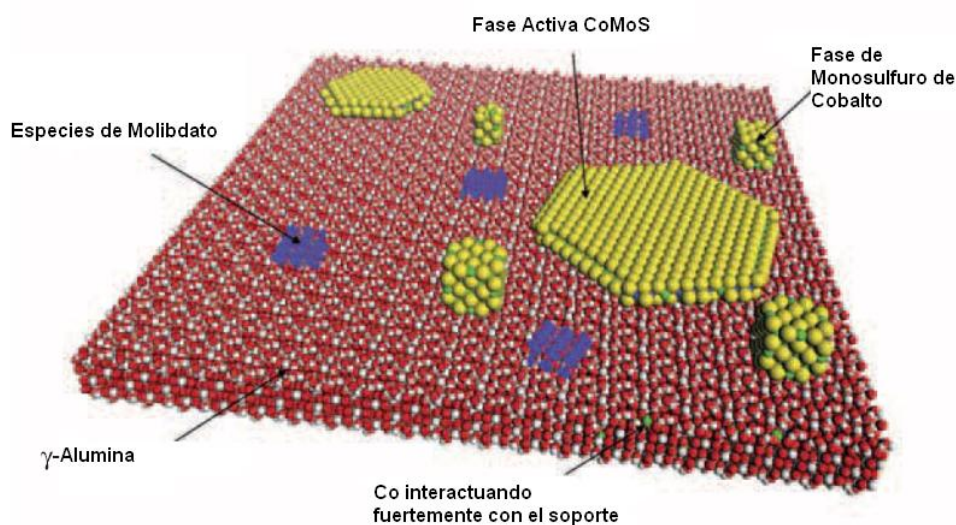


Figura 14. Esquema de todas las especies de fase activa presentes en el catalizador de Co(Ni)Mo soportados en γ -Alúmina. Modificado de la referencia [14].

2.3. Activación del catalizador de hidrotratamiento

La forma activa del catalizador es la especie sulfurada del metal de transición, es por ello que antes de llevar a cabo la reacción de hidrodesulfurización se debe tratar el catalizador para su posterior uso. Para esto se introduce una corriente de H_2 que

reduce la especie MoO_3 a MoO_2 y luego (o acompañado de esto) se hace pasar una corriente gaseosa con alto contenido de S (H_2S) para que ocurra la reacción de sulfuración del óxido metálico precursor a MoS_2 . Toda esta etapa de pre-activación se lleva a cabo a ciertas condiciones de temperatura y presión que influyen en la actividad y estabilidad del catalizador.

Dicho proceso está constituido por diversas etapas identificadas en la Figura 15: la primera etapa es la de activación donde se tiene el catalizador oxidado (Mo y Ni enlazado a la alúmina) (a) ; para luego formarse una estructura (b) donde el catalizador se empieza a sulfurar parcialmente, se desvincula la especie de NiS_x de la alúmina, y se presentan especies de oxisulfuros de molibdeno enlazadas al soporte; luego aparecen algunas especies de MoS_2 no vinculadas a el soporte (c); después, empiezan a formarse pequeños slabs de MoS_2 decorados con Ni, aún enlazados al soporte (d) ; posteriormente el catalizador se sulfura (e) y el Mo se encuentra completamente sulfurado al igual que el Ni, lo que permite moverse al *slab*. Terminado todo esto comienza una etapa de desactivación donde los *slabs* sinterizan para obtener *slabs* mas grandes (f), las cuales no tienen área superficial en el borde para ser decorado por Ni; por lo tanto, se forma un bloque de NiS_x ; después de esto se lleva a cabo una etapa de regeneración (g) donde algunos cristales de MoS_2 decorados con sulfuro de Ni son parcialmente dispersados; al cabo de esto los slabs de MoS_2 se encuentran sólo oxidados en la superficie (h), donde se nota formación de oxisulfuros de Ni que no pueden ser dispersados; después se forman pequeñas estructuras que son oxidadas completamente hasta volver casi a su estado original (i) y por último ocurre una sulfuración a alta temperatura (j) donde los átomos de Mo y Ni son sulfurados rápidamente sin pasar por especies intermediarias

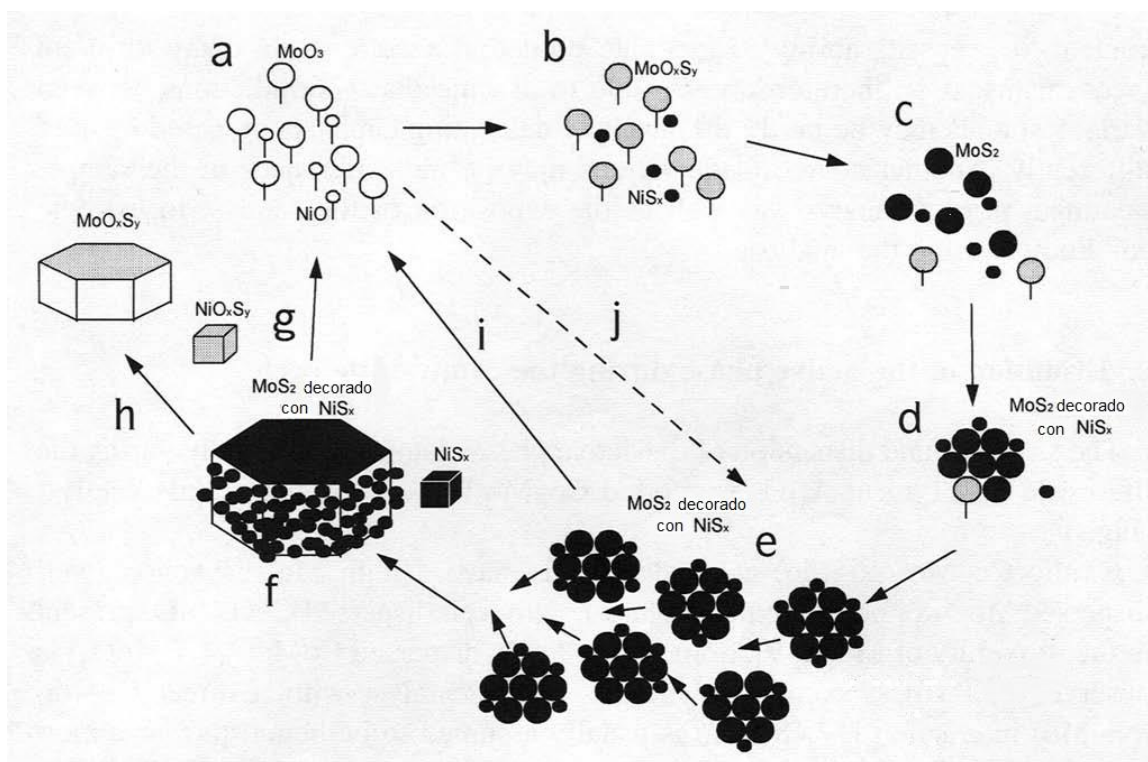


Figura 15. Reorganización estructural de un catalizador NiMo/ Al_2O_3 al activarse. Modificado de la referencia. [17]

Han sido propuestos diversos mecanismos de activación por medio de análisis teóricos llevados a cabo siguiendo la teoría de densidad funcional (TDF), sin embargo; una manera general de observar los cambios en las especies metálicas del catalizador, se ve en la Figura 16 mostrándose que el proceso de intercambio O-S comienza a temperatura ambiente (RT) y a temperaturas alrededor de los 423 K empieza a competir esta etapa con la reducción. La tasa de reducción aumenta con la temperatura de activación y para temperaturas alrededor de los 573 K las velocidades de reducción son altas y comienza a predominar la velocidad de reducción por encima de la sulfuración. [18]



Figura 16. Pasos generales en la sulfuración de MoO_3 . Modificado de la referencia [18].



En la práctica, la activación del catalizador puede realizarse con la misma corriente de alimentación, en este caso el contenido de azufre en la corriente debe ser alto, es por ello que esta metodología se aplica en corrientes de crudos pesados.

Otro procedimiento de activación es el llamado “*ex situ*”, el cual se basa en sulfurar el catalizador en un reactor externo al reactor donde se va a llevar a cabo la reacción; con esto se busca evitar el contacto del personal con compuestos azufrados

mal-olientes y peligrosos en las plantas de refinación. Aparte de este aspecto ambiental y de seguridad, se optimizan tanto el tiempo y la energía de reacción al agregar este sistema debido que las condiciones nominales de funcionamiento se establecen más rápidamente. Estos procesos “*ex situ*” son más fiables y reducen los tiempos de reinicio en la unidad [14].

El procedimiento de activación es reconocido como uno de los parámetros de mayor importancia para el desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento debido a que influyen en la naturaleza y la suficiencia de las estructuras de fase activa que se pueden formar. Es por ello, que en la exploración de nuevos catalizadores el tratamiento de activación puede ser estrictamente adaptado para obtener catalizadores óptimos.

Las características de los procesos de activación dependen de distintas variables tales como: composición del gas de sulfuración (H_2/H_2S , Ar/H_2S , N_2/H_2S , H_2/CS_2 , etc.), la presión parcial del compuesto azufrado, la rampa de calentamiento, velocidad espacial del gas de sulfuración (LHSV), tiempo de reacción y la temperatura final a la cual la sulfuración toma lugar. [8]

3. ANTECEDENTES

Diversas investigaciones han sido guiadas en la comprensión de la fase activa de los catalizadores de Hidrotratamiento, con el objetivo de obtener información importante para la optimización del proceso. Asimismo, se han conducido una basta cantidad de investigaciones estudiando la naturaleza de la formación de la fase activa.

Villareal y col. [36] Mediante técnicas como Sulfuración a Temperatura Programada, Reducción a Temperatura Programada y Microscopia de Transmisión Electrónica (TPS, TPR y TEM) sobre la influencia de la rampa de calentamiento sobre la morfología de un catalizador de tipo NiMo/SiO₂/Al₂O₃, demostró que a valores de 1 K/min el promedio de longitud de los *slabs* fue de 4,2 nm. Además, los análisis superficiales, mostraron también un 85% de presencia de fase activa NiMoS (tipo I) lo cual indica que solo un 15% de estructuras presentan apilamiento. Sin embargo, dicha distribución morfológica presenta un incremento, de hasta el doble, en la actividad de hidrodesulfuración de 4,6-Dibenzotiofeno, en comparación con la estructura obtenida con una rampa de calentamiento de 10 K/min en la cual se tuvo que el promedio de longitud de los *slabs* fue de 4,4 nm y un orden de apilamiento idéntico al obtenido con el valor mínimo. Los investigadores propusieron que esto se debe a que con un calentamiento rápido no da tiempo suficiente para la formación de especies oxisulfuradas, lo que conduce a la conversión mayoritaria de especies de Molibdeno reducidas las cuales son muy difíciles de sulfurar a altas temperaturas (ver figura 15).

Eijsbouts y col. [37] Examinaron los cambios en la fase activa de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃, mediante técnicas tales como MET, Difracción por rayos X y Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XRD y XPS), llevando a cabo la activación con distintos agentes sulfurantes (DMDS y H₂S/H₂ al 10%) y determinaron que sulfurando el catalizador en fase gaseosa (H₂S/H₂ al 10%) se obtenía un mayor promedio de apilamiento y una mayor longitud promedio de *slabs*, además, observaron un fenómeno en los *slabs* en el cual estos se hacían

curvos. Esto podría ser un indicativo de que los *slabs* de MoS₂ son paralelos al soporte; sin embargo, esto no es muestra alguna de que genera una diferencia positiva en el desempeño del catalizador.

En 2002 Kooyman y colaboradores [38]. Estudiaron el efecto de la presión de sulfuración sobre un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ mediante TEM. Para esto, llevó a cabo la sulfuración en dos pasos, el primero consistió en un calentamiento de la muestra a 400 °C a una presión de 14,5 o 145 psi. Luego, el segundo paso consistía en calentar la muestra hasta 600 °C a una presión de 14,5 psi. Los análisis de área específica se llevaron a cabo antes y después del segundo paso y los resultados arrojaron un promedio de tamaño de *slabs* mayor luego del primer paso a alta presión (400 °C y 145 psi). Además, se determinó que la actividad catalítica para la hidrodesulfuración de Tiofeno fue mayor para el catalizador sulfurado a 400 °C y 145 psi que a 400 °C y 14,5; pero que ambas actividades decrecen al llevar a cabo el segundo paso. Este último efecto fue más pronunciado para el catalizador sulfurado a 145 psi, indicando que una fase que se encuentra aun deformada pero completamente sulfurada es más activa para la HDS de Tiofeno.

Resultados contrarios se obtuvieron en las investigaciones de Dugulan y col. [39], quienes evaluaron el efecto de la presión de sulfuración en la morfología de la fase activa de un catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃. Para ello sulfuraron el catalizador en una atmósfera de H₂S/H₂ al 10% a 400 °C, variando la presión en dos factores (14,5 y 580 psi) encontrando que no hubo cambios significativos en el promedio de longitud de los *slabs* ni tampoco en el grado de apilamiento para ambos experimentos. Sin embargo, se notaron *slabs* mejor definidos en las micrografías del catalizador activado a alta presión (580 psi), esto puede indicarse como una respuesta a una mejor cristalinidad en el catalizador sulfurado a altas presiones. Por otro lado, se encontró una mayor actividad (2,5 veces mayor) para la HDS de tiofeno en el catalizador sulfurado a altas presiones, esto se relaciona con el hecho de que hay una mayor presencia de estructuras CoMoS tipo II las cuales son predominantes en condiciones industriales.

Oliveiro y col. [40] Mediante el análisis de Adsorción de CO en Infrarrojo (IR/CO) evaluaron el efecto de la presión en la morfología de la fase activa de catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ activados a 350 °C, variando la presión en dos factores (14,5 y 580 psi). Obtuvieron que para el catalizador sin promotor no se observó cambio alguno en la fase activa; por otro lado, el aumento de la presión en el catalizador promovido tuvo como respuesta un incremento pronunciado de la concentración de fase activa y una modificación de la misma atribuida a una formación de bordes completos de Cobalto y grupos de CoS_x.

En 2008, Kooyman y col. [41] Estudiaron mediante la aplicación de TEM, la degradación por exposición al aire del catalizador Mo/ γ -Al₂O₃ luego de ser sulfurado, para ello se plantean dos mecanismos de sulfuración. El primer mecanismo (A) lleva a cabo una sulfuración con una mezcla H₂S/H₂ al 10% a un flujo de 63 mL/min, a presión atmosférica, la rampa de temperatura fue de 10 °C/min y la temperatura de sulfuración fue de 350 °C, en la cual se mantuvo isotérmicamente 1 hora. El segundo mecanismo (B) consistió en una activación en fase líquida con di-ter-nonil-pentasulfuro ((C₉H₁₉)₂S₅) en n-hexadecano a una velocidad espacial de 1,75 L/Kg/h, además; se aplicó una presión de Hidrógeno de 580 psi la rampa de temperatura fue de 20 °C/min manteniendo una isoterma de 5 horas a 280 °C y otra isoterma de 24 horas a 340 °C. Ambas muestras fueron analizadas consecutivamente al transcurrir periodos de 5 minutos, 24 horas y 1 mes después de sulfurar. Los resultados obtenidos mostraron una degradación apreciable por exposición prolongada al aire en la morfología (24 horas y 1 mes) de la fase activa para ambos mecanismos. Sin embargo, también se notó que para ambos pasos de activación se obtuvieron resultados similares a los 5 minutos después de sulfurar, esto con respecto al promedio de largo de los *slabs* (2,4 nm para A y 2,5 nm para B) y el promedio de apilamiento (1,2 para A y 1,1 para B).

Sin embargo Gay y col. [42] Evaluaron el efecto de la exposición al aire de catalizadores CoMoP/ γ -Al₂O₃ luego de activar. Los resultados reportados no

muestran degradación de la morfología de la fase activa del catalizador sulfurado al estar en contacto con el aire.

Glasson [43] encontró que al activar un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ la relación S/(Co+Mo) aumenta al aumentar la temperatura de sulfuración, y para valores entre 300 y 500°C no varía mucho el valor de dicha relación. No obstante, el comportamiento de la proporción S/(Co+Mo) fue distinta con respecto a el tiempo de sulfuración, para este parámetro se notó en todas las temperaturas evaluadas, que luego de 2 horas de reacción, se obtienen el punto máximo de sulfuración. Además, Glasson también encontró una relación directamente proporcional de la temperatura de sulfuración con el promedio de largo de los *slabs*, siendo este valor de 2,6 nm para 400°C; temperatura a la cual se encontraba el máximo valor de apilamiento promedio.

Por otro lado, Chen y col. [44] determinaron una relación proporcional entre la temperatura de sulfuración y la constitución de la morfología de la fase activa de un catalizador Mo/ γ -Al₂O₃ mediante de IR/CO. El proceso de sulfuración se llevó a cabo a tres temperaturas (300, 350 y 450°C) a una presión de 2×10^{-4} psi, con un flujo de 30 mL/min, una rampa de calentamiento de 3 K/min y dejando la temperatura final por 2 horas. Establecieron que un aumento de la temperatura de sulfuración causaba un decrecimiento en los sitios activos de los bordes metálicos y de los bordes azufrados. Una relación de Borde-S/Borde-M demostró un incremento al aumentar la temperatura de sulfuración.

Es notoria la existencia de discrepancia de resultados en diferentes tipos de experimentos estudiados en la literatura, por una parte debido a diferencias en las condiciones experimentales de activación y por otra debido a diferencias en los catalizadores usados. Es por esto que se hace necesaria la comprobación experimental de los efectos de la activación en el catalizador y la comprensión del comportamiento de sistemas catalíticos propios en esta fase con el propósito de alcanzar el valor óptimo de actividad de las formulaciones desarrolladas.



De acuerdo a este planteamiento esta investigación tiene como finalidad analizar los fenómenos asociados a la activación de catalizadores de HDT bajo diversas condiciones; los objetivos para esta investigación se muestran en la siguiente sección.



4. Objetivos

4.1. Objetivo General

- Determinar el efecto de las condiciones de activación de un catalizador de HDT tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ en las características de la fase obtenida.

4.2. Objetivos Específicos

- Diseñar el sistema necesario para la activación del catalizador y su posterior manejo bajo atmósfera inerte.
- Describir las características morfológicas de la fase obtenida por la variación de parámetros de activación.
- Identificar las variables influyentes en la obtención de la fase activa del catalizador de HDT NiMo/ γ -Al₂O₃.
- Establecer la relación entre la fase activa del catalizador y las condiciones de activación del mismo.

5. Metodología Experimental

Reactivos a emplear:

- Iso-octano 99% (Sigma Aldrich)
- Argón 99,999% (Oxicar)
- Nitrógeno 99,999% (Oxicar)
- $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 10% (PDVSA-INTEVEP)

Equipos:

- Microscopio JEOL JEM 2100Plus.
- XPS SPECS con analizador Phoibos 150 y sistema de vacío Leybold.

El catalizador que fue objeto de estudio es el CR800TM L5 de PDVSA-INTEVEP el cual es de tipo NiMo soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Previo a la realización de los experimentos, el catalizador fue triturado y tamizado para obtener un diámetro de partícula entre 212 a 250 micras, a fin de minimizar posibles desviaciones causadas por efectos difusionales.

5.1. Diseño experimental

Para el desarrollo de la presente investigación se adoptó un diseño de experimentos tipo factorial (N^k) donde la variable de respuesta se midió para todas las combinaciones posibles de los niveles elegidos (N) para los factores (k). Para este experimento la variable de respuesta fue la variación de la fase activa, para ello se evaluaron distintos parámetros tales como: longitud de los slabs, el grado de apilamiento y la caracterización de especies obtenidas posterior a la reacción de activación. El diseño factorial es fundamental para este experimento ya que localiza y estima las interacciones de todos los factores. Además, es de gran ayuda debido que si los efectos de los factores son aditivos, entonces necesita menos medidas que la aproximación clásica para otorgar la misma precisión [45].

Para este tipo de experimento factorial se aplicaron dos niveles para cada factor, denominados en este caso como “alto” y “bajo”. En el caso de variables cuantitativas tales como la temperatura de reacción, los niveles toman valores numéricos, sin embargo; para variables cualitativas estos niveles representan la presencia o ausencia de condiciones diferentes, por ejemplo, la aplicación o no de vacío al sistema, previo a la sulfuración [45]. El proceso de búsqueda de niveles óptimos para este experimento se basó en la evaluación de los antecedentes (Tabla 1).

Tabla 1. Variables de ensayo preliminar

Nivel	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)
+	200	400	10
-	14,5	300	1

Los niveles establecidos en la Tabla 1 fueron elegidos para contrarrestar las limitaciones del diseño factorial. Es decir, si son valores muy cercanos no se podrá observar un efecto significativo sobre la respuesta de dicho factor, a pesar del hecho de que sobre el intervalo posible de los niveles del factor, el efecto no es despreciable. Por otro lado, si los valores se alejan mucho ambos podrían caer a ambos lados de un máximo y aun así no representar una diferencia en respuesta que no sea significativa.

Para establecer si la variación de las condiciones de activación del catalizador causa algún efecto significativo, se elaboró un diseño experimental factorial de 2 niveles y 3 factores (2^3), lo que significa que hay 8 combinaciones para obtener una evaluación precisa de la influencia de cada variable sobre el catalizador sin dejar a un lado la influencia de las demás (Tabla 2). Un signo más (+) representa el nivel alto de dicho factor y el signo menos (-) representa el valor bajo. Se realizó una réplica de la serie experimental para analizar la varianza del método.

La primera columna en la Tabla 2 indica el experimento y la combinación a emplearse en el mismo, esto se indica con la letra minúscula del factor que esté en su nivel máximo y su ausencia significa que está en el valor mínimo. El numero 1 se coloca para indicar que todas las factores están en su valor mínimo. Los factores a evaluar serán:

- Presión del sistema
- Temperatura de Sulfuración
- Rampa de calentamiento

Tabla 2. Representación del diseño experimental factorial.

Experimento	Presión	Temperatura	Rampa
Nimo-1	-	-	-
NiMo-r	-	-	+
NiMo-t	-	+	-
NiMo-p	+	-	-
NiMo-pr	+	-	+
NiMo-tr	-	+	+
NiMo-pt	+	+	-
NiMo-tpr	+	+	+

5.2. Activación de catalizador

5.2.1. Sistema a presión atmosférica.

Todo este procedimiento se llevó a cabo bajo estrictas condiciones de seguridad, bajo una campana de extracción de gases y con el uso de una máscara de protección e indicador electrónico de H_2S . Para proceder a activar el catalizador se contó con un horno de resistencia eléctrica conectado a un controlador de temperatura Watlow 96 y un registrador de temperatura Yokogawa UR1000. En la Figura 17, se muestra un esquema del montaje experimental empleado para las sulfuraciones a baja presión.

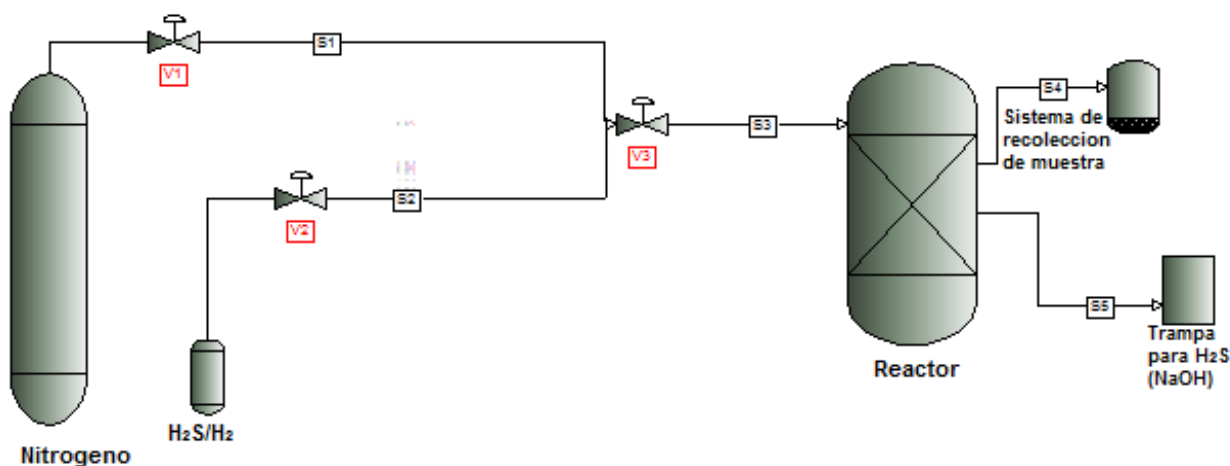


Figura 17. Diagrama de sistema de sulfuración a presión atmosférica

Primero se establecieron las condiciones de rampa de calentamiento y temperatura para cada experimento en el horno del reactor, después se pesaron aproximadamente 0,3 g de catalizador y se colocaron en el reactor (R) se abrió V1 y V3, al asegurar que no existen fugas en el sistema se purgó el mismo con nitrógeno por 15 minutos. Al culminar el proceso de purgado, se cerró gradualmente la válvula V1 mientras se abría V2. Se manipulo V3 para poder establecer un flujo constante (20 mL/min).

Al culminar el experimento, se abrió V1 y se cerró V2, se trasvaso el catalizador sulfurado al depósito (SRM) y se introdujo un solvente inerte (iso-octano)

previamente desgasificado para evitar el contacto del catalizador con el aire. Se retiró el depósito y se envió a caracterizar.

5.2.2. Sistema presurizado.

Se construyó una pequeña planta para llevar a cabo este procedimiento (Figura 18). El horno empleado funciona con lámparas de infrarrojo y estaba conectado a su vez a un recirculador de agua fría y era manipulado mediante un equipo Micristar 828.

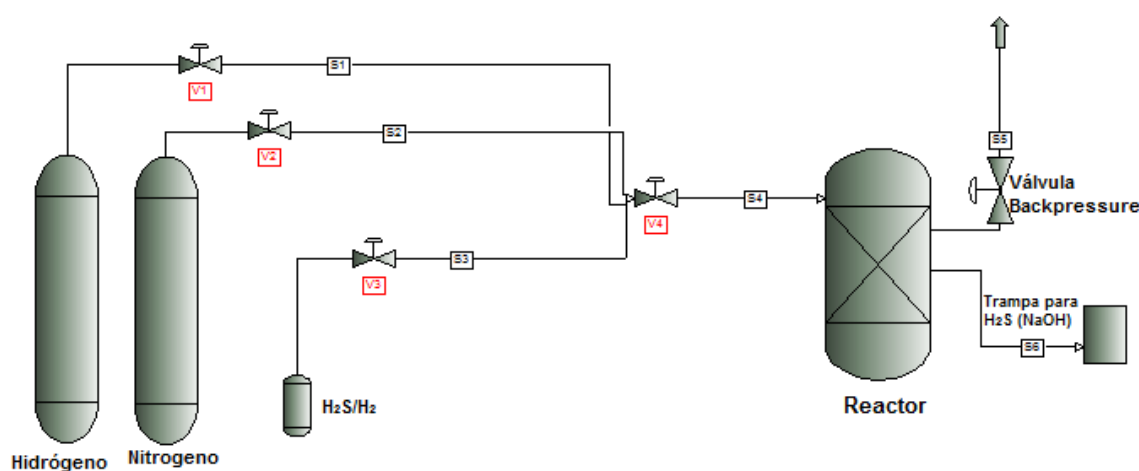


Figura 18. Diagrama de sistema de sulfuración a alta presión.

Al igual que en el sistema a presión atmosférica, se programaron las condiciones de rampa de calentamiento y temperatura para el horno antes de comenzar la experiencia. Se cargó el reactor con 2 cc de catalizador y se relleno el mismo con material inerte (cerámica). Después de conectar el reactor al sistema se llevó a cabo una prueba de fuga, para ello; se abren las válvulas V2, V4 y se ajusta la presión del sistema con la válvula backpressure (VB), aumentando gradualmente 50 psi en intervalos de una hora. Al confirmar que el decrecimiento de la presión transcurrida una hora en 300 psi es menor a 5 psi, se procedió a bajar la presión del sistema hasta la presión atmosférica.

Posteriormente, se cerró gradualmente la válvula V2 mientras se abre V3 e ingresa hidrógeno al sistema, se presurizo el sistema hasta 200 psi en hidrógeno y se cerró

V2. Se abrió la válvula V3 y se configuró un flujo de 20 mL/min con ayuda de V4. En este punto se da inicio al programa previamente configurado para el horno y se enciende el equipo de recirculación de agua.

Al culminar la experiencia, se despresuriza lentamente el sistema y se abre lentamente V2 al momento que se cierra V3. Al transcurrir 15 minutos de purgado el sistema, se cierran todas las válvulas se desconecta el reactor y se extrae el catalizador sulfurado en una caja seca bajo una atmosfera de nitrógeno, se coloca en un recipiente de vidrio y para evitar el contacto con el aire, se le añade solvente inerte (iso-octano).

5.3. Caracterización

5.3.1. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos (XPS)

La Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X, es un procedimiento de análisis superficial ampliamente utilizado para el estudio de catalizadores sólidos; ya que provee información de la naturaleza y cantidades relativas de las especies presentes en la superficie activa. La posibilidad de obtener información sobre las especies presentes en la superficie o saber con cierta exactitud los estados de oxidación, son una de las utilidades importantes de esta técnica.

Esta técnica tiene como principio el efecto fotoeléctrico descubierto por Hertz en 1887. La muestra es expuesta a un haz de rayos X, en este caso de baja energía (1486.6 eV) el cual libera electrones por fotoemisión. El haz de rayos X penetra la muestra, pero debido a la débil energía aplicada y la fuerte interacción de el sólido con los electrones emitidos, conocido como fotoelectrones, son fuertemente retenidos por el material por lo que se dice que tienen un recorrido corto (de 10 a 30Å) y como consecuencia los electrones mas cercanos a la superficie del material pueden salir del mismo sin provocar un choque inelástico

Cada fotoelectrón que va saliendo del sólido tiene consigo una energía cinética particular la cual depende de la energía del haz de rayos X incidente y la energía de enlace del electrón en el orbital atómico en cuestión, la relación entre estos últimos

dos parámetros es medido por el equipo, permitiendo cualificar todas las especies que pueden estar presentes en la superficie, excepto hidrógeno y helio, ya que la energía de enlace de dicho electrón dependerá del núcleo atómico, del ambiente químico y del estado de oxidación.

Gracias a la técnica XPS se pudo observar la relación de azufre/metal en el catalizador sulfurado; además, se pudo observar el estado de oxidación de dichos metales (Níquel y Molibdeno). Los análisis de XPS se realizaron utilizando radiación no-monocromática de Al K α a una potencia nominal de 300W. Se empleó un instrumento marca Specs GmbH con un analizador de energía cinética modelo Phoibos 150.

Las muestras, pulverizadas en este caso; están suspendidas en iso-octano, es por ello que se necesita decantar el solvente, para esto se saca la muestra a un vidrio de reloj para dejar que evapore hasta el punto de poder ser dispersada sobre un adhesivo doble cara con un área aproximada de 1cm², luego se coloca en una prensa y se aplica una presión de 2000kg con la finalidad de adherir bien la muestra sobre el adhesivo y obtener una pastilla delgada, continua y homogénea, luego se coloca la muestra en la barra del equipo.

Posteriormente, la muestra es introducida en una cámara donde se realiza un vacío de 1,45x10⁻⁵ psi aproximadamente, al alcanzar ese vacío (de 15 a 30min) la muestra pasa a otra cámara donde se realiza un vacío de 1,45x10⁻¹¹ psi aproximadamente allí se deja 16 horas para obtener el vacío, luego la muestra se introduce en la cámara de análisis que esta a 1,45x10⁻¹¹ psi aproximadamente y se realiza el análisis.

Los espectros obtenidos se analizaron con la ayuda del software CasaXPS versión 2.17PR1.1. La calibración de la energía de ligadura se efectuó fijando como adventicio la componente de C_{1s} de mayor intensidad en 284,6 eV. Se aplicó un background tipo Shirley y se estableció una función de tipo Gaussiana (30)-Lorentziana (70) como parámetro de descomposición.



5.3.2. Microscopia Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución (METAR)

Esta técnica consiste en la formación de imágenes a escala atómica de estructuras cristalinas que ha jugado un papel importante en el desarrollo y comprensión de la fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento, debido a que otorga una amplia resolución que permite observar átomos individuales o defectos en el cristal.

La muestra es irradiada por un haz de electrones que contiene una energía entre 80 y 300 keV; El principio de aceleración del haz de electrones es conocido como emisión por efecto campo el cual se basa en la tunelización de los electrones mediante de campos eléctricos suficientemente altos provocados por campos magnéticos aplicados a una punta muy fina (por ejemplo un cristal de Tungsteno). La imagen es formada sobre una placa fluorescente, utilizando los electrones primarios que atraviesan la muestra transformando la energía de estos en luz. Con esta técnica se pretende caracterizar el promedio de largo de los *slabs* y el grado de apilamiento de los mismos en los catalizadores sulfurados. Las muestras se analizaron mediante de un equipo marca JEOL modelo JEM2-100Plus equipado con un filamento de LaB₆, operando a 200 keV. La resolución punto a punto fue de 0,19 nm. Las muestras se trataron previamente para ser introducida al equipo, para ello se empleo una técnica de suspensión por vía húmeda la cual consistió en colocar un vial con la muestra en iso-octano en un baño de ultrasonido por espacio de 5 minutos con la finalidad de dispersar y suspender las partículas. Se tomo una pequeña gota con una pipeta Pasteur para luego colocarla sobre una rejilla de cobre de 200 mesh recubierta con una fina película de carbón, se espero que se evaporara el solvente (20 seg. aprox.), se coloco en el porta muestra y se introdujo en el equipo donde se da inicio al proceso de vacío. Las micrografías obtenidas para cada experimento fueron analizadas mediante el software Digital Micrograph.

6. Resultados y discusiones

6.1. Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Como primer paso en la ejecución del trabajo experimental para determinar el efecto de las condiciones de sulfuración en la fase final obtenida, se realizaron medidas por espectroscopia XPS. Para el análisis cuantitativo de las especies presentes sobre la superficie del catalizador sulfurado primeramente se realizó una identificación de estas, con la cual los espectros fueron descompuestos para determinar la cantidad relativa de cada una. Por lo tanto, los espectros se evaluaron bajo los mismos parámetros analíticos para cada muestra. Para cada especie química, el espectro de XPS fue descompuesto en un pico principal y picos asociados, estos últimos estando ligados al pico principal por su energía de enlace, ancho a la media altura de pico (FWHM) y área relativa.

El método para la descomposición del espectro XPS, consistió en identificar las contribuciones de las especies oxidadas y sulfuradas mediante la comparación de los valores de la energía de enlace, las áreas y la FWHM reportados en la literatura con los espectros obtenidos del catalizador oxidado y del catalizador sometido a los diversos tratamientos de sulfuración.

6.1.1. Descomposicion de orbital del Mo 3d

Los espectros de catalizadores NiMo/ Al_2O_3 en forma oxidada presentan una señal característica de Mo^{6+} con energías de enlace del Mo $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ observadas a $233,0 \pm 0,1$ eV y $236,1 \pm 0,1$ eV respectivamente [46]. La contribución de sulfuro de molibdeno determinada con una referencia de MoS_2 másico mostró picos de energía de enlace de Mo $3d_{5/2}$ y Mo $3d_{3/2}$, respectivamente, a $229,1 \pm 0,1$ eV y $232,2 \pm 0,1$ eV [47]. Los parámetros de descomposición encontrados en la literatura para todos los dobletes 5/2 y 3/2 hallados en el espectro de Mo 3d fueron los siguientes[49]:

- Energía de enlace entre los dobletes: $\Delta E(3d_{5/2} - 3d_{3/2}) \approx 3,2$ eV
- Relación de Áreas: $A(3d_{5/2})/A(3d_{3/2}) = 1,5$
- Relación de ancho a la media altura: $\text{FWHM } 3d_{3/2}/\text{FWHM } 3d_{5/2} = 1,2$

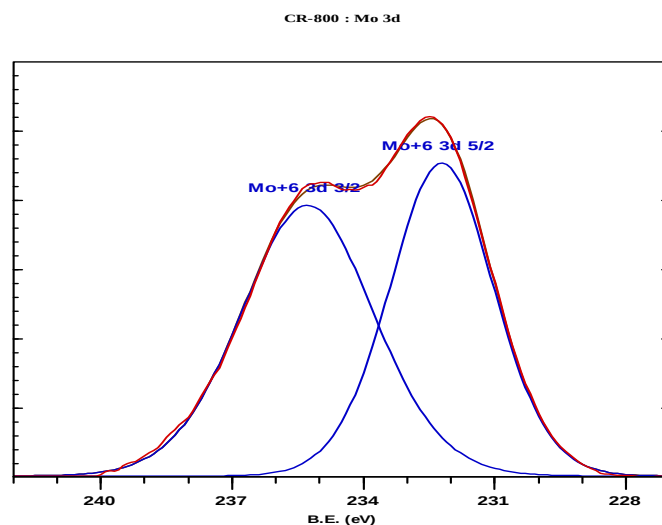


Figura 19. Espectro XPS de la región 3d del catalizador NiMo/Al₂O₃ oxidado

En este caso de estudio, el espectro XPS Mo 3d del catalizador en forma oxidada se presenta en la Figura 19 mostrando energías de enlace de 232,2 y 235,2 eV que corresponde a la señal de la contribución Mo 3d_{5/2} del Mo⁶⁺. Con estos valores reportados y observados en el catalizador oxidado se procedió a la asignación y descomposición de los espectros estudiados en la región del Mo a diferentes condiciones de sulfuración.

Los espectros mostrados en la figura 20 indican la presencia de más de un estado químico. Estos fueron descompuestos en un pico 3d_{5/2} (principal) y 3d_{3/2} (asociado). Se observan en todos los espectros tres contribuciones diferentes: pico principal localizado a aproximadamente 229,4 eV (Mo 3d_{5/2}) y 232,6 eV (Mo 3d_{3/2}) correspondiente a Mo⁴⁺ del MoS₂ (picos color verde). El segundo doblete (232,4 eV para Mo 3d_{5/2} y 235,6 eV para Mo 3d_{3/2}) que son asignados a la fase oxidada Mo⁶⁺ (picos color negro). El ajuste requirió otra contribución de un último doblete que puede ser asignado a una fase intermedia de oxisulfuros de Mo (MoOxSy), picos color morado, con energías de enlace características de 229,8 y 232,9 eV para Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2} respectivamente tal como se sugiere en la literatura [47].

Por otro lado, en el mismo espectro aparece una banda a 226 eV correspondiente a la contribución S 2s la cual es atribuida a una especie S²⁻ (MoS₂). La contribución

de esta señal fue sustraída del espectro total de Mo 3d, ya que esta no debe interferir con la cuantificación de dicha región.

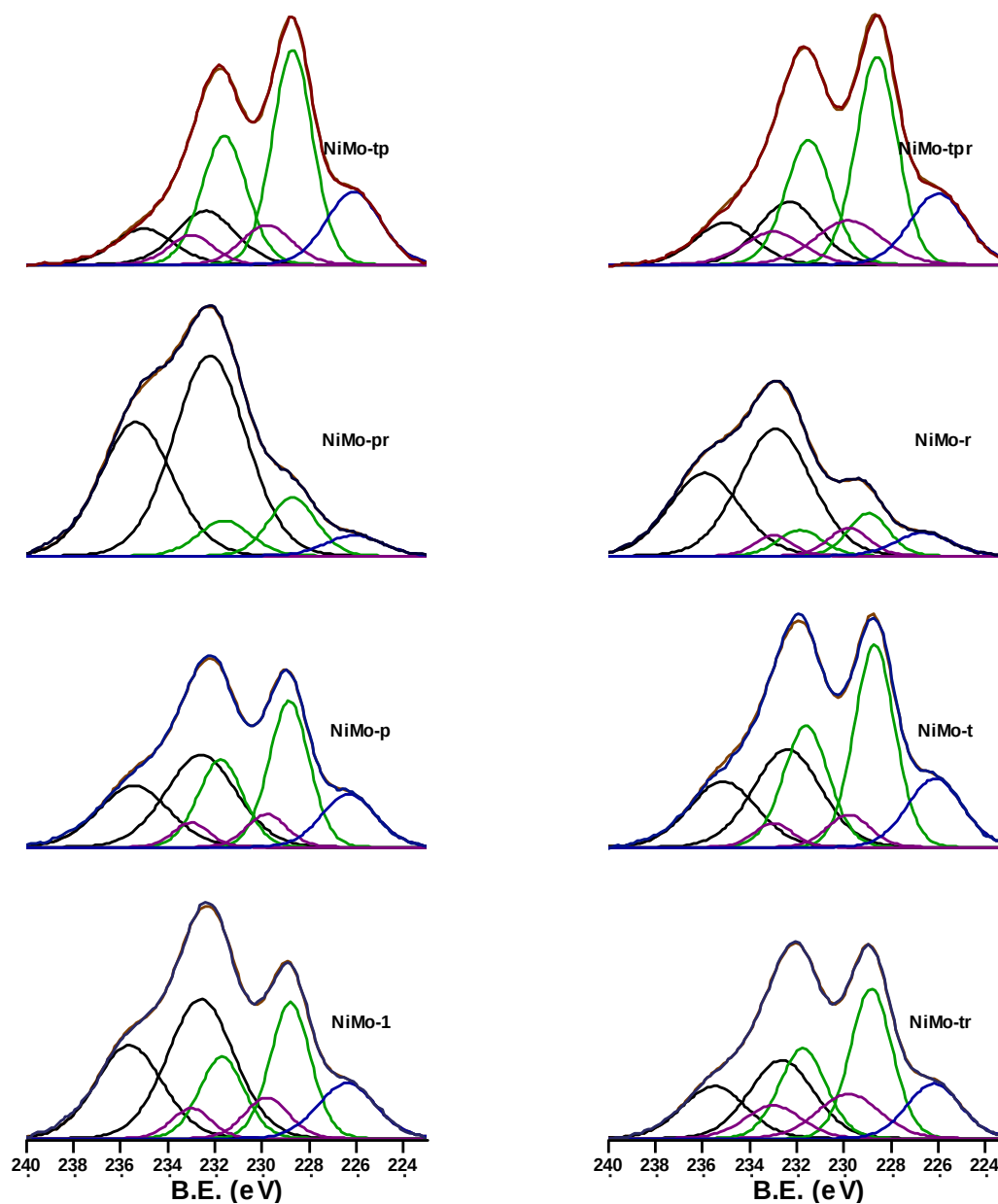


Figura 20. Espectro XPS en la región Mo 3d para el catalizador NiMo/ Al_2O_3 sulfurado a las diferentes condiciones experimentales aplicadas en este trabajo. Negro: Señales para Mo^{6+} 3d; Morado: Señales para Mo^{5+} 3d; Verde: Señales para Mo^{4+} 3d; Azul: Señal para S^{2-} 2s.

Basados en la descomposición del espectro descrita anteriormente, se determinó las concentraciones relativas de cada especie para todas las muestras y se muestran en la Tabla 3. En la misma puede observarse que la diferencia entre las energías de enlace de las señales para una misma especie en los experimentos varia en un factor no mayor a 0,3 eV, lo que sugiere que se tratan de las mismas especies. Con respecto a los resultados obtenidos para las concentraciones relativas se observan diferencias para cada experimento en el contenido de cada especie, dando cuenta de la existencia de los efectos del cambio de las variables en la efectividad de la sulfuración metálica.

Tabla 3. Parámetros XPS de las contribuciones de las diferentes especies de molibdeno 3d en función del procedimiento de sulfuración usado.

Experimento	Mo ⁶⁺ (MoOx)		Mo ⁴⁺ (MoS ₂)		Mo ⁵⁺ (MoOxSy)	
	Energía de enlace, B.E (eV)	%Concentración atómica relativa	Energía de enlace, B.E (eV)	%Concentración atómica relativa	Energía de enlace, B.E (eV)	%Concentración atómica relativa
NiMo-1	232,6	56,1	228,8	33,0	229,8	10,9
NiMo-p	232,6	47,6	228,8	42,8	229,8	9,6
NiMo-pr	232,4	80,7	228,7	19,3	-	0
NiMo-tp	232,4	23,2	228,7	62,7	229,8	14,1
NiMo-tr	232,6	35,5	228,8	44,6	229,8	19,9
NiMo-t	232,4	40,8	228,7	50,6	229,8	8,6
NiMo-r	232,7	76,0	229,0	14,5	229,8	9,5
NiMo-tp _r	232,3	26,6	228,7	55,2	229,8	18,2

De manera general se puede decir que los experimentos realizados a baja presión (14,5 psi) presentan mayor cantidad de especies oxidadas, con cantidad apreciable de oxisulfuros. En forma contraria se puede apreciar una alta concentración de especies sulfuradas en condiciones de alta presión (200 psi) lo que indica una alta

conversión de especies oxidadas. Esto podría atribuirse a que la muestra estuvo en una atmósfera rica en hidrógeno que permitió que la reducción ocurriera más rápido y de forma completa una vez alcanzada la temperatura final.

6.1.2. Descomposicion de orbital del Ni 2p

Para la descomposición del espectro de XPS en la región de Ni 2p se procedió de la misma manera que el método anterior. Se identificaron las especies principales y una serie de picos satélites, relacionados en su posición y FWHM del catalizador en su estado oxidado y de las muestras sulfuradas bajo distintas condiciones, y se compararon con las especies reportadas en la literatura.

Sobre la superficie de los catalizadores estudiados, el níquel puede existir como Ni(II), NiS_x (Ni₂S₃, Ni₉S₈, NiS) y NiMoS. Tal como se ha explicado, el primer objetivo es evaluar la presencia y cantidades de estos diferentes estados químicos del Ni sobre los sistemas catalíticos. La figura 21 presenta la descomposición del Ni 2p_{3/2} de la muestra de referencia en estado oxidado. Se observan especies sobre el catalizador referidos a óxido de Ni(II) presente como óxido monometálico con una energía de enlace principal posicionada a 856,0±0,1 eV y las señales restantes se identifican como satélites [46]. Los parámetros de descomposición se desglosan en la Tabla 13 ubicada en los anexos.

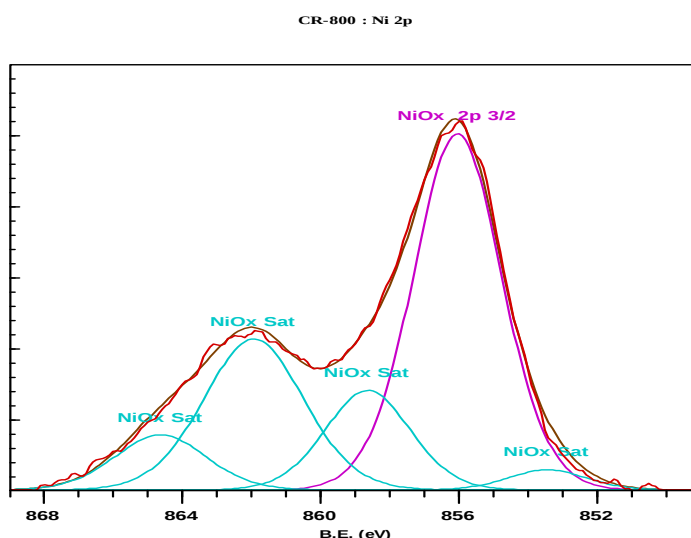


Figura 21. Espectro XPS de la región Ni 2p del catalizador NiMo/Al₂O₃ oxidado

Los valores reportados en la literatura para el espectro del Ni 2p_{3/2} del Ni/Al₂O₃ sulfurado es de 853,4 eV y FWHM de 1,8 eV característico de especies sulfuro de níquel bulk [48]. Por otro lado, se encontró reportado que al analizar muestras de NiS_x/Al₂O₃, las especies de Níquel presentan una contribución en 853,8 ± 0,1 eV para los sulfuros de níquel en general (Ni_xS_y) que involucra las especies Ni₂S₃, Ni₉S₈, NiS ya que es difícil definir una estequiometría exacta [49]. En la tabla 4, se presenta un resumen de los valores típicos de energía de enlace para el Ni 2p_{3/2} de diferentes especies identificados en este trabajo y reportado en la literatura.

Tabla 4. Energías de enlace XPS del nivel Ni 2p_{3/2} en sulfuros Bulk y soportado sobre alúmina. (adaptado de la referencia [48])

Muestra	B.E. (eV)	FWHM (eV)
Ni metálico	852,8	-
Ni ₃ S ₂	853,0	-
NiS	853,3	-
NiS	853,4	1,9
Ni/Al ₂ O ₃ (sulfurado)	853,6	-
Ni _{0.1} Mo _{0.9} S _x	854,2	1,8
NiMo/Al ₂ O ₃ (sulfurado)	854,2	3,1

Con toda esta información obtenida de la literatura y del catalizador oxidado, se procedió a la descomposición de los espectros de Ni 2p_{3/2} para cada una de las muestras sulfuradas a distintas condiciones (Figura 22). La reconstrucción de la envolvente del espectro se logró por el posicionamiento de las distintas contribuciones de Ni(II)/Al₂O₃ y NiS_x/Al₂O₃, donde se puede realizar una fácil distinción entre los picos del óxido y sulfuro. Se encontró la presencia de dos contribuciones principales en todas las muestras sulfuradas con una señal de 853,1

$\pm 0,2$ eV correspondiente a la especie de sulfurada de Níquel (Ni_xS_y) y una señal de $856 \pm 0,1$ eV correspondiente a Ni^{2+} (NiO_x).

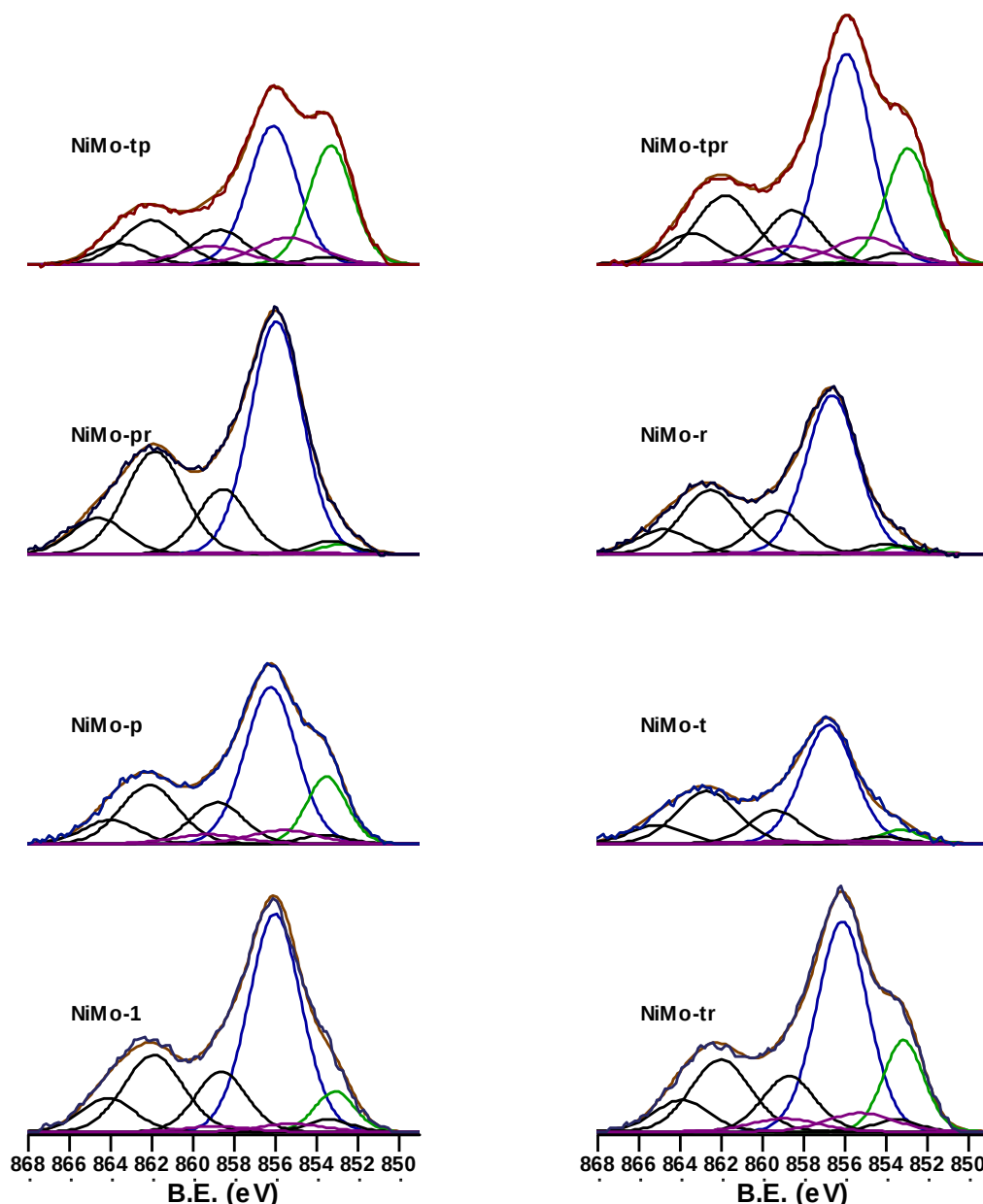


Figura 22. Espectro XPS en la región Ni 2p para el catalizador NiMo/ Al_2O_3 sulfurado a las diferentes condiciones experimentales aplicadas en este trabajo. Azul: Señal de NiO_x $2p_{3/2}$; Negro: Señales satélites de NiO_x $2p_{3/2}$; Verde: Señal de Ni_xS_y $2p_{3/2}$; Morado: Señales satélites de Ni_xS_y $2p_{3/2}$.

Las concentraciones relativas de las especies identificadas en los espectros se muestran en la tabla 5. Las energías de enlace varían en un intervalo de $\pm 0,8$ eV

mostrando la complejidad de las composiciones de las especies resultantes y lo sensible a los cambios de tratamiento experimental.

Tabla 5. Parámetros XPS de las contribuciones de las diferentes especies de Níquel 2p en función del procedimiento de sulfuración usado.

Experimento	Ni ⁺² (NiOx)		NixSy (Ni ₂ S ₃ , Ni ₉ S ₈ , NiS)	
	Energía de enlace, B.E (eV)	%Concentración atómica relativa	Energía de enlace, B.E (eV)	%Concentración atómica relativa
NiMo-1	856,1	84,8	853,4	15,2
NiMo-p	856,1	75,2	853,5	24,8
NiMo-pr	855,9	96,4	852,8	3,6
NiMo-tp	856,1	55,1	853,3	44,9
NiMo-tr	856,0	74,1	853,2	25,9
NiMo-t	856,7	93,3	853,5	6,7
NiMo-r	856,6	96,3	853,0	3,70
NiMo-tptr	855,9	66,9	852,9	33,1

6.1.3. Descomposicion de orbital del S 2p

Sobre el tipo de catalizador estudiado en este trabajo, NiMoS/Al₂O₃, el azufre puede existir como una especie del tipo S²⁻ que puede ser asignado a cualquiera de las fases MoS₂, NiMoS y NiS, presentando un doblete localizado a 161,9±0,1 eV (S²⁻ 2p_{3/2}) y 163,0±0,1 eV (S²⁻ 2p_{1/2}) [46]. Se puede presentar un segundo doblete que resalta la presencia de la fase parcialmente sulfurada de oxisulfuro de molibdeno, MoO_xS_y (S₂²⁻). Las dos contribuciones correspondientes a este tipo de especies están a 163,1±0,1 eV (S²⁻ 2p_{3/2}) y 164,2±0,1 eV (S₂²⁻ 2 p_{1/2}) [47]. La figura 23 presenta el espectro S 2p de los sólidos sulfurados. Se

puede apreciar para cada espectro al menos dos dobletes, correspondiente a las señales S $2p_{3/2}$ y S $2p_{1/2}$ y cuya asignación ya fue comentada.

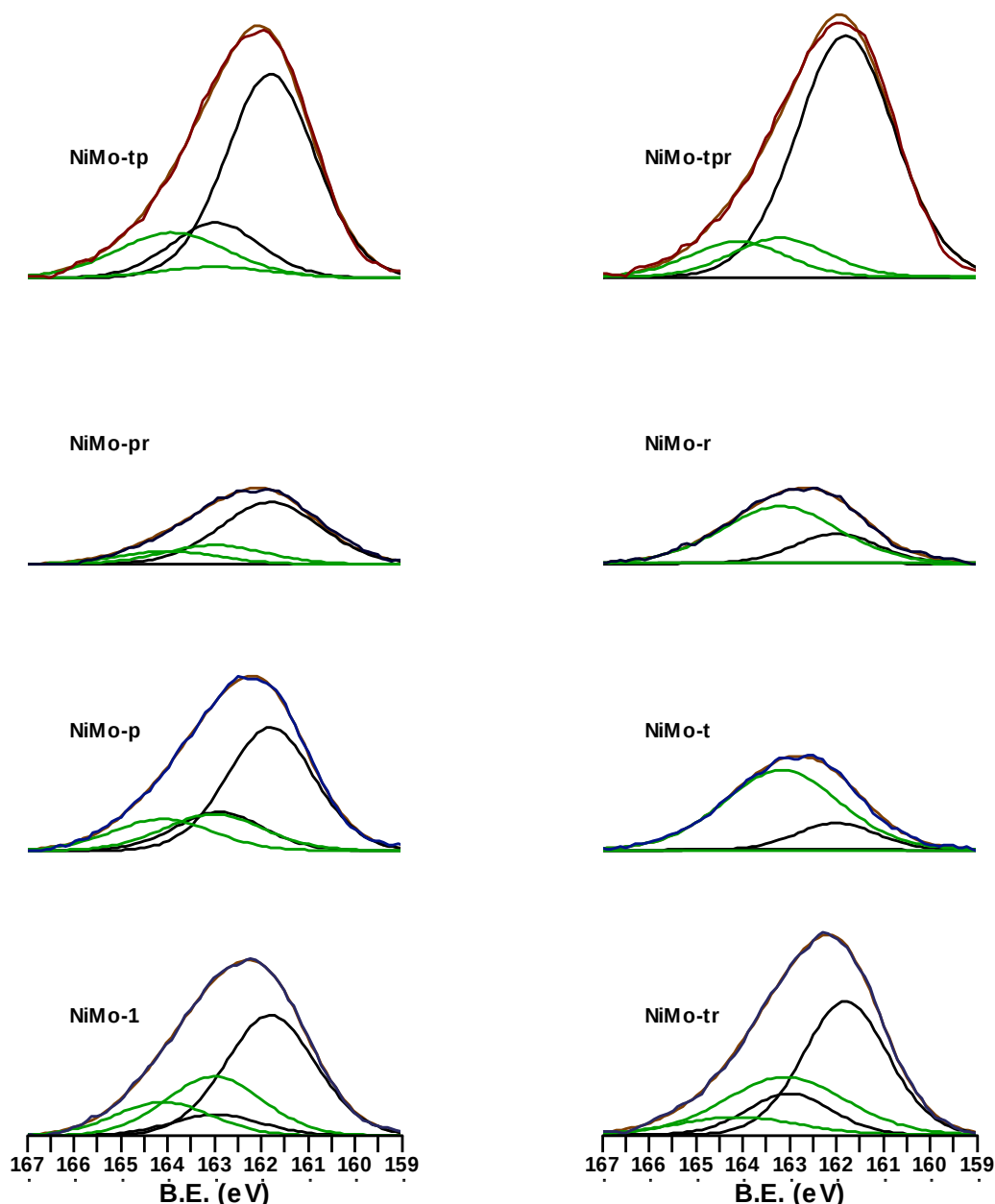


Figura 23. Espectro XPS en la región S 2p para el catalizador NiMo/ Al_2O_3 sulfurado a las diferentes condiciones experimentales aplicadas en este trabajo. Negro: Señales para $\text{S}^{2-} 2p$; Verde: Señales para $\text{S}_2^{2-} 2p$.

En la Tabla 6 se muestran la energía de enlace, correspondiente a la asignación de la señal S 2p y la concentración atómica para los sólidos sulfurados a las diferentes

condiciones usadas en este trabajo. Se observa para todos los tratamientos mayor concentración de la especie sulfurada ($\sim 161,8$ eV) respecto a las fases mixtas y parcialmente sulfuradas (MoOxSy, NixSy a ~ 163 eV). No obstante, la concentración de estas últimas es relativamente alta respecto a la señal de la fase sulfuro pura.

Tabla 6. Parámetros XPS de las contribuciones de las diferentes especies de Azufre 2p en función del procedimiento de sulfuración usado.

Experimento	S^{+2} (MoS ₂)		S_2^{2-} (MoOxSy, NixSy)	
	Energía de enlace, B.E (eV)	%Concentración atómica relativa	Energía de enlace, B.E (eV)	%Concentración atómica relativa
NiMo-1	161,8	58,7	163,0	41,3
NiMo-p	161,8	64,8	163,0	35,2
NiMo-pr	161,8	80,6	163,2	19,4
NiMo-tp	161,8	81,5	163,0	18,5
NiMo-tr	161,8	61,9	163,2	38,1
NiMo-t	161,8	68,7	163,1	31,3
NiMo-r	162,0	12,1	163,0	87,9
NiMo-tp _r	161,8	78,9	163,2	21,1

6.2. Estimación del efecto de los factores estudiados por espectroscopía XPS

En la Tabla 7 se muestran los valores de distintos parámetros calculados usando los datos obtenidos del análisis de los espectros XPS de las muestras y aplicando las ecuaciones descritas en los anexos. Como se mencionó en la sección 2.2.2, independientemente del modelo adoptado para el efecto del promotor, la fase activa para las reacciones de hidrotratamiento consiste principalmente de sulfuro de

molibdeno. Entonces, con los valores obtenidos por XPS de las especies presentes en la superficie del catalizador después de realizados los distintos tratamientos, se estimó los factores de mayor influencia en la cantidad de metal sulfurado. Para ello se aplicó el análisis para un diseño experimental 2^k no replicado con tres factores [50].

Tabla 7. Parámetros superficiales en función del tipo de tratamiento experimental aplicado

Experimento Parámetro	Nimo-1	NiMo-p	NiMo-pr	NiMo-tp	NiMo-tr	NiMo-t	NiMo-r	NiMo-tp-r
% MoS ₂	33,0	42,8	16,0	62,7	44,5	50,5	14,5	56,2
%NiS	15,4	24,6	3,6	44,8	26,0	6,8	3,6	33,2
%MoO _x S _y	10,9	9,6	0	14,2	19,9	8,6	9,5	19,2
%Sulfuro metálico	31,3	41,1	14,9	60,9	42,6	48,6	13,7	53,8
Sulf/Oxd	0,5	0,7	0,2	1,6	0,7	1,0	0,2	1,2
%Dispersión MoS ₂	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.14	0.09	0.07

Con sólo una medición no se tienen grados de libertad para la estimación del error (Grados de libertad = $n-1$; n : numero de mediciones), y por tanto no se puede realizar un análisis estadístico directo (ANOVA). Una aproximación del análisis factorial no replicado consiste en suponer que ciertas interacciones de orden superior son despreciables, y combinar sus cuadrados medios para la estimación del error. El resumen de tratamientos y factor de respuesta obtenido (%de MoS₂ obtenido) se muestra en la Tabla 8.

Para este estudio se usó el procedimiento de eliminación de interacciones de orden mayor con verificación del diagrama de Pareto. Para ello se obtuvo el Diagrama de

Pareto con todos los efectos estimados, incluidas las interacciones de alto orden (este diagrama se obtuvo utilizando el paquete de programa de análisis estadístico MINITAB).

Tabla 8. % de MoS₂ obtenido mediante de diferentes tratamientos experimentales. A: Temperatura; B: Presión; C: Rampa de calentamiento

Factores			Combinación de tratamientos	%MoS ₂
A	B	C		
-	-	-	NiMo-1	33,0
-	+	-	NiMo-p	42,8
-	+	+	NiMo-pr	16,0
+	+	-	NiMo-tp	62,7
+	-	+	NiMo-tr	44,5
+	-	-	NiMo-t	50,5
-	-	+	NiMo-r	14,5
+	+	+	NiMo-tpr	56,2

Se muestra en la Figura 24 el diagrama de Pareto Normal con todos los efectos incluyendo las interacciones de mayor orden. En dicho diagrama se puede observar que el efecto más importante es el efecto simple de la Temperatura.

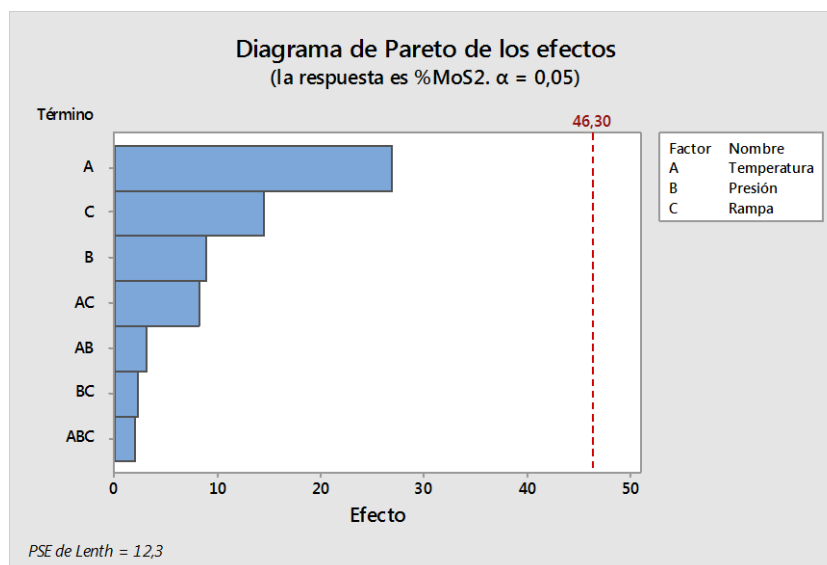


Figura 24. Diagrama de Pareto de efectos de las variables y sus interacciones con el % de MoS₂. α : nivel de significancia

Los posibles efectos significativos se pueden visualizar en la Figura 25, estos posibles efectos significativos son la temperatura, la rampa de calentamiento y en menor medida la presión y la interacción temperatura-rampa de calentamiento. Se observa que la rampa de calentamiento ejerce un efecto negativo sobre esta respuesta.

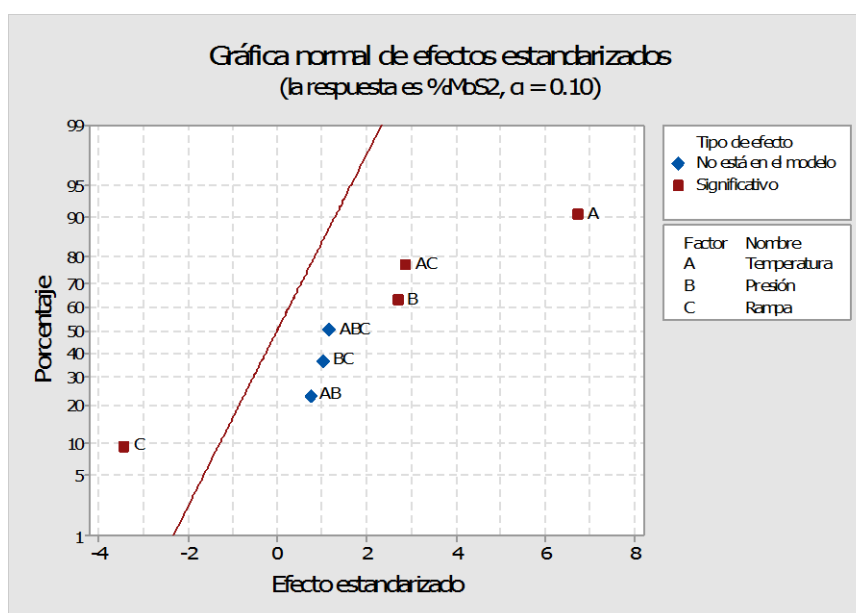


Figura 25. Gráfico de probabilidad normal para los efectos sobre el %MoS₂

Al eliminar los últimos 3 efectos del diagrama del Pareto de la figura 24 correspondientes a las interacciones AB, BC, ABC; se obtiene el diagrama del Pareto de efectos estandarizados de la figura 26 y el ANOVA presentado en la tabla 9. Con una confianza estadística del 90 % los efectos que son significativos son los 3 efectos simples estudiados y la interacción temperatura con la rampa de calentamiento, esto se debe a que el valor p calculado fue menor que el valor de alfa empleado para este caso (0,1).

El error fue estimado con 3 grados de libertad, el r^2 fue de 96,03% y el $r^2_{\text{(ajustado)}}$ de 90,74%, estos valores se consideran óptimos dada la incertidumbre experimental de las medidas.

Tabla 9. Análisis de varianza para el %MoS₂ obtenido. GL: Grados de libertad. SC Ajust.: Suma de cuadrados ajustada. MC Ajust.: Media de Cuadrados ajustada.

Fuente de variación	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
A: Temperatura	1	1447,22	1447,22	116,93	0,002
B: Presión	1	154,88	154,88	12,51	0,038
C: Rampa de calentamiento	1	417,61	417,61	33,74	0,010
AC	1	134,48	134,48	10,87	0,046
Error	3	37,13	12,38		
Total	7	2191,31			

La suma de cuadrados representa una medida de variación o desviación desde la media, de los diferentes factores A, B y C y la interacción AC. Al ser ajustada se refiere a que no depende del orden en que se ingresaron los factores al sistema [51]. El factor de MC se obtuvo dividiendo la suma de los cuadrados entre los grados de libertad. Por otro lado, F se calculó dividiendo el factor MC entre el error

MC; y este puede utilizar el valor p para determinar si un factor es significativo [51]. El valor p se utilizó para determinar el grado de significancia de un factor; en este caso, se comparó con un valor α de 0.1. Para valores p menores a 0.1, se determinan como factores más significativos [51]

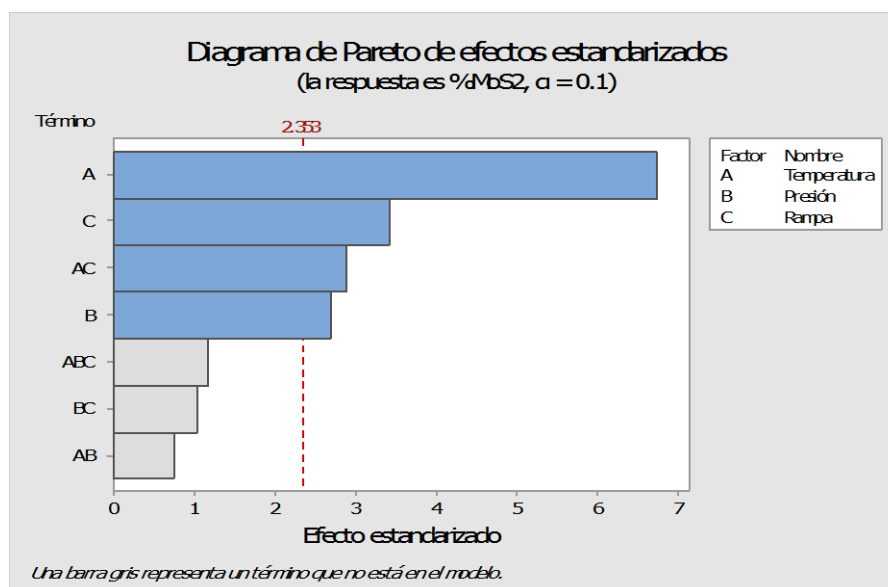


Figura 26. Diagrama de Pareto estandarizado para el % de MoS₂ obtenido

Se observa en la Figura 27 las gráficas de efectos para el análisis realizado. Se observa un efecto positivo cuando se cambian tanto la temperatura como la presión de nivel bajo de la temperatura a nivel alto.

Por otro lado, la rampa de calentamiento ejerce un efecto negativo sobre el porcentaje de sulfuración de molibdeno, esto quiere decir que un aumento de la rampa de calentamiento tiene como respuesta un decrecimiento en el contenido de MoS₂ obtenido. Para mayor porcentaje de sulfuración se recomendaría usar el nivel alto (+) para los efectos temperatura y presión y un nivel bajo (-) para la rampa de calentamiento.

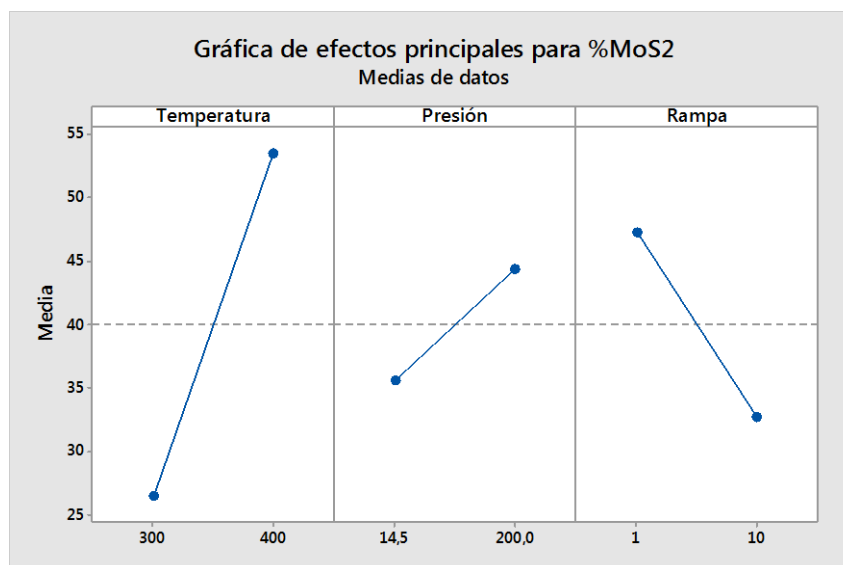


Figura 27. Gráfica de efectos principales para el % de MoS₂

En la Figura 28, se presenta la gráfica de efecto para la interacción de la temperatura y la rampa de calentamiento, donde se observa que la magnitud del cambio en el porcentaje de sulfuración dejando fijo el valor de la rampa de calentamiento en su nivel bajo (-), mientras se aumenta la temperatura final de sulfuración, es menor que cuando se usa mayor rampa de calentamiento. En el nivel superior de temperatura sin importar el valor de la rampa de calentamiento, se obtiene aproximadamente el mismo porcentaje de sulfuración, lo que indica que este primer parámetro es de gran importancia para alcanzar la completa sulfuración metálica.

Como ya es sabido, la temperatura de sulfuración ejerce un rol principal para la formación del MoS₂, donde a mayor valor de esta el contenido de la fase sulfurada aumenta. Jepsen [52], estudió el efecto de la temperatura de sulfuración sobre la dispersión de los componentes NiMo, donde concluyó la existencia aparente de gradientes de concentración relativa superficial de Mo y que son dependientes de la temperatura de tratamiento lo cual sugiere la existencia de una posible temperatura de sulfuración óptima si se establece que la distribución de los componentes es crucial en el desempeño final del catalizador [52].

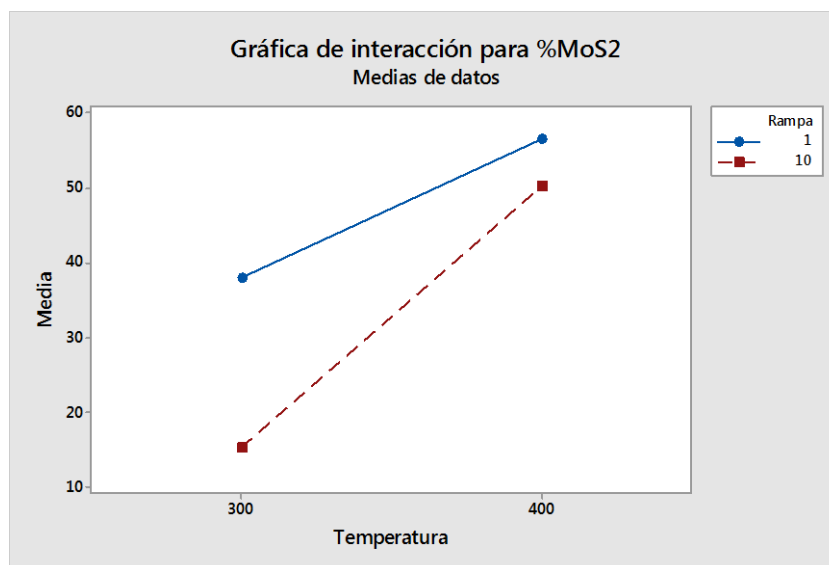


Figura 28. . Gráfica de efecto de interacción para el % MoS₂ obtenido.

Tomando en cuenta las recomendaciones de los efectos simples y de las interacciones significativas, las condiciones para maximizar el porcentaje de sulfuración son un nivel alto (+) para la temperatura y presión (+) y un nivel bajo (-) para la tasa de calentamiento. La gráfica de respuesta del porcentaje de sulfuración se puede ver en la Figura 29, acatando las recomendaciones planteadas se observa que el valor promedio esperado es del 62,7 %.

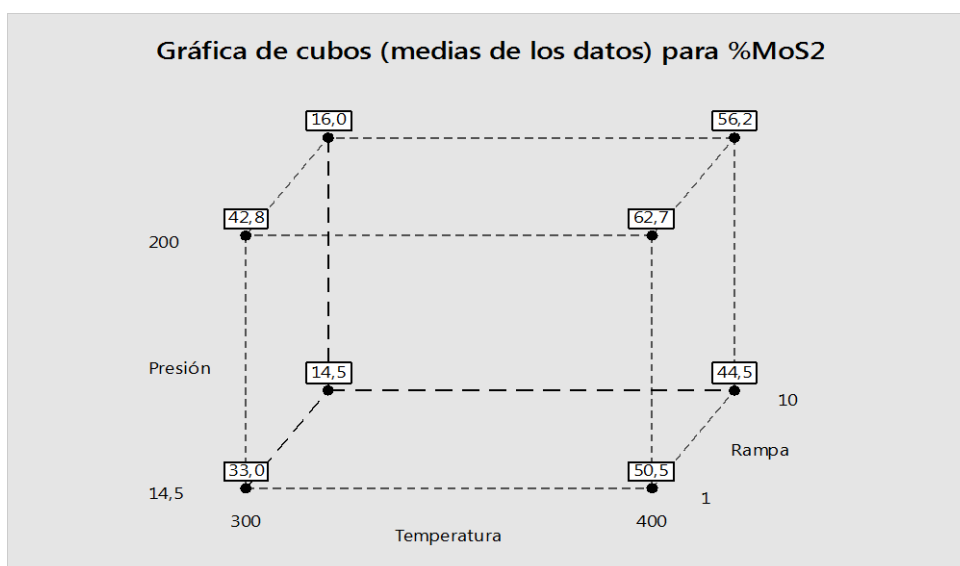


Figura 29. Gráfica de cubos (medidas ajustadas) del % de MoS₂

6.3. Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

Como método de análisis superficial se empleo la técnica de microscopia electrónica de transmisión con el objetivo de adquirir información referente a la morfología de la fase activa del catalizador NiMo/ Al_2O_3 , específicamente la longitud del *slab* y el grado de apilamiento. Estos parámetros se establecieron mediante del análisis de ≈ 50 cristalitos de MoS_2 por muestra con una réplica por condición; y los resultados estadísticos se presentan en la tabla 10. Adicionalmente, en la figura 30 se muestra una imagen del catalizador NiMo/ Al_2O_3 CR-800 en su forma oxidada como referencia del estado inicial metálico antes de los procedimientos de sulfuración.

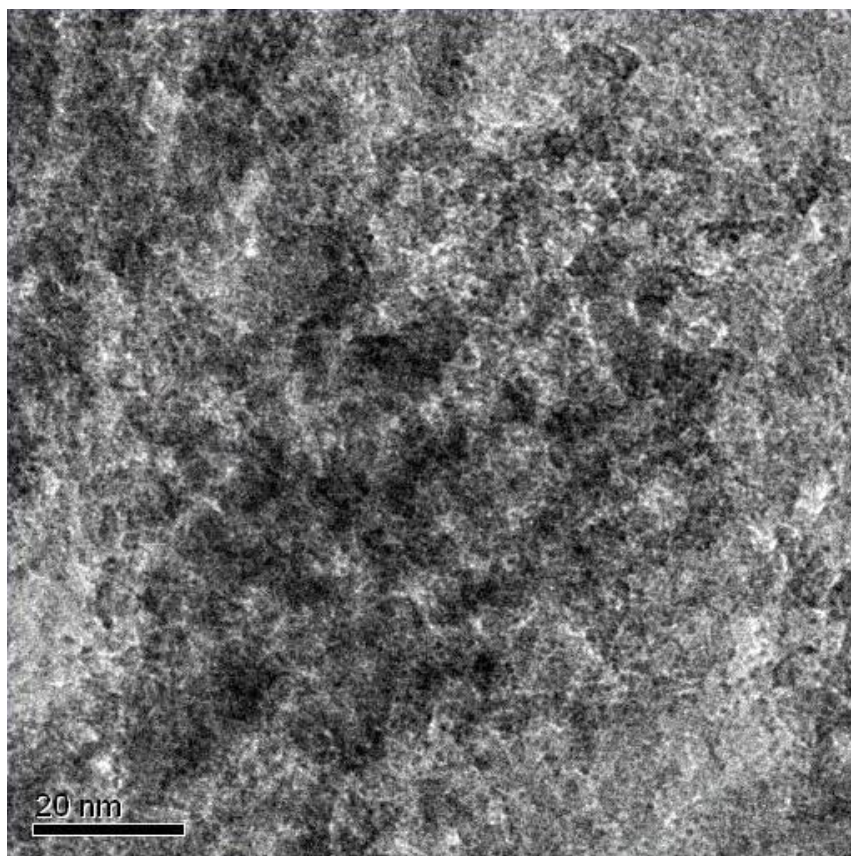


Figura 30. Catalizador NiMo/ Al_2O_3 CR-800 en su forma oxidica

Tabla 10. Tamaño de partícula y grado de apilamiento por TEM.

Experimento	Longitud promedio <i>slabs</i> (nm)		Grado de apilamiento promedio	
	Obs. 1	Obs. 2	Obs. 1	Obs. 2
1	4,6	4,5	1	1
p	4,3	4,1	1,3	1,4
pr	4,8	5,2	2,3	2,3
tp	6,1	5,8	2,0	2,0
tr	4,9	4,6	2,4	2,6
t	4,6	4,9	1,9	2,0
r	4,0	4,8	1,3	1,4
tpr	5,7	6,1	2,6	2,8

Las imágenes más representativas de los cristales de MoS₂ y su respectivo histograma de distribución de longitud promedio de slab y grado de apilamiento promedio para cada tratamiento de sulfuración, se presentan en las figuras 31-68. Los catalizadores poseen una distribución heterogénea de longitud de los *slabs* en el rango comprendido entre los 3-7 nm. Se aprecia el caso contrario respecto al grado de apilamiento cuyas muestras poseen una distribución principalmente monomodal. El apilamiento de MoS₂ no domina las imágenes TEM de los catalizadores y casi está ausente totalmente en algunos casos, el mismo oscila entre 1 y 2 *slab*/cristal. Este valor ha sido publicado como valor típico para catalizadores NiMo sea cual fuese el tratamiento de activación y para catalizadores comerciales [53, 54, 55]. Adicionalmente, se puede observar que los catalizadores con menor grado de sulfuración muestran mayor conglomeración metálica. Se nota una modificación en la longitud promedio del *slab* para los experimentos en donde la presión de sulfuración fue de 200 psi, en comparación al resto de experimentos donde ese valor fue de 14. El promedio de longitud de *slabs* a baja presión fue de 4,6 nm, mientras

que a alta presión fue de 5,3 nm. De igual manera, el aumento de la temperatura final de sulfuración 300 a 400 °C produce un incremento de ~0,8 nm en el valor promedio entre todos los experimentos de longitud de los *slabs*. Esto permite obtener información importante acerca de la interacción del soporte con la fase activa y la influencia de las condiciones de activación en dicho enlace. En algunas imágenes también se aprecia curvaturas en algunos *slabs*, que están asociadas a la temperatura de activación empleada [56]. En los resultados mostrados en la Figura 33, se noto que no hubo apilamiento en las estructuras analizadas. En el experimento NiMo-1.1 se observó una frecuencia mayoritaria de 33,3 % para *slabs* entre 3 y 4 nm, mientras que para la experiencia NiMo-1.2 se obtuvo una frecuencia de 44,4 % para *slabs* entre 4 y 5 nm.

Para los catalizadores sulfurados a 300 °C a baja rampa de calentamiento y alta presión (Figura 38), se observó para la experiencia NiMo-p.1 alto contenido de *slabs* con una longitud entre 4 y 5 nm (50%), mientras que para la experiencia NiMo-p.2 predominó una alta población de *slabs* entre 3 y 4 nm. Respecto al grado de apilamiento se observó tendencia similar para ambas experiencias, en la que se obtuvo una mayor cantidad de *monoslabs*. Sin embargo, al sulfurar el catalizador con mayor rampa de calentamiento (Figura 43), se obtuvo un porcentaje mayoritario de estructuras con una longitud de *slab* de entre 4 y 5 nm; también se noto un incremento en el grado de apilamiento en comparación con las experiencias NiMo-p. Esto sugiere que la interacción de los átomos de Molibdeno con la red de Alúmina es baja, debido a un calentamiento más rápido.

Se observa en la Figura 48, que se obtuvieron *slabs* con una longitud en su mayoría entre 4 y 5 nm, a su vez se nota que el grado de apilamiento estuvo entre 1 y 2 para las experiencias NiMo-tp.1 y NiMo-tp.2. Se notó además una alta dispersión para ambas experiencias con respecto al resto de experimentos, lo que pudiera ser producto de los efectos de presión reportados en la literatura [38], además de que fue aumentada la temperatura de sulfuración, lo que permitió una conversión mayoritaria de especies sulfuradas.

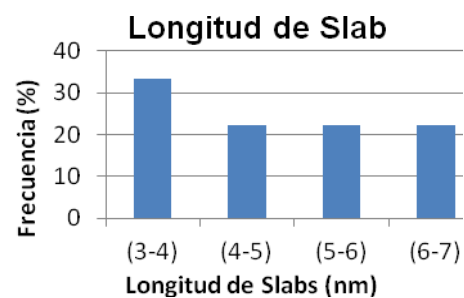
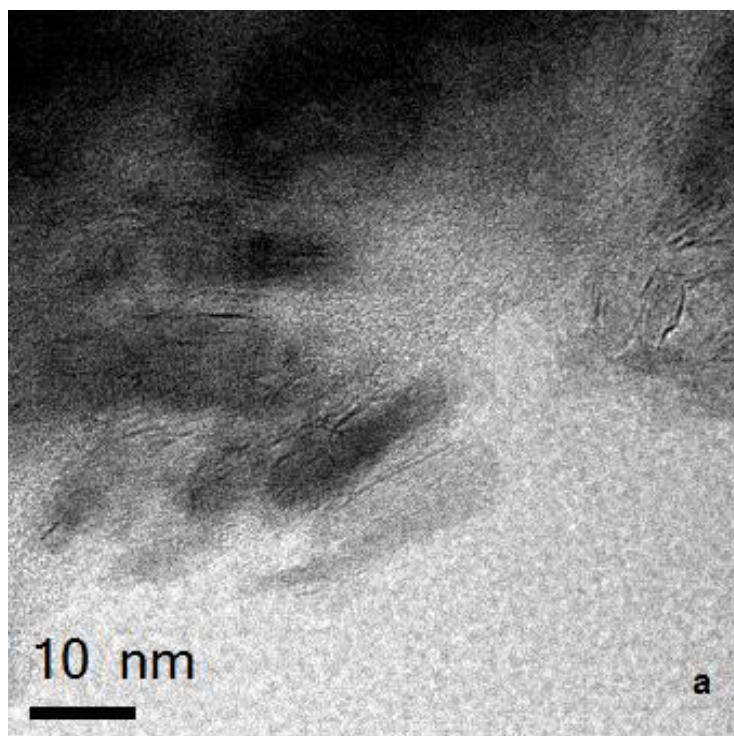


Figura 31. Histograma para la experiencia NiMo-1.1

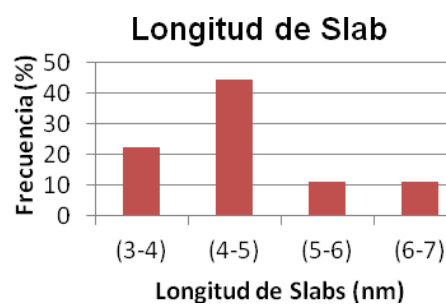
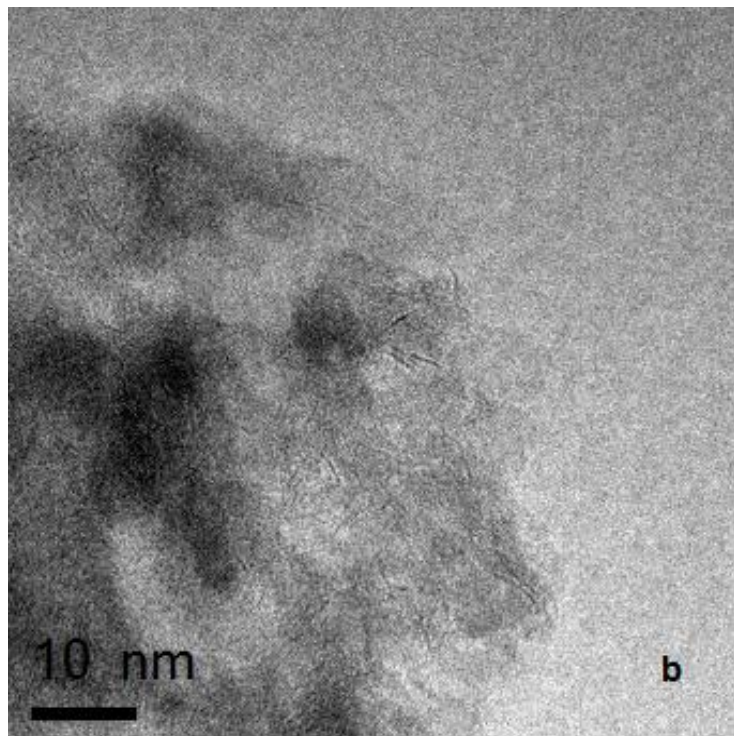


Figura 32. Histograma para la experiencia NiMo-1.2

Figura 33. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-1.1(a) y NiMo-1.2 (b).

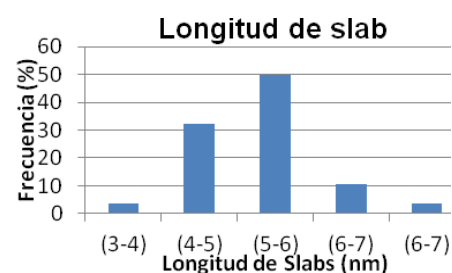
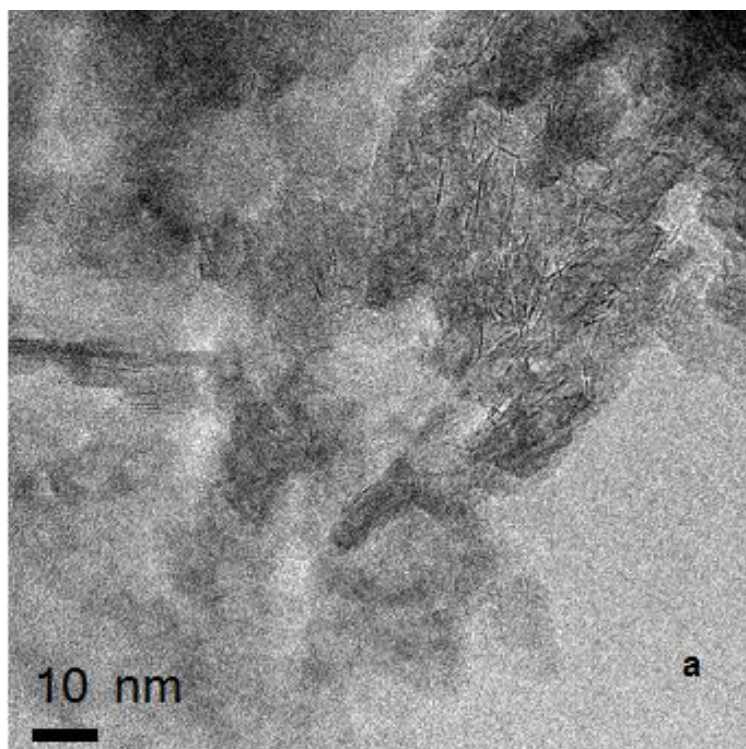


Figura 34. Histograma para la experiencia NiMo-p.1

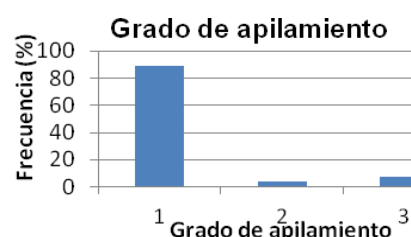


Figura 35. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-p.1

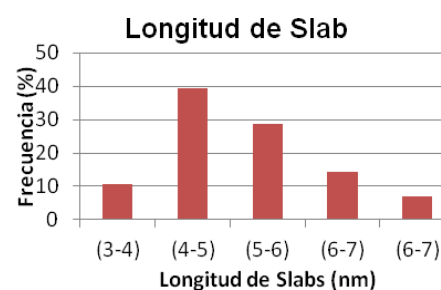
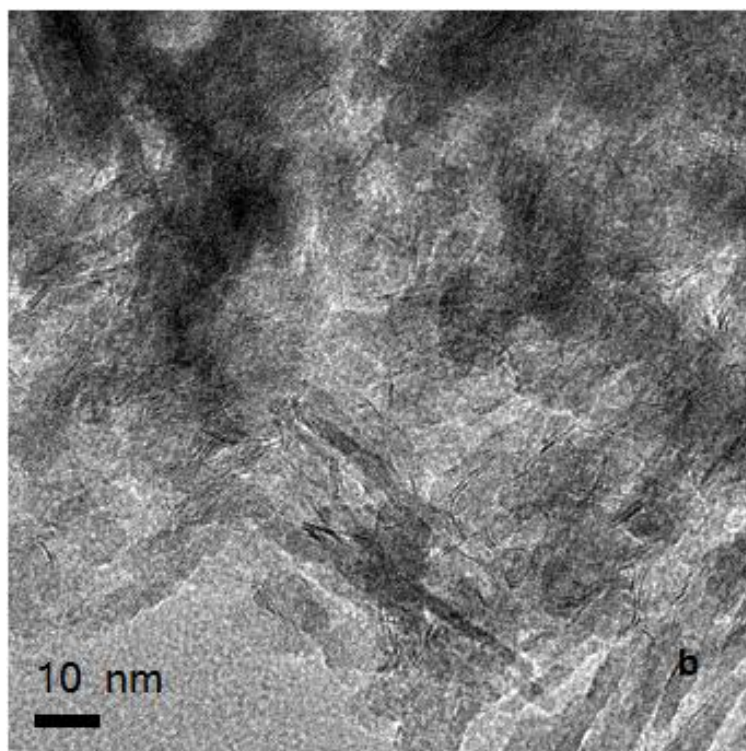


Figura 36. Histograma para la experiencia NiMo-p.2

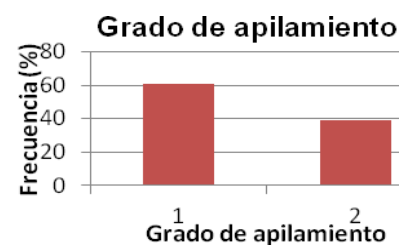


Figura 37. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-p.

Figura 38. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-p.1(a) y NiMo-p.2(b).

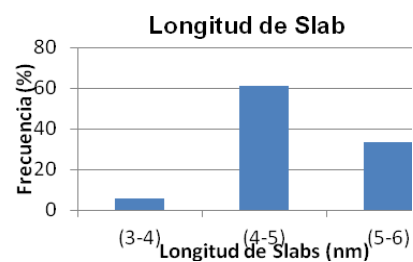
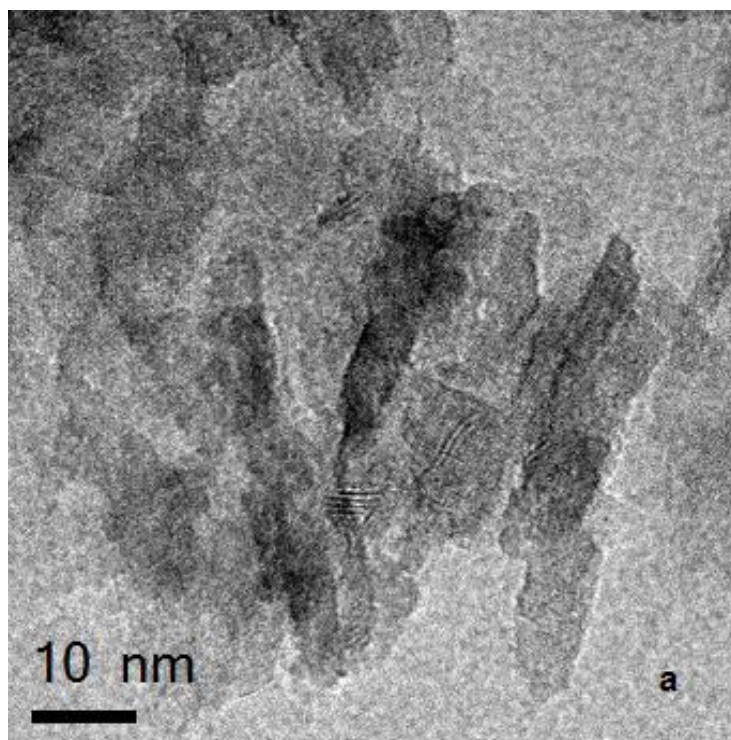


Figura 39. Histograma para la experiencia NiMo-pr.1

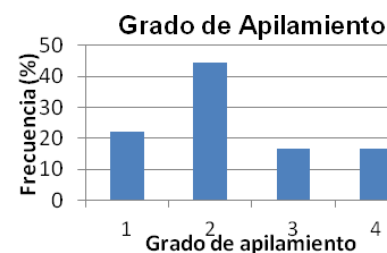


Figura 40. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-pr.1

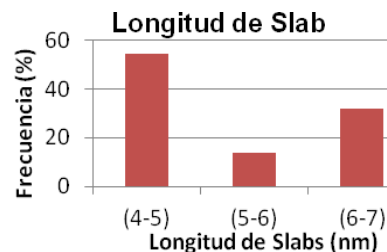
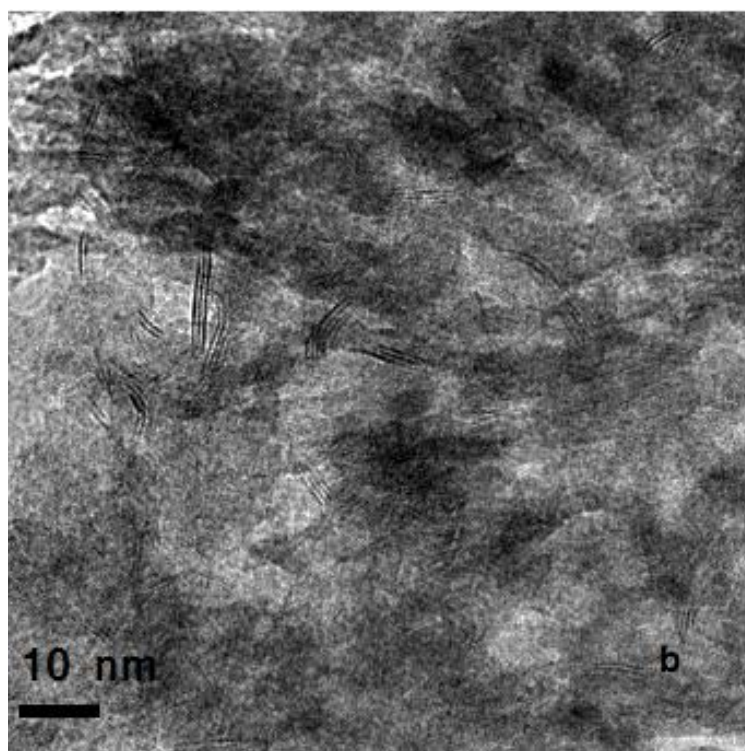


Figura 41. Histograma para la experiencia NiMo-pr.2

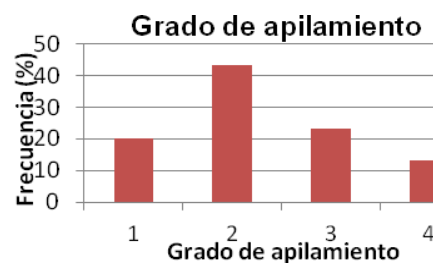


Figura 42. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-pr.2

Figura 43. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-pr.1(a) y NiMo-pr.2(b).

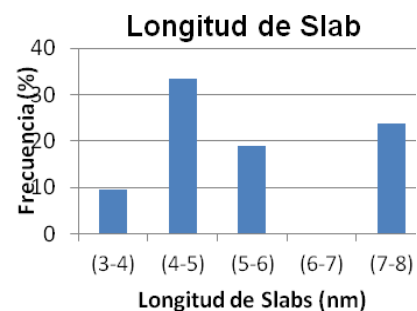
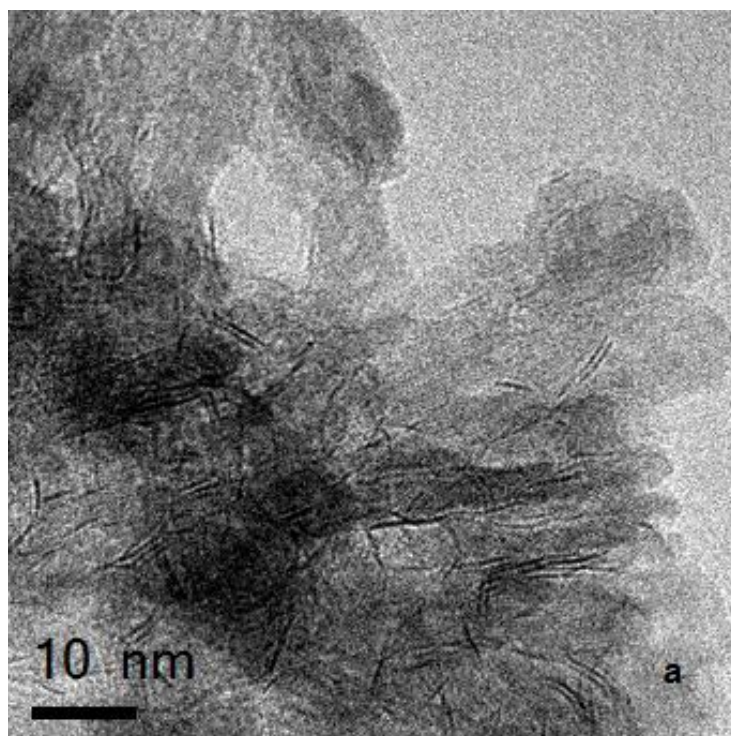


Figura 44. Histograma para la experiencia NiMo-tp.1

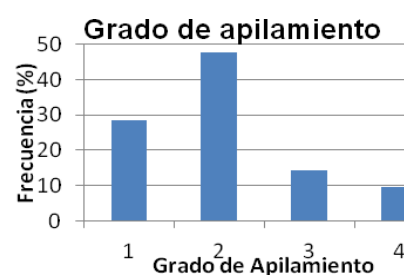


Figura 45. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tp.1

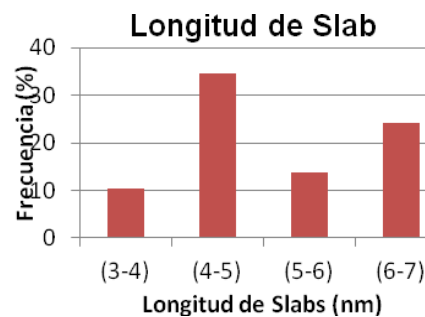
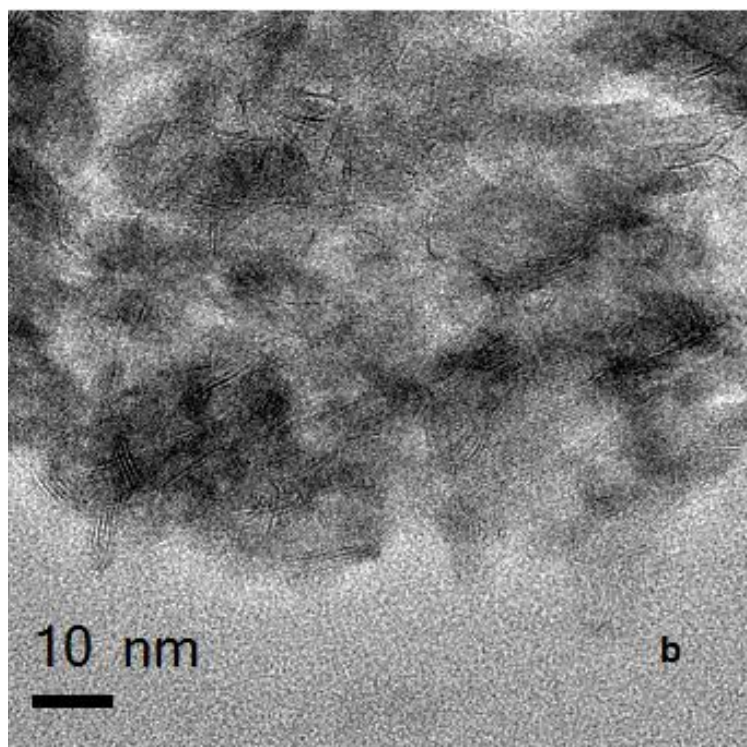


Figura 46. Histograma para la experiencia NiMo-tp.2

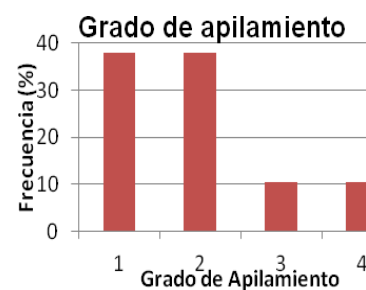


Figura 47. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tp.2

Figura 48. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-tp.1(a) y NiMo-tp.2(b).

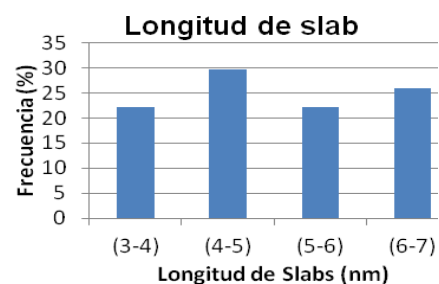
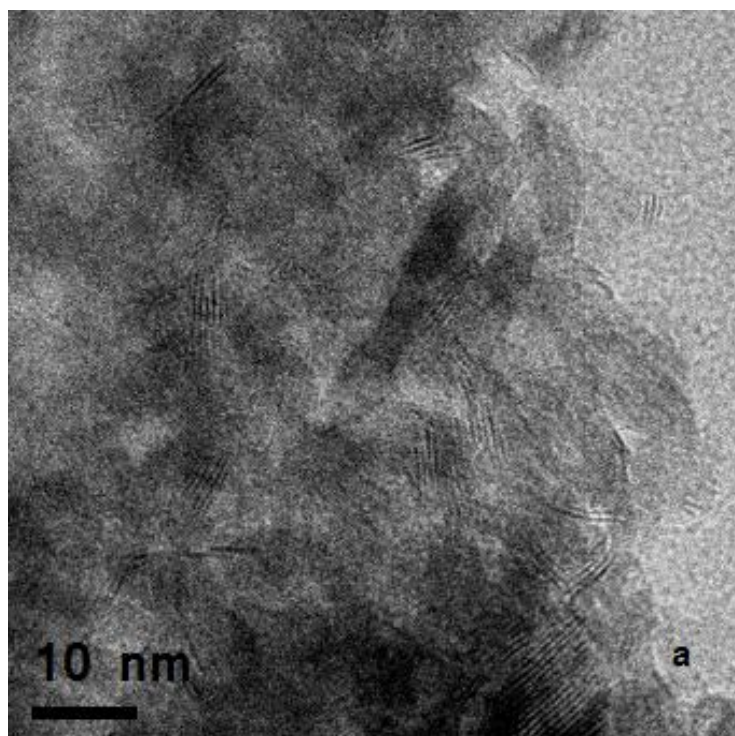


Figura 49. Histograma para la experiencia NiMo-tr.1

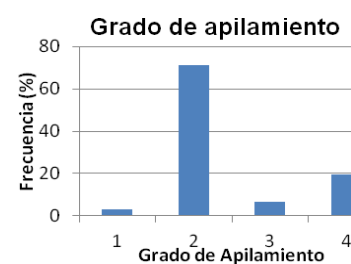


Figura 50. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tr.1

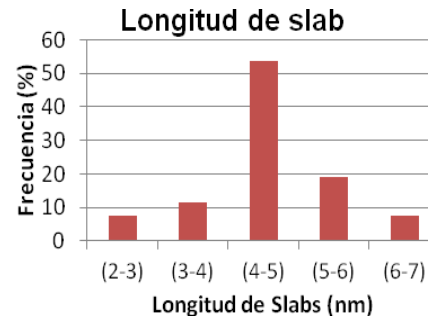
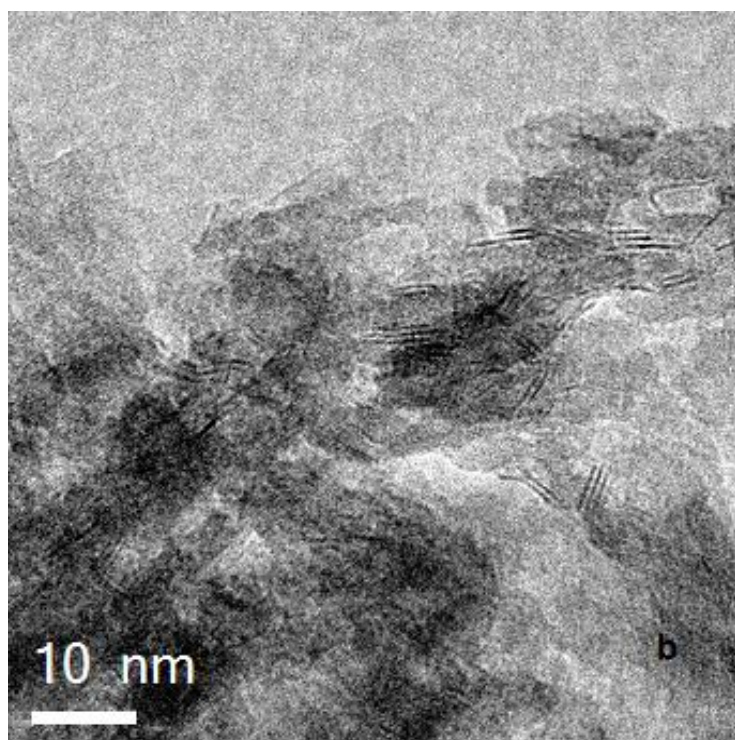


Figura 51. Histograma para la experiencia NiMo-tr.2

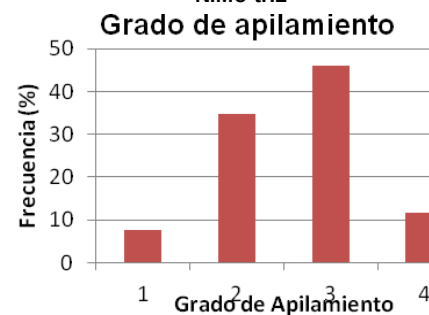


Figura 52. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tr.2

Figura 53. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-tr.1(a) y NiMo-tr.2(b).

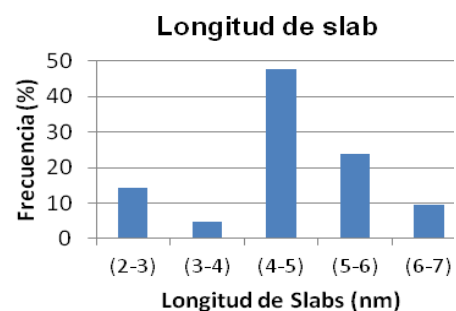
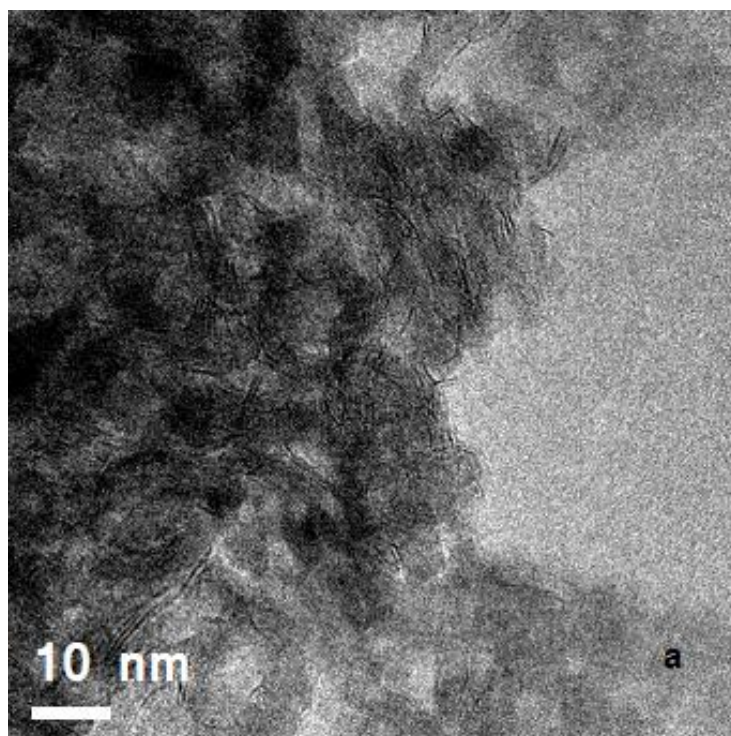


Figura 54. Histograma para la experiencia NiMo-t.1

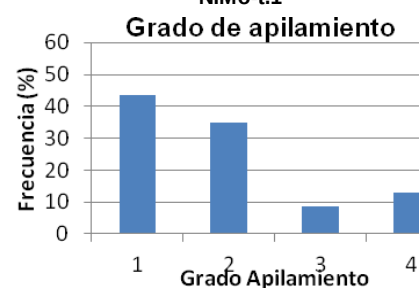


Figura 55. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-t.1

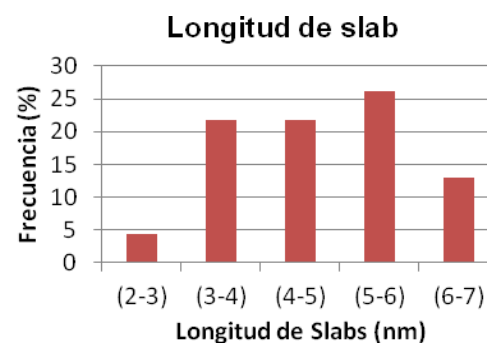
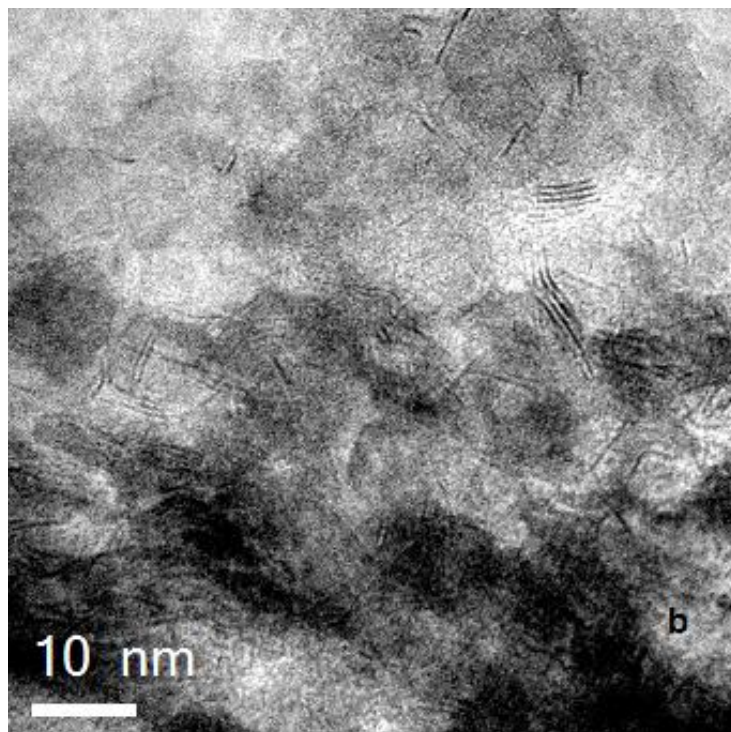


Figura 56. Histograma para la experiencia NiMo-t.2

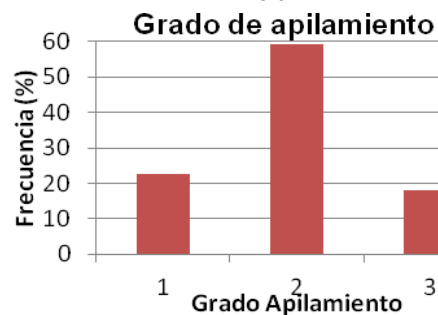


Figura 57. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-t.2

Figura 58. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-t.1(a) y NiMo-t.2(b).

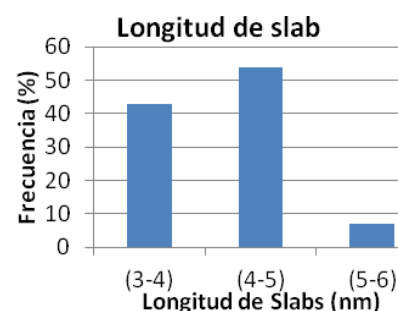
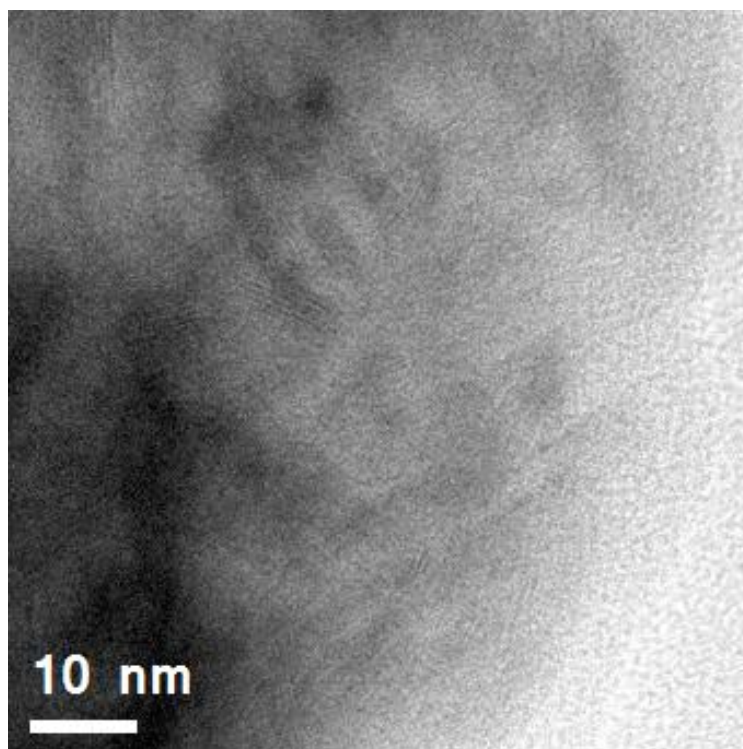


Figura 59. Histograma para la experiencia NiMo-r.1

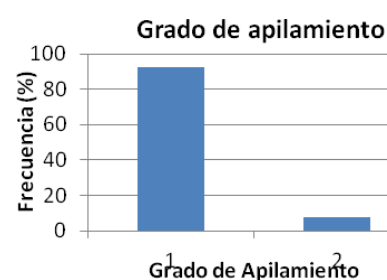


Figura 60. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-r.1

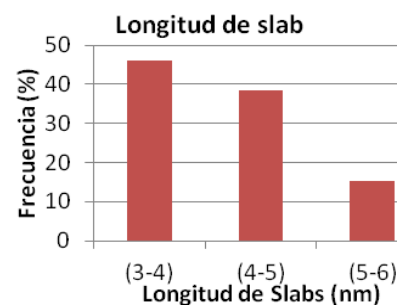
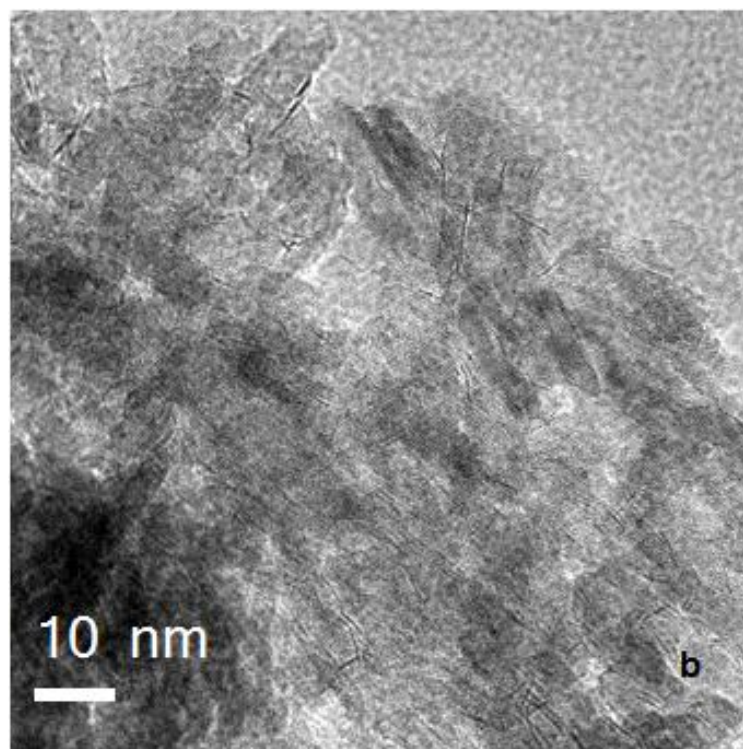


Figura 61. Histograma para la experiencia NiMo-r.2

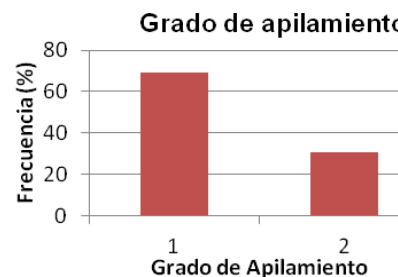


Figura 62. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-r.2

Figura 63. Micrográficas obtenidas para la experiencia NiMo-r.1(a) y su respectiva y NiMo-r.2(b).

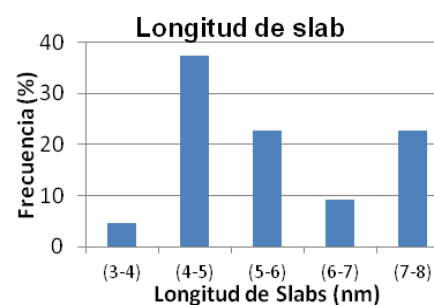
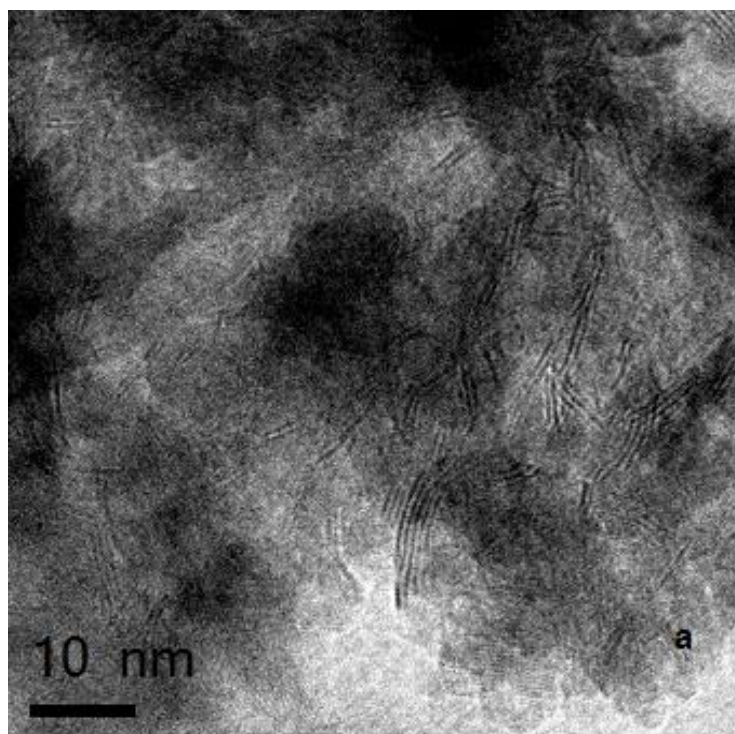


Figura 64. Histograma para la experiencia NiMo-tpr.1

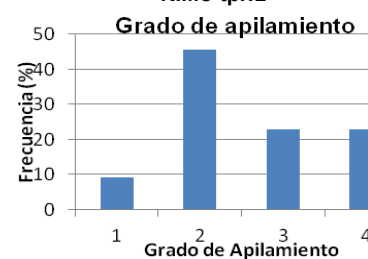


Figura 65. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tpr.1

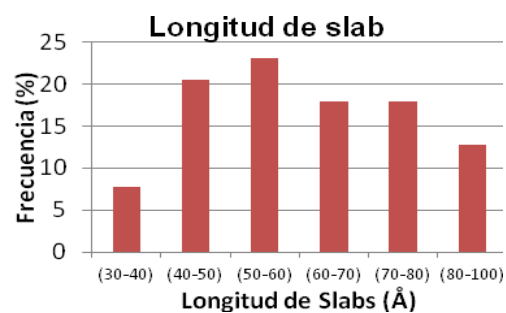
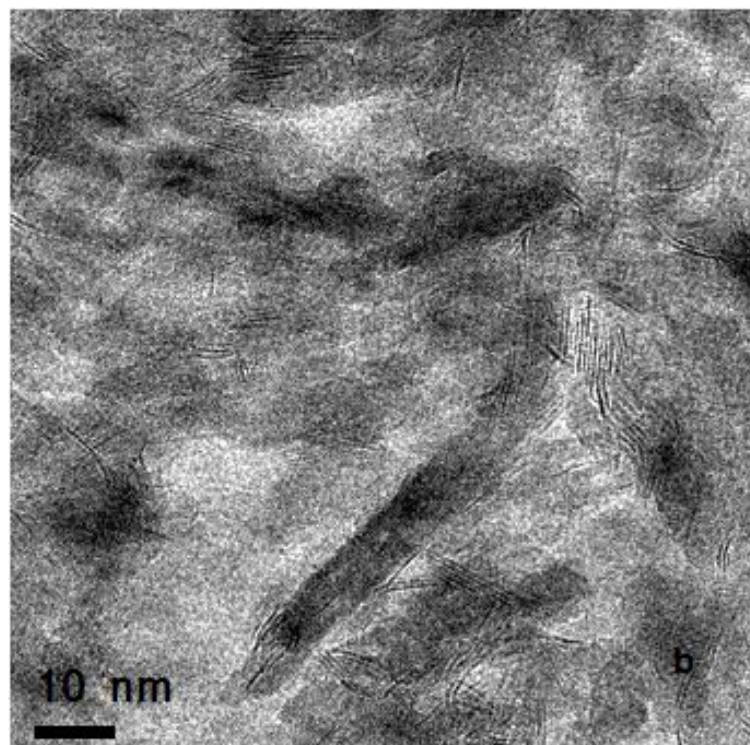


Figura 66. Histograma para la experiencia NiMo-tpr.2

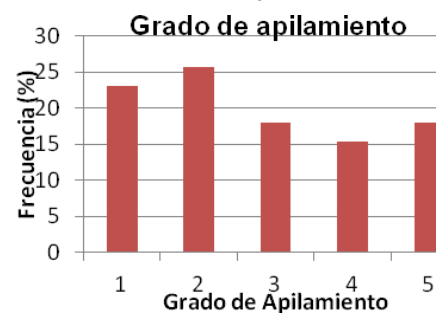


Figura 67. Porcentaje de frecuencia del grado de apilamiento para la experiencia NiMo-tpr.2

Figura 68. Micrografías obtenidas para la experiencia NiMo-tpr.1(a) y NiMo-tpr.2(b).

En la Figura 53 se muestran las imágenes obtenidas para los catalizadores sulfurados a una temperatura de 400 °C, con una rampa de 10°C/min y baja presión. Se nota que ambas experiencias la presencia de estructuras con un alto grado de apilamiento. Se tiene además, que para la experiencia NiMo-tr.1, hubo una distribución uniforme de longitudes de *slabs*. Para la experiencia NiMo-tr.2 se obtuvo la presencia mayoritaria de estructuras de fase activa con una longitud de entre 4 y 5 nm (53,8 %). El grado de apilamiento para la primera experiencia muestra que la mayoría de las especies (71 %) presentan un apilamiento de 2 *slabs*, mientras que para la repetición se obtuvo un apilamiento de estructuras con 3 *slabs* (46,2 %).

Para las condiciones de sulfuración de las experiencias NiMo-t (Figura 58), se obtuvieron estructuras dispersas, también fue notorio que la distribución de longitudes de los *slabs* vario, encontrándose que en la experiencia NiMo-t.1 se obtuvo un 47,6 % de estructuras entre 4 y 5 nm mientras que para la experiencia NiMo-t.2 este valor estuvo entre 2 y 6 nm. Igualmente, el grado de apilamiento para ambos experimentos vario, encontrando que para la primera experiencia se obtuvo una mayoría de especies no apiladas mientras que para la segunda se observó un 59,1 % de estructuras con dos *slabs* apilados.

En la Figura 63 se observan las micrográficas obtenidas para el catalizador sulfurado con el factor rampa de calentamiento en su nivel superior, mientras que los factores restantes se encontraban en el nivel inferior. Se observa que hubo la menor dispersión de todas las experiencias. Además, el grado de apilamiento mayoritario para ambos experimentos fue de 1; la longitud promedio vario entre experiencias dando un porcentaje de longitud de 53,8% para estructuras entre 4 y 5 nm para NiMo-r.1 y 46,1% de las estructuras con longitudes entre 3 y 4 nm para NiMo-r.2.

Se observa en la Figura 68 que llevando a cabo la reacción de sulfuración sobre el catalizador, con los niveles altos de todos los factores evaluados, se obtiene la dispersión más alta en comparación con los demás experimentos. También se observó *slabs* con longitudes superiores a los 6 nm. Para la experiencia NiMo-tpr.1 se tiene que la mayoría de las estructuras de fase activa se encuentran con

longitudes entre 4 y 5 nm (37,5%), mientras que para la segunda experiencia se nota una distribución de *slabs* con longitudes entre 4 y 10 nm. Un 45,5% de las estructuras para la primera experiencia muestran un apilamiento de 2 *slabs*, mientras que para la segunda experiencia se tiene también una distribución de apilamiento heterogénea.

6.4. Estimación del efecto de los factores estudiados sobre la longitud de slab promedio.

La finalidad de emplear el diseño experimental factorial 2^k con replicas es poder cualificar y cuantificar el efecto que tiene cada variable por separado y la interacción entre estas sobre la respuesta del experimento, en este caso se evaluarán tanto la longitud promedio como el grado de apilamiento de los *slabs* como factores de respuesta por separado. Se analizaron los resultados empleando los Diagramas de Pareto sobre ambas respuestas. Estas gráficas también permitieron calcular los efectos potencialmente significativos mediante una línea de referencia la cual depende del nivel de significancia α establecido para este caso en 0,05.

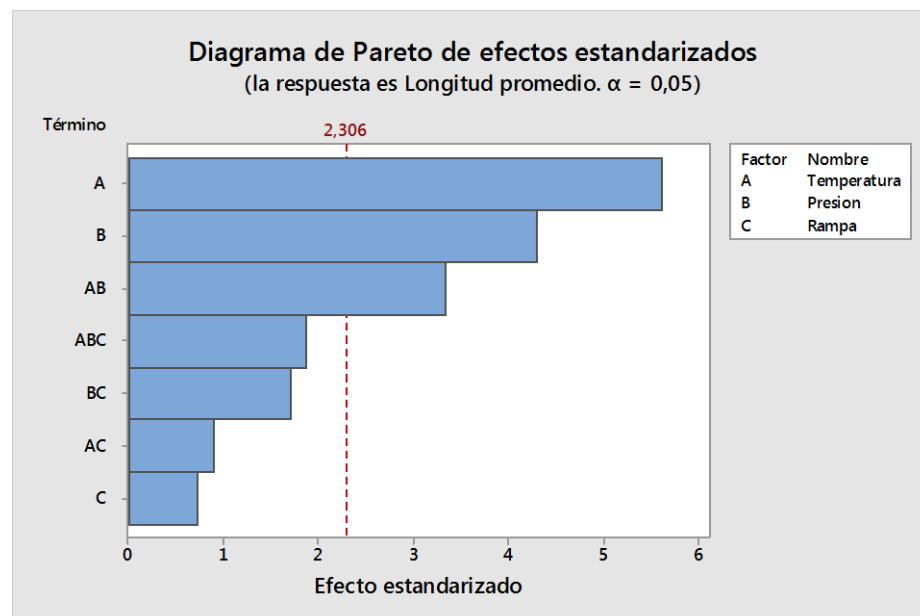


Figura 69. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de las variables y sus interacciones con la longitud promedio de los *slabs*. α : nivel de significancia.

Se puede establecer mediante el gráfico de la Figura 69 que el efecto de la temperatura y la presión; además de la interacción de ambas, tienen mayor influencia en la formación de la fase activa modificando la longitud de los *slabs*, que la rampa de calentamiento y las demás interacciones.

El ANOVA presentado en la tabla 11, con una confianza estadística del 95 %, ha determinado que los efectos que son significativos son la temperatura, la presión y la interacción entre estos, esto se debe a que el valor p calculado fue menor que el valor de alfa empleado para este caso (0,05). El error fue estimado con 8 grados de libertad, el r^2 fue igual al 89,61% y el $r^2_{(ajustado)}$ de 80,53% , estos valores se consideran óptimos dada la incertidumbre experimental de las medidas.

Tabla 11. Análisis de varianza para la longitud de slab promedio. GL: Grados de libertad. SC Ajust.: Suma de cuadrados ajustada. MC Ajust.: Media de Cuadrados ajustada.

Fuente de variación	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Temperatura	1	297,562	297,562	31,53	0,001
Rampa	1	0,05062	0,05062	0,54	0,485
Presion	1	175,563	175,563	18,60	0,003
Temperatura*Rampa	1	0,07563	0,07563	0,80	0,397
Temperatura*Presion	1	105,062	105,062	11,13	0,010
Rampa*Presion	1	0,27563	0,27563	2,92	0,126
Temperatura*Rampa*Presion	1	0,33063	0,33063	3,50	0,098
Error	8	0,75500	0,09438		
Total	15	726,938			

La temperatura es el parámetro de mayor efecto en la morfología de la fase activa (longitud de los *slabs*), esto es de esperarse ya que la temperatura de sulfuración es un paso clave para la reacción de activación del catalizador de Hidrotratamiento y su interacción con el soporte. Por su parte, la presión también genera un efecto sobre esta respuesta, teniendo fuerte relación con la cristalinidad de las estructuras de fase activa [39].

En la Figura 70, se corrobora lo expuesto; en la gráfica del efecto de cada uno de los factores por separado se puede observar como cambia la pendiente de la curva, la cual es proporcional el efecto ejercido sobre la morfología de la fase activa.

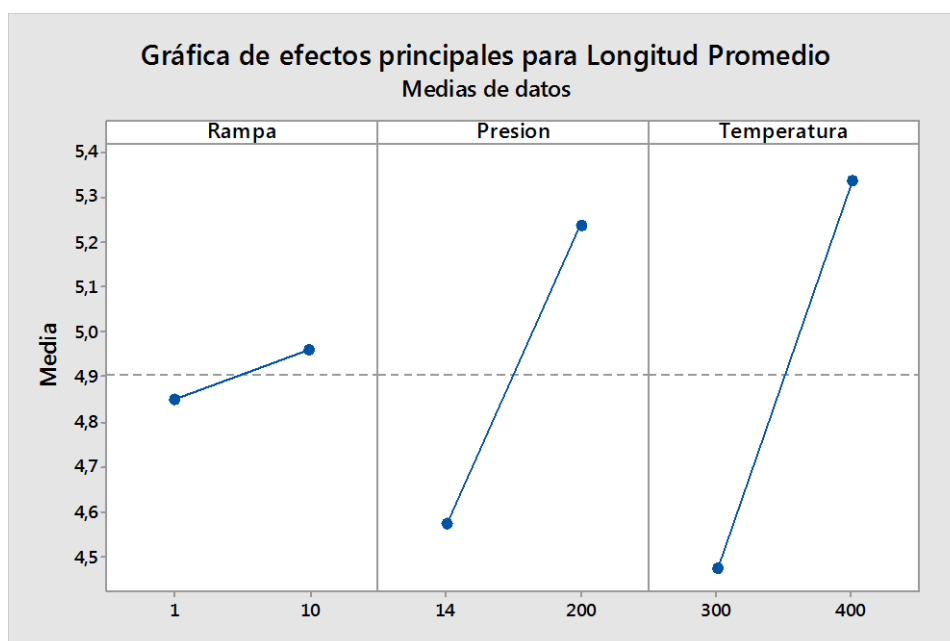


Figura 70. Efectos principales de los factores sobre la longitud promedio de los *slabs*.

La interacción de la temperatura con la presión se muestra en la Figura 71, mostrando que para maximizar la longitud promedio de los *slabs* se debe sulfurar el catalizador a 400 °C con una presión de 200 psi.

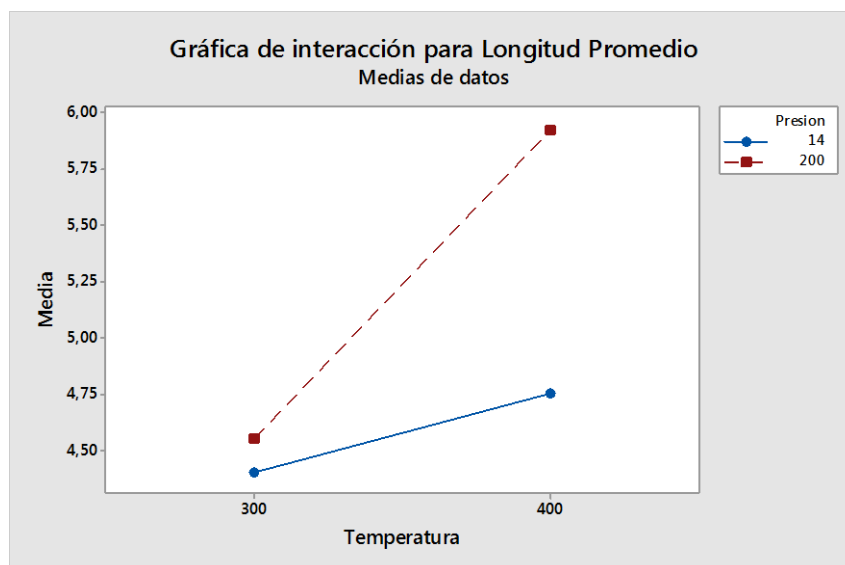


Figura 71. Efecto de la interacción Temperatura y presión sobre la longitud promedio de slab.

Con el fin de obtener una idea predictiva del efecto de la interacción de temperatura-presión, sobre el comportamiento de la longitud promedio de los *slabs*, se empleó el diagrama de contorno de la Figura 72.

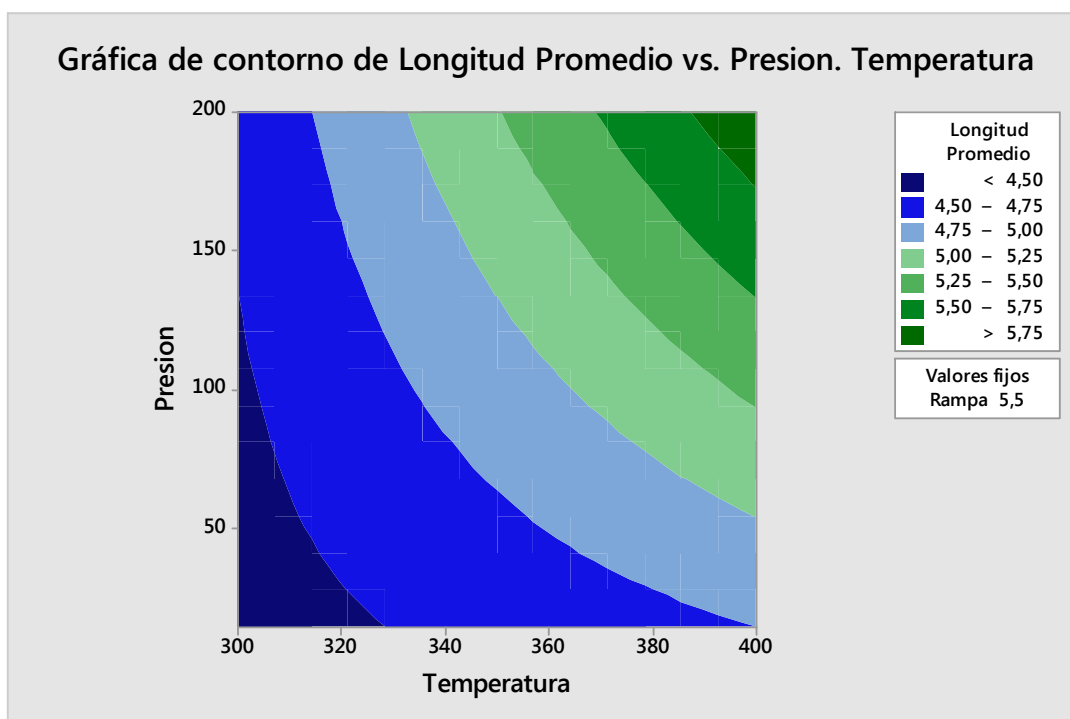


Figura 72. Diagrama de contorno del efecto de la interacción temperatura-presión sobre la longitud promedio (nm) de los slabs del catalizador sulfurado

Haciendo uso de este grafico se puede decir, que se podría obtener un valor de longitud promedio entre 4,5 y 5,8 nm variando los parámetros de temperatura y presión de activación en la reacción de sulfuración.

6.5. Estimación del efecto de los factores estudiados sobre el grado de apilamiento promedio.

Al aplicar el mismo análisis estadístico al grado de apilamiento promedio de los *slabs* se observa una clara influencia de la rampa de calentamiento sobre esta respuesta con respecto a las demás variables (Figura 73). Esto se debe a que la rampa de calentamiento determina la estabilidad de los intermediarios de reacción tales como las especies oxisulfuradas [36].

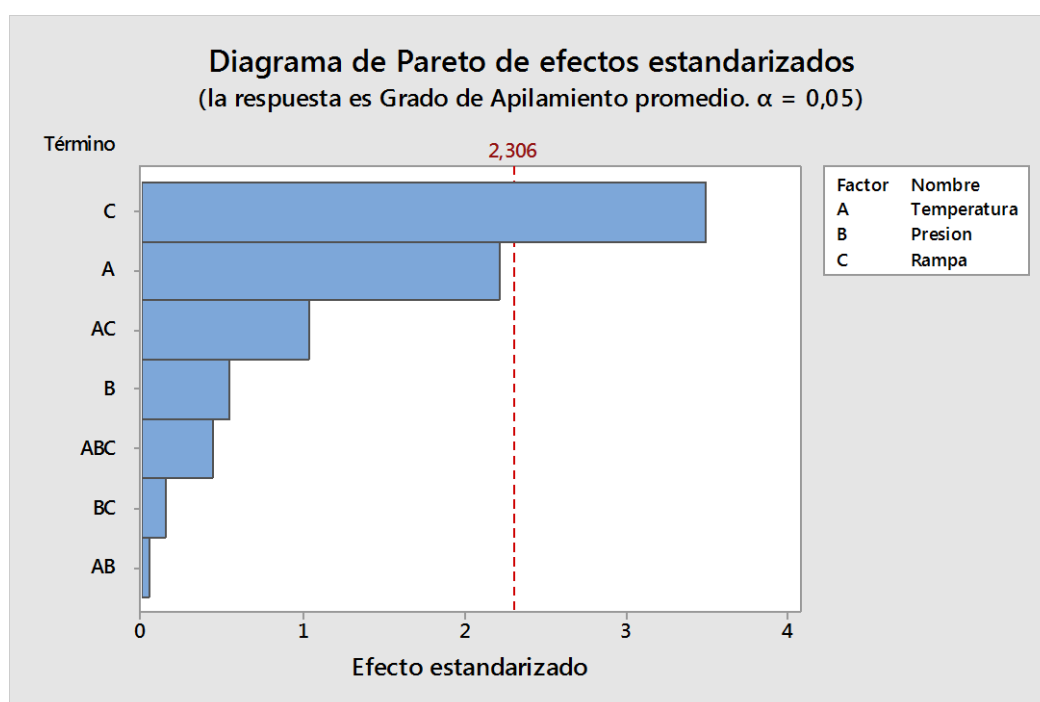


Figura 73. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de las variables y sus interacciones con la grado de apilamiento promedio de los *slabs*. α : nivel de significancia.

En la Tabla 12 se presenta el ANOVA correspondiente a este análisis, con una confianza estadística del 95 %, se ha determinado que el único efecto significativo es el de la rampa de calentamiento, esto se debe a que el valor p calculado fue menor que el valor de alfa empleado para este caso (0,05). El error fue estimado con

8 grados de libertad, el r^2 fue igual al 70,03% y el $r^2_{\text{(ajustado)}}$ de 43,80% , estos valores se consideran óptimos dada la incertidumbre experimental de las medidas.

Tabla 12. Análisis de varianza para el grado de apilamiento promedio. GL: Grados de libertad. SC Ajust.: Suma de cuadrados ajustada. MC Ajust.: Media de Cuadrados ajustada.

Fuente de variación	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Temperatura	1	126,562	126,562	4,90	0,058
Rampa	1	315,062	315,062	12,21	0,008
Presion	1	0,07562	0,07562	0,29	0,603
Temperatura*Rampa	1	0,27562	0,27562	1,07	0,332
Temperatura*Presion	1	0,00062	0,00062	0,00	0,962
Rampa*Presion	1	0,00563	0,00563	0,02	0,886
Temperatura*Rampa*Presion	1	0,05062	0,05062	0,20	0,670
Error	8	206,500	0,25813		
Total	15	688,938			

En la Figura 74 se muestra que con el fin de maximizar el grado de apilamiento promedio solo se debe aumentar la rampa de calentamiento, lo que sugiere una relación directa de la rampa con los enlaces de Mo-Alúmina, por lo que al aumentar la rampa de calentamiento existe mayor movilidad de especies de MoS₂, las cuales terminan apilándose en la fase activa. La temperatura también ejerce un efecto positivo sobre el apilamiento solo que en menor cuantía sin llegar a ser determinante, el resto de los factores y las interacciones no generan un efecto significativo sobre el grado de apilamiento promedio, sin embargo, se nota que al estar ambos factores en su nivel máximo (400°C y 200 psi) contribuyen de forma positiva al grado apilamiento.

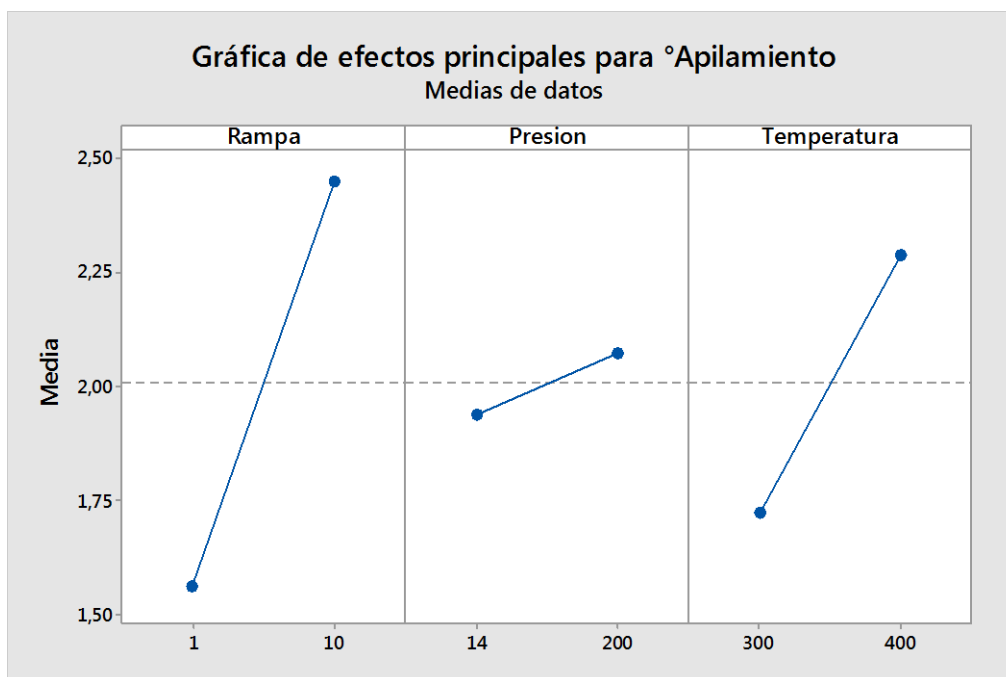


Figura 74. Efectos de los factores sobre el grado de apilamiento promedio de los slabs.

7. Conclusiones

- La variación de los parámetros de activación del catalizador NiMo/ Al_2O_3 ocasiona una diferencia en la obtención de la fase activa, tanto en la morfología como en composición de especies superficiales.
- Dependiendo del tratamiento de activación empleado se obtuvieron distribuciones heterogéneas de longitud de los *slabs* en el rango comprendido entre 3-7 nm.
- El grado de apilamiento encontrado después de todos los tratamientos experimentales aplicados oscila entre 12- *slab*/cristal. Indicando que este parámetro depende fuertemente del tipo de soporte empleado y no en gran medida del procedimiento de activación.
- Por medio del análisis de datos del diseño experimental aplicado (factorial 2^k), se determinaron las variables influyentes para los factores de respuesta: a) porcentaje de sulfuración, b) longitud de *slab* y c) grado de apilamiento. Estas fueron:

a) % de sulfuración	b) Longitud de slab	c) Grado de apilamiento
• Temperatura • Rampa de calentamiento • Interacción Temperatura-rampa de calentamiento	• Temperatura • Presión • Interacción Temperatura-Presión	• Rampa de calentamiento

- Para maximizar la cantidad de metal sulfurado se debe emplear alta temperatura, cuyo valor en este estudio fue de 400°C. La rampa de calentamiento como parámetro de activación del catalizador NiMo/ Al_2O_3 , muestra un efecto negativo con su aumento sobre la el porcentaje de sulfuración. Por su



parte la interacción entre los factores Temperatura-Rampa también genera un efecto significativo sobre la sulfuración de especies de molibdeno, teniendo que para maximizar esta respuesta se debe sulfurar el catalizador a 400°C con una rampa de calentamiento baja.

- La presión de sulfuración genera un efecto significativo sobre la fase activa del catalizador NiMo/Al₂O₃. Altos valores ayudan a maximizar el porcentaje de sulfuración de Molibdeno. Adicionalmente, afecta significativamente y de manera proporcional la longitud promedio de los *slab* del catalizador NiMo/Al₂O₃ dentro del rango de valores experimentales estudiado. Por otro lado, la interacción de los parámetros Temperatura-Presión ejerce un efecto importante sobre la longitud promedio de *slab* teniendo que para maximizar esta respuesta se debe activar el catalizador a mayor presión y temperatura, en este caso 200 psi y 400°C.



8. Recomendaciones

- Evaluar el efecto de las condiciones de activación sobre la fase activa sobre el catalizador NiMo/ Al_2O_3 en un intervalo mas amplio de niveles de los factores estudiados en el presente trabajo, con la finalidad de obtener mayor información sobre la variación de la fase activa.
- Evaluar el efecto de otros factores que puedan interferir en la configuración de la fase activa del catalizador NiMo/ Al_2O_3 , tal como el tiempo de sulfuración.
- Llevar a cabo los análisis correspondientes al efecto de las condiciones de activación sobre la variación de la actividad del catalizador en una reacción determinada. Determinar una relación morfología/actividad mediante este estudio.



9. Referencias bibliográficas

- [1]. Parlamento Europeo. (2007). Reglamento (CE) n° 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos. (consultado el 14 de Enero de 2016). Disponible en <http://data.europa.eu/eli/reg/2007/715/oj>
- [2]. US Environmental Protection Agency (EPA). (2011). [Diesel Fuel Dates Chart](#) (consultado el 14 de Enero de 2016). Disponible en <http://www.epa.gov/>
- [3]. Fondonorma. (2002). Norma COVENIN 936-1:2002. (6ta revision). Norma venezolana aceites lubricantes para motores de combustión interna. Requisitos según el nivel de comportamiento. Parte 1: motores de alta velocidad a gasolina, a operación dual gasolina/gas natural para vehículos (gnv) (cuatro tiempos) y diesel (cuatro y dos tiempos). (consultado el 14 de Enero de 2016). Disponible en www.sencamer.gob.ve/
- [4]. Chirinos, A. (2013). Mecanismo de la catalisis heterogenea (Imagen tomada de presentacion), (consultado el 12 de Febrero de 2016). Disponible en es.slideshare.net/alejovilla199/catalisis-33154028
- [5]. Macias, S. (2015). Tension superficial de los liquidos (Imagen tomada de presentacion), (consultado el 12 de febrero de 2016). Disponible en <http://slideplayer.es/slide/3140768/>
- [6]. Del Real, J.; Prieto, F.; Santos, E.; Román, A. y Gordillo, A. (Febrero 2009) . Simulación matemática de un digestor anaerobio tipo tanque agitado para el tratamiento de vertidos residuales. Rev. Int. Contam. Ambient (revista en la Internet). (consultado el 15 de Octubre de 2016) ; 25(1): 33-41. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992009000100004&lng=es.
- [7]. Speight, J. (2010). The refinery of the future. William Andrew. Pág. 2382-39.
- [8]. Topsøe, H.; Clausen, B. y Massoth, F. (1996). Hydrotreating catalysis. Springer. Pág. 1-82.



- [9]. Lauritsen, J.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B. y Topsøe, H. (2001). Atomic-scale structure of Co–Mo–S nanoclusters in hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 197(1), 1-5.
- [10]. Pecoraro, T. y Chianelli, R. (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 67(2), 430-445.
- [11]. Krebs, E.; Silvi, B. y Raybaud, P. (2008). Mixed sites and promoter segregation: A DFT study of the manifestation of le chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions. *Catalysis Today*, 130(1), 160-169.
- [12]. Chianelli, R.; Pecoraro, T.; Halbert, T.; Pan, W. y Stiefel, E. (1984). Transition metal sulfide catalysis: Relation of the synergic systems to the periodic trends in hydrodesulfurization. *Journal Catalysis* 86(1), 2262-30.
- [13]. Raybaud, P. (2007). Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling. *Applied Catalysis A: General*, 322, 76-91.
- [14]. Toulhoat, H. y Raybaud, P. (2013). *Catalysis by transition metal sulphides – from molecular theory to industrial application Editions Technip. Cap. 12-*.
- [15]. Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A.; Rebours, B.; Euzen, P. y Toulhoat, H. (2001). Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22), 5121-5130.
- [16]. Gao, Q.; Ofosu, T.; Ma, S.; Komvokis, V.; Williams, C. y Segawa, K. (2011). Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. *Catalysis Today*, 164(1), 538-543.
- [17]. Eijsbouts, S. (1997). On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 158(1), 53-92.
- [18]. Texier, S.; Berhault, G.; Pérot, G. y Diehl, F. (2005). Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides or H_2S : Effect of the H_2S partial pressure used during the activation process. *Applied Catalysis A: General*, 293, 105-119.
- [19]. Schuit, G. y Gates, B. (1973). Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. *AIChE Journal*, 19(3), 417-438.



- [20]. Dufaux, M.; Che, M. y Naccache, C. (1969). Electron paramagnetic resonance study of oxygen adsorption on supported molybdenum and cerium oxides. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie c*, 268(26), 2255.
- [21]. Lipsch, J. y Schuit, G. (1969). The $\text{CoO MoO}_3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ catalyst: I. cobalt molybdate and the cobalt oxide molybdenum oxide system. *Journal of Catalysis*, 15(2), 163-173.
- [22]. Voorhoeve, R. y Stuiver, J. (1971). The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, 23(2), 2432-52.
- [23]. Hightower, J. (1973). *Catalysis: Proceedings of the fifth international congress on catalysis*, Miami Fl., 202-6 Agosto de 1972.
- [24]. Delmon, B.; Barry, H. y Mitchell, P. (1979). Chemistry and uses of molybdenum. *Proceedings Climax 3rd International Conference*, Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, MI. Pág. 73.
- [25]. Grange, P. (1980). Catalytic hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 21(1), 135-181.
- [26]. Hagenbach, G.; Courty, P. y Delmon, B. (1971). Catalytic activity of cobalt and molybdenum sulfides in the hydrogenolysis of thiophene, hydrogenation of cyclohexene, and isomerization of cyclohexane. *Journal of Catalysis*, 23(2), 2952-98.
- [27]. Delmon, B. (1979). A new hypothesis explaining synergy between two phases in heterogeneous catalysis the case of hydrodesulfurization catalysts. *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*, 88(12), 979-987.
- [28]. Pirotte, D., ;Zabala, J.; Grange, P. y Delmon, B. (1981). The remote control of the active sites of hydrodesulphurization catalysts comparison of experimental results with the model. *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*, 90(12), 1239-1248.
- [29]. Clausen, B.; Mørup, S.; Topsøe, H. y Candia, R. (1976). Mössbauer studies of the activated state of Co-Mo hydrodesulfurization catalysts. *J.Phys.Colloques*, 37, c62-49; c62-52.



- [30]. Topsøe, H.; Candia, R.; Topsøe, N.; Clausen, B. y Topsøe, H. (1984). On The State of the Co-Mo-S Model. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 93(8-9), 783-806.
- [31]. Topsøe, H. y Clausen, B. (1984). Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews*, 26(3-4), 395-420.
- [32]. Wivel, C.; Clausen, B.; Candia, R.; Mørup, S. y Topsøe, H. (1984). Mössbauer emission studies of calcined CoMo/Al₂O₃ catalysts: Catalytic significance of Co precursors. *Journal of Catalysis*, 87(2), 497-513.
- [33]. Bouwens, S.; Vanzon, F.; Vandijk, M.; Vanderkraan, A.; Debeer, V.; Vanveen, J. y col. (1994). On the structural differences between alumina-supported CoMoS type I and alumina, silica, and carbon-supported CoMoS type II phases studied by XAFS, MES, and XPS. *Journal of Catalysis*, 146(2), 375-393.
- [34]. Candia, R.; Clausen, B. y Topsøe, H. (1984). Effect of sulfiding temperature on activity and structure of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts. *Proceedings of 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis*, Lisboa, Portugal. 16–21 Julio 1984. Pág. 211.
- [35]. Topsøe, H.; Clausen, B.; Topsøe, N. y Zeuthen, P. (1989). Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 53, 77-102.
- [36]. Villarreal, A.; Ramírez, J.; Caero, L.; Villalón, P. y Gutiérrez-Alejandre, A. (2015). Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today*, 250, 60-65.
- [37]. Eijsbouts, S.; Van den Oetelaar, L. y Van Puijenbroek, R. (2005). MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial type 2 NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts. *Journal of Catalysis*, 229(2), 352-364.
- [38]. Kooyman, P.; Buglass, J.; Reinhoudt, H.; van Langeveld, A.; Hensen, E.; Zandbergen, H. y col. (2002). Quasi in situ sequential sulfidation of CoMo/ Al₂O₃ studied using high-resolution electron microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(45), 11795-11799.



- [39]. Dugulan, A.; Hensen, E. y Van Veen, J. (2008). High-pressure sulfidation of a calcined CoMo/ Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst. *Catalysis Today*, 130(1), 126-134.
- [40]. Oliviero, L.; Mariey, L.; Lélías, M. A.; Aiello, S.; van Gestel, J. y Maugé, F. (2010). Effect of high pressure sulfidation on the structure of sulfide sites of hydrotreatment catalysts. *Catalysis Letters*, 135(12-), 62-67.
- [41]. Kooyman, P. y van Veen, J. (2008). The detrimental effect of exposure to air on supported MoS₂. *Catalysis Today*, 130(1), 135-138.
- [42]. Gay A.; Taleb A.; Tihay F. y Costa V. (2010) TEM Study of MoS₂ Slabs in CoMoP Catalysts Exposed to Air. International Symposium on Advanced Electron Microscopy for Catalysis and Energy Storage Materials, EMCAT 2010, Berlin, 172-0 Enero 2010.
- [43]. Glasson C (1999) Sulfuration de catalyseurs industriels d'hydrotraitement CoMo/ Al_2O_3 . Tesis Doctoral, Université Lyon, France.
- [44]. Chen, J.; Labruyere, V.; Maugé, F.; Quoineaud, A.; Hugon, A. y Oliviero, L. (2014). IR spectroscopic evidence for MoS₂ morphology change with sulfidation temperature on MoS₂/ Al_2O_3 catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(51), 30039-30044.
- [45]. Miller, N. y Miller, J. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica. 4ª edición. PEARSON.
- [46]. Wagner, C. (1979). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. G. E. Muilenberg (Ed.). Perkin-Elmer.
- [47]. Scott, C.; Perez-Zurita, M.; Carbognani, L.; Molero, H.; Vitale, G.; Guzmán, H. y Pereira-Almao, P. (2015). Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating. *Catalysis Today*, 250, 212-7.
- [48]. Houssenbay, S.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Bonnelle, J. y Grimblot, J. (1989). Nature of the different nickel species in sulfided bulk and alumina-supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(20), 7176-7180.



- [49]. Ninh, T.; Massin, L.; Laurenti, D. y Vrinat, M. (2011). A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 407(1), 29-39.
- [50]. Montgomery D. (1991). *Diseño y Análisis de Experimentos*, Grupo Editorial Ibero América S.A. México.
- [51]. Minitab, I. (2014). MINITAB release 17: statistical software for windows. Minitab Inc, USA.
- [52]. Jepsen, J. y Rase, H. (1981). Effect of sulfiding temperature on dispersion and chemical states of the components of cobalt-molybdenum and nickel-molybdenum. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20(3), 467-474.
- [53]. Marchand, K.; Legens, C.; Guillaume, D. y Raybaud, P. (2009). A Rational Comparison of the Optimal Promoter Edge Decoration of HDT NiMoS vs CoMoS Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 64(6), 719-730.
- [54]. Gandubert, A. D.; Legens, C.; Guillaume, D. y Payen E. (2006). X-ray photoelectron spectroscopy surface quantification of sulfided CoMoP catalysts. Relation between activity and promoted sites. Part II: Influence of the sulfidation temperature. *Surface and interface analysis*, 38(4), 2062-09.
- [55]. Amaya, S.; Alonso-Nunez, G.; Cruz-Reyes, J.; Fuentes, S. y Echavarría, A. (2015). Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure $(\text{NH}_4)\text{Ni}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$. *Fuel*, 139, 575-583.

10. Anexos

Ecuaciones empleadas para calcular los valores mostrados en la Tabla 7.

$$\%MoS_2 = \frac{\text{Area de } MoS_2}{\text{Area de } MoS_2 + \text{Area de } MoO_xS_y + \text{Area } MoO_3}$$

$$\%NiS = \frac{\text{Area de } NiS}{\text{Area de } NiS + \text{Area de } NiOx}$$

$$\%MoO_xS_y = \frac{\text{Area de } MoO_xS_y}{\text{Area de } MoS_2 + \text{Area de } MoO_xS_y + \text{Area } MoO_3}$$

% SulfuroMetalico

$$= \frac{\text{Área de } MoS_2 + \text{Área de } NiS}{\text{Área de } MoS_2 + \text{Área de } MoO_xS_y + \text{Área } MoO_3 + \text{Área de } NiS + \text{Área de } NiOx}$$

$$\frac{\text{Sulfuro}}{\text{Óxido}} = \frac{\text{Área de } MoS_2 + \text{Área de } NiS}{\text{Área de } MoO_xS_y + \text{Área } MoO_3 + \text{Área de } NiOx}$$

$$\text{Dispersión de } MoS_2 = \frac{\text{Área de } MoS_2}{\text{Área de Aluminio}}$$

Tabla 13. Parámetros para la descomposición del espectro de Ni 2p_{3/2} [49]

Contribución	Energía de enlace (eV) ± 0.1	Área (CPS)	FWHM (eV)
Ni ^(II)	856.2 (E1)	2233.3 (A1)	2.77
Ni ^(II) satélite1	E1 + 2.6	A1 x 0.27	2.94
Ni ^(II) satélite2	E1 + 5.9	A1 x 0.54	3.34
Ni ^(II) satélite3	E1 + 9.0	A1 x 0.16	3.04
Ni ^(II) satélite4	E1 – 2.6	A1 x 0.05	2.6
NiS _x	853.0 (E2)	1432.8 (A2)	2.26
NiS _x satélite1	E2 + 2.1	A2 x 0.34	3.78
NiS _x satélite2	E2 + 5.8	A2 x 0.24	3.86