

Estudio de sólidos heterogéneos del tipo NiMoS₂/MCM-48 y actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Study of heterogeneous solids of the NiMoS₂ / MCM-48 type and catalytic activity in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene

Rondón, Jairo^{1*}; Lugo, Claudio²; Meléndez, Hildemaro³; Pérez, Patricia⁴; Del Castillo, Héctor²; Imbert, Fredy²

¹Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela.

²Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela.

⁴Laboratorio de Polímeros, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

* rondonjjx@pdvsa.com

Resumen

La síntesis de sólidos tipo MoNiS₂/MCM-48 se llevó a cabo mediante dos rutas (descomposición de Mo(CO)₆ e impregnación incipiente con (NH₄)₆Mo₇O₂₄) a 200, 250 y 300 °C con la finalidad de determinar la relación entre estructura y propiedades de los materiales. La caracterización se llevó a cabo empleando DRX, absorción de nitrógeno, MEB y EDX. Los resultados muestran que la incorporación de las fases metálicas influye en las características texturales, pero no provoca la pérdida de la periodicidad ni de la estructura porosa. Se observó formación de dominios cristalinos de las fases metálicas en el orden de los nanómetros. El test catalítico para la HDS del DBT arrojó una conversión máxima a 250 °C para los catalizadores A-MoNiS-250 y B-MoNiS-250 de 61,37 % y 59,37 % respectivamente.

Palabras claves: Catalizadores heterogéneos, MCM-48, actividad catalítica, hidrodesulfuración.

Abstract

The synthesis of MoNiS₂/MCM-48 type solids was carried out by two routes (decomposition of Mo(CO)₆ and incipient impregnation with (NH₄)₆Mo₇O₂₄) at 200, 250 and 300 °C in order to determine the relationship between structure and properties of the materials. The characterization was carried out using XRD, nitrogen absorption, SEM and EDX. The results show that the incorporation of the metallic phases influences the textural characteristics, but does not cause the loss of periodicity or the porous structure. Formation of crystalline domains of the metallic phases was observed in the order of nanometers. The catalytic test for the HDS of the DBT yielded a maximum conversion at 250 °C for catalysts A-MoNiS-250 and B-MoNiS-250 of 61.37 % and 59.37 % respectively.

Keywords: Heterogeneous catalysts, MCM-48, catalytic activity, hydrodesulfurization.

1 Introducción

En la actualidad y a nivel mundial existe una creciente preocupación por la protección del medio ambiente. En la rama de las energías del transporte (combustión interna de motores), ocurre la quema de combustibles fósiles (provenientes del petróleo) facilitando la generación de compuestos altamente contaminantes del ambiente. De allí que exista la necesidad de perfeccionar ciertos procesos químicos para aprovechar al máximo sus recursos energéticos y al mismo tiempo minimizar sus efectos negativos al ecosistema (Dávila y col., 2012, Hussain y col., 2013, Infantes-Molina y col., 2013).

La industria petrolera no escapa de cumplir ciertas

regulaciones que establecen una producción y uso de combustibles más amigables con el medio ambiente, es decir, con bajos niveles de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos (en varias de las etapas de refinación), responsables de ciertos efectos indeseables como la lluvia ácida y el calentamiento global, además de impulsar la formación de sustancias cancerígenas (Oviedo 2018). El 01 de enero de 2020 entró en vigencia el límite mundial de contenido de azufre en combustibles para buques a 0.5% (de 3.5% actual), establecido por la OMI (Organización Marítima Internacional), es decir, una regulación de las emisiones de los óxidos de azufre, SO_x, al medio ambiente (Quispe y col., 2018).

En función de estas regulaciones, la ciencia se ha volcado a la síntesis de nuevos materiales heterogéneos que presenten alta actividad y selectividad en la hidrodesulfuración, *HDS*, reto de enormes proporciones para el sector petrolero e industrial. ¿Por qué la *HDS*? Porque permite la remoción de azufre en las fracciones de nafta e incluso en combustibles, minimizando las emisiones de S al medio ambiente. Entonces, el nivel de *HDS* dependerá de las propiedades del sólido (especies activas, soporte, síntesis), las condiciones de la reacción (presión, temperatura, concentración, etc.), naturaleza de los compuestos azufrados, el reactor, entre otros (De La Cruz 2014). En dicha reacción la fracción estudiada de hidrocarburos se mezcla con hidrógeno H_2 ; la mezcla resultante se pasa a través de un reactor que contiene un catalizador heterogéneo bajo condiciones previamente estudiadas de presión y temperatura, con el fin de romper el enlace carbono/azufre y al mismo tiempo saturar con H las valencias disponibles resultantes o los dobles enlaces olefínicos, generados en el rearreglo estructural. Así, se obtiene un combustible libre de impurezas de azufre y/o sulfuro de hidrógeno H_2S .

Existen muchos trabajos sobre *HDS* empleando catalizadores heterogéneos; Imbert y col. en 2014 sintetizaron Mo_2C y MoS_2 soportados sobre MCM-48, estudiaron los efectos de la variación del tiempo de reacción (1, 2 y 3h) y la temperatura de carburación (700 y 800 °C); encontrando que el sólido presenta mejor actividad catalítica a un tiempo de 1h y 700 °C de carburación (Imbert y col., 2014).

Villarreal y col., en 2016 prepararon sólidos tipo $NiMo/SiO_2/Al_2O_3$ y estudiaron las interacciones entre el ácido cítrico y la alúmina recubierta de sílice por FTIR. Sus resultados muestran que el ácido cítrico se coordina en los sitios Lewis de Al^{3+} y forma puentes de hidrógeno con los grupos OH de la alúmina (eliminandolos casi en su totalidad), disminuyendo la acidez del soporte y la posibilidad de interacciones fuertes entre el metal (Mo) y el soporte (Al_2O_3) en el catalizador final de *HDS*. Este efecto del ácido cítrico provoca un aumento hasta del 22% (en el mejor de los sólidos) de la actividad de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (Villarreal y col., 2016).

Quintero y col., en 2016 sintetizaron MoS_2 y $MoNiS_2$ soportado sobre MCM-41 a través de dos rutas: 1) sulfuración directa con azufre y 2) formación del carburo metálico y su posterior sulfuración; los emplearon como catalizadores en la *HDS* de dibenzotiofeno. Los resultados obtenidos por DRX demuestran que los sólidos preparados por la ruta 2 tienen menor área superficial que los obtenidos a partir de la ruta 1 (sulfuración directa con azufre). El estudio catalítico empleando estos sólidos como catalizadores heterogéneos, demostró que los sólidos obtenidos por la ruta 1 presentan mayor actividad y selectividad catalítica para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Quintero y col., 2016).

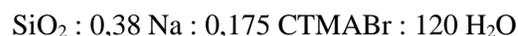
Escobar y col., en 2019 prepararon soportes de alúmina y lantano (1-3 y 5 % en peso) a partir del método Sol-Gel. Determinaron que la cantidad y resistencia de los sitios básicos de la superficie del sólido aumenta con el contenido de La. Además, depositaron Mo (2.8 por nm^2) y Co ($Co/(Co+Mo) = 0.3$ por nm^2) sobre el soporte mediante impregnación simultánea en presencia de PO_4^{3-} ($P_2O_5/(NiO+MoO_3) = 0.2$ relación de masa). Aquellos precursores impregnados Co-Mo-P calcinados a 400 °C, presentaron una disminución en su basicidad en comparación con los precursores iniciales, lo que indica que existe una interacción fuerte entre las especies depositadas con el La. A pesar de que la concentración de La más baja (1 % en peso) mejoró el dibenzotiofeno, la hidrodesulfuración *HDS* (~38 % mayor que para el soporte Al_2O_3) disminuyó significativamente con el aumento del contenido de La. Esto puede deberse a la presencia de Mo tetraédrico difícilmente sulfurable, originado durante la impregnación de los sólidos modificados con La (en condiciones básicas). Encontraron también que el contenido de tierras raras en los sólidos aumenta la selectividad al bifenilo (Escobar y col., 2019).

En este trabajo se espera sintetizar sólidos del tipo $NiMoS_2/MCM-48$, estudiar el efecto de la incorporación de Ni en estos materiales y además, probarlos como catalizadores heterogéneos en la reacción de hidrodesulfuración *HDS* de dibenzotiofeno.

2 Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis Hidrotérmica del Soporte MCM-48

Esta síntesis se realizó empleando como agente templante el bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTMABr) (Merck, 98 %), como fuente de silicio Aerosil 200 (DEGUSSA, 99%) e hidróxido de sodio (EKA Chemicals, 98%) (García y col., 2010, Rondón y col., 2011). La composición del gel de síntesis fue:



El CTMABr se disolvió en agua desionizada bajo agitación y se calentó levemente a 40 °C por 5 minutos, luego se adicionó el NaOH y la sílice. El gel de síntesis se transfirió a un autoclave de acero inoxidable y se agitó por 2 horas, luego se detuvo la agitación y se calentó a 150 °C por 4 horas. El sólido resultante fue filtrado y lavado con una mezcla de agua desionizada y etanol (en una proporción 1:1). El material se secó en una estufa a 120 °C por 24 horas. Luego se calentó a razón de 1 °C/min desde temperatura ambiente hasta 520 °C, durante unas 10 horas, bajo flujo constante de oxígeno de 60 mL/min.

2.1.1 Impregnación del soporte MCM-48 con Ni y Mo

Para la incorporación de Mo y Ni sobre el soporte MCM-48 se siguieron dos métodos, 1) la descomposición de

hexacarbonilo de molibdeno y 2) la impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio.

2.1.1.1 Descomposición del hexacarbonilo de molibdeno, $Mo(CO)_6$

Se pesaron 0,85 g del soporte MCM-48, 0,41 g de $Mo(CO)_6$ (Aldrich 98 %) para incorporar 15 % p/p de Mo y 0,33 g de acetato de níquel (Aldrich 98 %) para incorporar 10% p/p de Ni; se añadió una cierta cantidad de azufre elemental (Merck 99 %). La mezcla resultante fue transferida a una camisa de vidrio del autoclave, donde se adicionaron 50 mL de heptano (J. T. Bake Chemical Co 99,8 %) por cada gramo de MCM-48. Al final, esta suspensión se llevó al autoclave y se sometió a una presión de 100 *psi* de H_2 (AGA u.a.p.).

La mezcla fue calentada a unos 200 °C bajo agitación constante por 5 horas; se ensayaron dos temperaturas adicionales, 250 y 300 °C. Los sólidos obtenidos fueron secados durante 24 horas en una estufa a 120 °C. En la tabla 1 se muestra los sólidos sintetizados por la ruta 1, sus

especificaciones y codificación.

2.1.1.2 Impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

Se pesaron cantidades de soporte MCM-48, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (Sigma-Aldrich 99,9 %) para incorporar 15 % p/p de Mo y de acetato de níquel (Aldrich 98 %) para incorporar 10% p/p de Ni. La mezcla resultante fue transferida a una camisa de vidrio del autoclave, donde se adicionaron 50 mL de heptano (J. T. Bake Chemical Co 99,8 %) por cada gramo de MCM-48. Al final, esta suspensión se llevó al autoclave y se sometió a una presión de 100 *psi* de H_2 (AGA u.a.p.).

La mezcla fue calentada a unos 200 °C bajo agitación constante por 5 horas; se ensayaron dos temperaturas adicionales, 250 y 300 °C. Los sólidos obtenidos fueron secados durante 24 horas en una estufa a 120 °C. La mezcla se hidrosulfuró en flujo de H_2S/H_2 (10/90) a una temperatura de 350 °C. En la tabla 1 se muestra los sólidos sintetizados bajo esta ruta 2, sus especificaciones y el código empleado.

Tabla 1. Catalizadores soportados tipo MoNiS/MCM-48, especificaciones de síntesis y codificación.

Metodología	Código	Especificaciones de la Síntesis
Descomposición de $Mo(CO)_6$	01-MoNiS/200	MoS_2 /MCM-48, 15 % Mo, 10 % Ni + S. T = 200 °C por 5 h.
	01-MoNiS/250	MoS_2 /MCM-48, 15 % Mo, 10 % Ni + S. T = 250 °C por 5 h.
	01-MoNiS/300	MoS_2 /MCM-48, 15 % Mo, 10 % Ni + S. T = 300 °C por 5 h.
Impregnación con $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	02-MoNiS/200	MoS_2 /MCM-48, 15 % Mo, 10 % Ni + flujo de H_2S/H_2 . T = 200 °C por 5 h.
	02-MoNiS/250	MoS_2 /MCM-48, 15 % Mo, 10 % Ni + flujo de H_2S/H_2 . T = 250 °C por 5 h.
	02-MoNiS/300	MoS_2 /MCM-48, 15 % Mo, 10 % Ni + flujo de H_2S/H_2 . T = 300 °C por 5 h.

2.2 Caracterización fisicoquímica de los Catalizadores

Los sólidos preparados en esta investigación fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en polvo (ángulo bajo) en un difractómetro Siemens modelo D5005, utilizando una radiación de cobre k alpha ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), una rendija receptora fija en 0,2 mm y divergencia variable en 1 mm. El rango del barrido 2θ fue desde 1.5° hasta 100°, con un paso de barrido de 0.02° con un tiempo de paso de unos 0,8 segundos. El estudio por DRX con ángulos superiores se realizó en un difractómetro de polvo equipado con una cámara Guinier Enraf Monius FR-552, alineada sobre una fuente de rayos X marca Philips PW 1130/90/96. Este equipo empleó radiación de Cu $K\alpha$ de longitud de onda 1,5406 Å, con una velocidad de 0,02° a partir de un rango de barrido de 2θ comprendido entre 5 y 70°.

Los análisis superficiales del área específica, volumen de poro y diámetro de poro se realizaron en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010. El análisis morfológico (MEB) y el análisis de Dispersión de Energía de Rayos X se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI S2500, con una interfase NORAN para la captura

de las imágenes, acoplado a un KEVEX Delta-3.

2.2.1 Actividad Catalítica en HDS

Las pruebas de hidrodesulfuración HDS se realizaron en un reactor Pyrex, de lecho fijo, en corriente continua con flujo descendente, a una temperatura de 350 °C con una masa de catalizador de ~ 0,2 g. La mezcla de 1 % dibenzotiofeno DBT (Aldrich, 98 %) = 24,562 ppm en *n*-decano (sigma > 99 %) (tuvo como patrón interno 1 % (p/p) de tolueno (sigma > 99 %)), se inyecta mediante una bomba de desplazamiento, permitiendo variar la velocidad de inyección. El flujo de la mezcla fue de 3 mL por hora. Las muestras se pretrataron a 450 °C en un flujo constante de N_2 (AGA UAP) de 30 mL/min durante 1 hora. Se usó el H_2 (AGA UAP) como gas portador en la reacción a una velocidad de flujo de 20 mL/min. Los sólidos obtenidos fueron recolectados en viales mediante el uso de un condensador que se mantuvo a 0 °C, colocado a la salida de una trampa de NaOH al 30%, para capturar el H_2S formado.

El análisis de los productos de reacción se efectuó en un cromatógrafo de gases marca Agilent 6890 dotado de un detector de ionización en llama y una columna capilar PONA

a 190 °C con H₂ como gas portador.

3 Discusión y Resultados

3.1 Difracción de rayos X, DRX

3.1.1 Difracción de rayos X (ángulos bajos)

En las figuras 1 y 2 se muestran los patrones de difracción a ángulos bajos del soporte MCM-48 y los sólidos sintetizados por la ruta 1 (descomposición del hexacarbonilo de molibdeno) y la ruta 2 (impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio); se observa un pico de difracción de mayor intensidad a 2,64° y otros dos picos de menor intensidad cercano a 3° y 5°, atribuidos a la difracción (211), (220) y (332) de los planos cristalinos, característicos de estructuras mesoporosas con grupo espacial cúbico *Ia3d* que corresponde con el patrón de difracción reportado (Corma 1997). Además, se observa que el pico más intenso (211) posee poca anchura, característico de estructuras notablemente ordenadas y con parámetros de celda unidad grandes (79,77 Å, ver tabla 2).

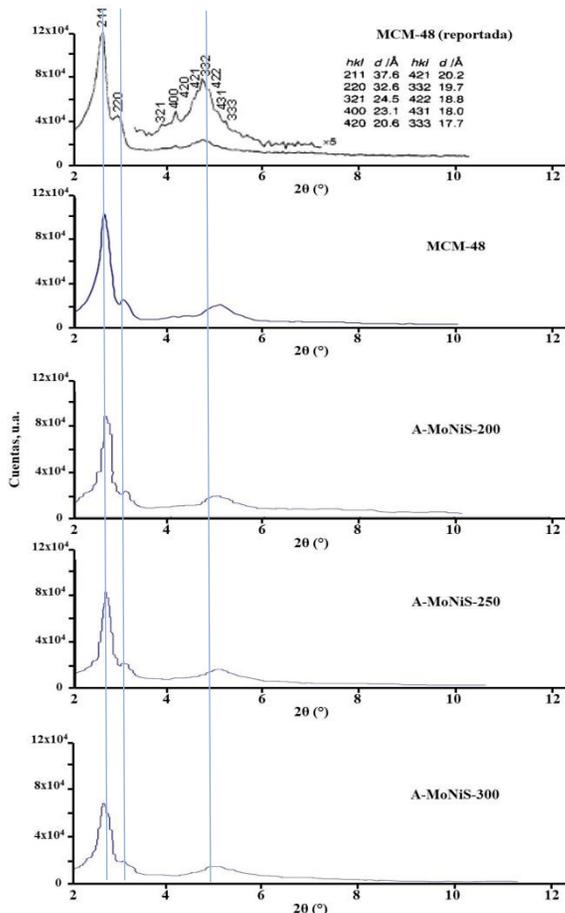


Fig. 1. Patrones de difracción a ángulos bajos del soporte MCM-48 (reportado y preparado), y la serie de sólidos sintetizados a partir de ruta 1 (descomposición del Mo(CO)₆).

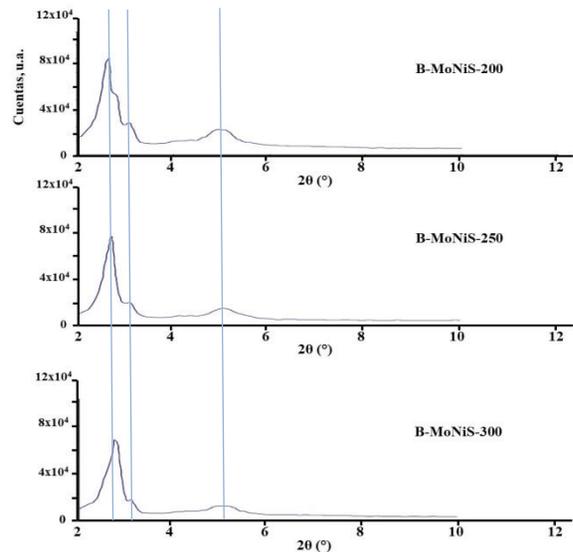


Fig. 2. Patrones de difracción a ángulos bajos de la serie de sólidos sintetizados a partir de ruta 2 (impregnación con (NH₄)₆Mo₇O₂₄).

En estos patrones de difracción se observa una disminución del primer pico ubicado entre 2.5° y 3° (2θ) en función del soporte sintetizado MCM-48, lo que puede indicar que la metodología de síntesis para la incorporación de la fase metálica y activa (Mo-S y Ni-Mo-S) está influyendo en la estructura final del sólido. Es posible que guarde relación con el leve desplazamiento a un ángulo mayor (2θ = 2.71°) del pico de reflexión del plano cristalino (211) de los sólidos sintetizados (rutas 1 y 2), en comparación con el soporte MCM-48 (2θ = 2.64°), indicando que existe un decrecimiento del parámetro red a medida que aumenta la temperatura. En tal sentido, se observa una reducción en la estructura mesoporosa MCM-48 durante la síntesis, evidenciado en la reducción de los parámetros de la celda unidad $a_0 = d(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$.

Tabla 2. Parámetros DRX a ángulos bajos, distancia interplanar (*d*) y parámetro de celda *a*₀, de los sólidos sintetizados: pico de difracción (211).

Sólido	2θ/°	d/Å (a)	a ₀ /Å (b)
MCM-48	2.640	33.57	79.77
A-MoNiS-200	2.658	32.35	79.23
A-MoNiS-250	2.661	32.31	79.14
A-MoNiS-300	2.659	32.21	78.90
B-MoNiS-200	2.660	32.32	79.17
B-MoNiS-250	2.725	31.55	77.28
B-MoNiS-300	2.729	31.50	77.17

(a) $d_{(hkl)} = \lambda/2 \sin\theta$ (b) Calculado $a_0 = d(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$

Incluso teniendo patrones de difracción muy parecidos, es posible observar una disminución del parámetro de celda en función de la variación en la temperatura, ver tabla 2. Cuando se comparan las series de sólidos sintetizados, se observa que los de la ruta 1 presentan menor variación del

parámetro de celda a medida que aumenta la temperatura respecto de los sólidos de la ruta 2, evidenciados en B-MoNiS-250 y B-MoNiS-300 que muestran mayor pérdida de parámetro de celda.

Estudios recientes han indicado que esta disminución de las intensidades de pico se debe a la aparición de defectos estructurales en el sistema de poros, además de tenerse ahora una estructura menos ordenada. Dichos cambios en los parámetros de celda y distancias interplanares en este tipo de materiales han sido reportados por Corma y Hussain (Corma 1997, Hussain y col., 2006).

Al comparar los dos métodos utilizados para la incorporación de molibdeno y níquel, la impregnación con $\text{Mo}(\text{CO}_6)$ afecta menos la distancia interplanar (d) y parámetro de celda (a_0) del soporte MCM-48 respecto de la ruta 2 impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio, debido a la capacidad del $\text{Mo}(\text{CO}_6)$ de liberar Mo para formar otras fases (como sulfuro de molibdeno) sobre la superficie del soporte, disminuyendo impurezas y otros productos formados durante la síntesis, evitando un bloqueo de los sitios activos del catalizador (Wu y col., 2004). Sin embargo, en la síntesis de sólidos con Mo, la ruta 2 con heptamolibdato de amonio es más empleada ya que se ha evidenciado estructuras con mejor cristalinidad y dispersión de la fase metálica, además de ser más rentable desde el punto de vista económico y de manejo en el laboratorio.

El estudio de la pérdida de intensidad del pico 211 ($2\theta = 2.64^\circ$) se realizó empleando la relación de intensidades de este pico en los sólidos sintetizados respecto del soporte, aplicando la siguiente ecuación (Ec. 01).

$$I_{\left(\frac{\text{Remanente}}{\text{pico 211}}\right)} = \frac{I_{\left(\frac{\text{sólidos impregnados}}{\text{pico 211}}\right)}}{I_{\left(\frac{\text{MCM-48}}{\text{pico 211}}\right)}} \quad \text{Ec. 01}$$

$I =$ intensidad del pico 211

Esta intensidad remanente se graficó en función de la temperatura de impregnación de cada sólido, ver figura 3. Los resultados muestran que la intensidad del pico en 211 disminuye a medida que aumenta la temperatura de impregnación de los catalizadores sintetizados, debido a dos hechos palpables:

1.- La aparición de defectos en el sistema poroso de los sólidos sintetizados, como consecuencia del tratamiento del soporte mesoporoso para la impregnación de la fase metálica, evidenciada en el ensanchamiento de la línea base, debido a posible material amorfo.

2.- El elemento de dilución de los catalizadores, respecto de la fase activa o metálica, respecto de los reactivos puros.

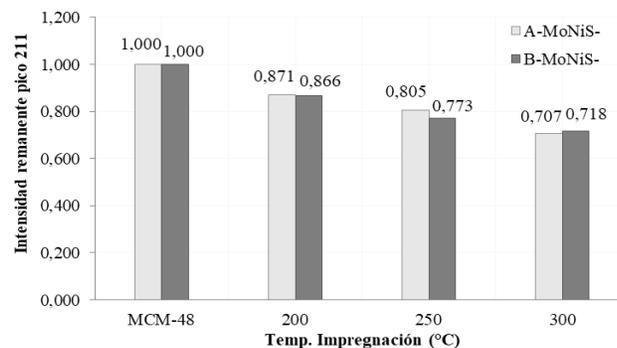


Fig. 3. Intensidad Remanente de los sólidos sintetizados por ambas rutas (1 y 2) en función de la Temperatura de impregnación.

3.1.2 Difracción de rayos X (ángulos superiores)

En la figuras 4 se muestran los patrones de difracción a ángulos superiores del soporte MCM-48 y los sólidos sintetizados por la ruta 1 (descomposición del hexacarbonilo de molibdeno) y la ruta 2 (impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio). Al igual que los patrones referenciados de la base de datos PDF2-2004 de la ICDD empleando el software X'Pert Highscore Plus 2.1.

En estos patrones de difracción se observa sólo un pico ancho en el rango 2θ entre 20 y 30° debido a SiO_2 amorfo, según la ficha técnica cristalográfica JCPDS 01-082-1557. La ausencia de picos ($a\ 2\theta$ mayores) en los patrones de difracción en los sólidos sintetizados, independientemente de la cantidad de Mo y Ni incorporado, indica que sus dominios cristalinos se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica utilizada, evidenciado en los patrones mostrados en la figuras 4, es decir, dominios cristalinos a escala nanométrica, que conlleva a una buena dispersión de la fase metálica (Mo y Ni) en el soporte (Nava y col., 2005, Araque 2008).

Se cree que la presencia de níquel en la estructura de estos sólidos es de inhibidor en sistemas con sulfuros de molibdeno. Por tanto, el arreglo superficial de la fase metálica no depende de la temperatura de sulfuración en el rango entre 200 y 300°C , ya que los patrones de difracción son similares a estas distintas temperaturas.

Si se comparan los patrones de difracción obtenidos de los catalizadores de las series A-MoNiS y B-MoNiS (200 , 250 y 300°C) con las fichas 00-044-1418 (Ni_3S_2) y 01-079-0105 ($\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$) de la base de datos PDF2-2004 de la ICDD es posible identificar picos característicos de una mezcla de fases en las posiciones $31,1^\circ$ y $20,3^\circ$ respectivamente, observándose las mismas fases cristalinas independientemente del precursor de molibdeno (ruta 1 o ruta 2).

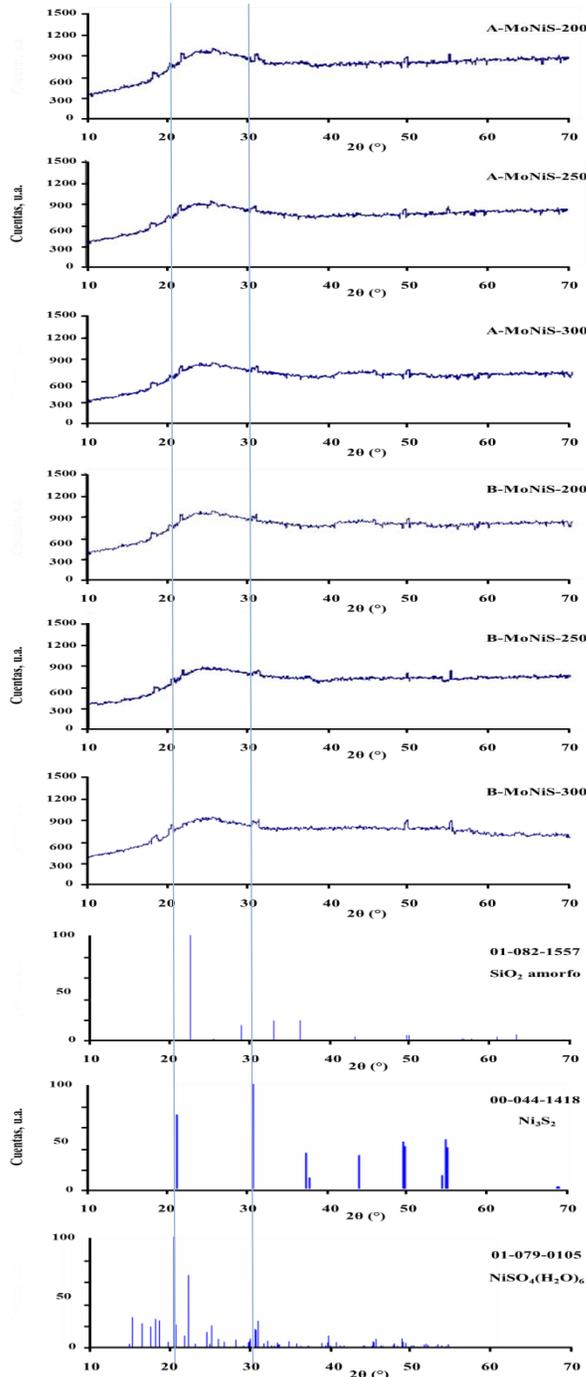


Fig. 4. Patrones de difracción a ángulos superiores de la serie de sólidos sintetizados a partir de ruta 1 (descomposición del $\text{Mo}(\text{CO})_6$) y ruta 2 (impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$). Además, de los que aparecen en la base de datos PDF2-2004 de la ICDD empleando el software X'Pert Highscore Plus 2.1.

En la figura 4 se observa que los picos de difracción de los sólidos heterogéneos sintetizados a baja temperatura (200 y 250 °C) A-MoNiS y B-MoNiS, presentan menor intensidad y son más anchos respecto a los sólidos preparados a la mayor temperatura (300 °C) A-MoNiS-300 y B-MoNiS-300;

este hecho depende de la cristalinidad y el tamaño de la partícula, como se demuestra en las tablas 3. Para ambas series de catalizadores (ruta 1 y 2) se observa una estructura cristalina muy pobre, atribuida a las condiciones de reducción y el agente reductor utilizado en el método de activación (Huirache y col., 2006).

Finalmente, se calculó el tamaño promedio del dominio cristalino (β) en todos los sólidos, empleando la ecuación de Scherrer (Ec. 02) (Langford y col., 1978).

$$\beta(\text{nm}) = \frac{Kw * \lambda}{FWHM * \cos\theta} \quad \text{Ec. (02)}$$

Kw = constante de Scherrer (0,9),

λ = longitud de onda (1,5406 Å)

$FWHM$ = ancho a la altura media del pico de difracción

θ = posición del pico de difracción/2

A partir de esta Ec. 02 se observa una relación entre el ancho y la intensidad del pico, con el tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado ($FWHM$) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio cristalino (β). Este cálculo se llevó a cabo seleccionando el pico de mayor intensidad de las fases presentes en los DRX de los catalizadores sintetizados (ver figura 4 y tabla 3).

Tabla 3. Tamaño promedio del dominio cristalino de las fases presentes para los sólidos estudiados.

Sólido	Pico (2 θ /°)	Ancho de media altura (rad)	Tamaño promedio (nm)
Fase: $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$			
A-MoNiS-200	20.36	0.0122	0.68
A-MoNiS-250	20.36	0.0101	0.83
A-MoNiS-300	20.35	0.0091	1.07
B-MoNiS-200	20.36	0.0124	0.67
B-MoNiS-250	20.36	0.0108	0.77
B-MoNiS-300	20.36	0.0038	2.18
Fase: Ni_3S_2			
A-MoNiS-200	31.16	0.0080	16.71
A-MoNiS-250	31.10	0.0059	15.10
A-MoNiS-300	31.14	0.0108	15.29
B-MoNiS-200	31.16	0.0105	12.81
B-MoNiS-250	31.14	0.0080	16.62
B-MoNiS-300	31.12	0.0070	19.00

En la tabla 3 se observa que el tamaño promedio de los dominios cristalinos en el pico a 20.3° (2 θ) de la fase Ni_3S_2 son más pequeños que los calculados para el pico a 31.1° (2 θ) de la fase $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$. En ambas fases se observa que a mayor contenido de níquel, mayor será el tamaño del dominio cristalino.

3.2 Fisisorción de Nitrógeno (a 77 K)

La figura 5 muestra las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, para los sólidos sintetizados (MCM-48, ruta 1 (descomposición del $\text{Mo}(\text{CO}_6)$) y ruta 2 (impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$).

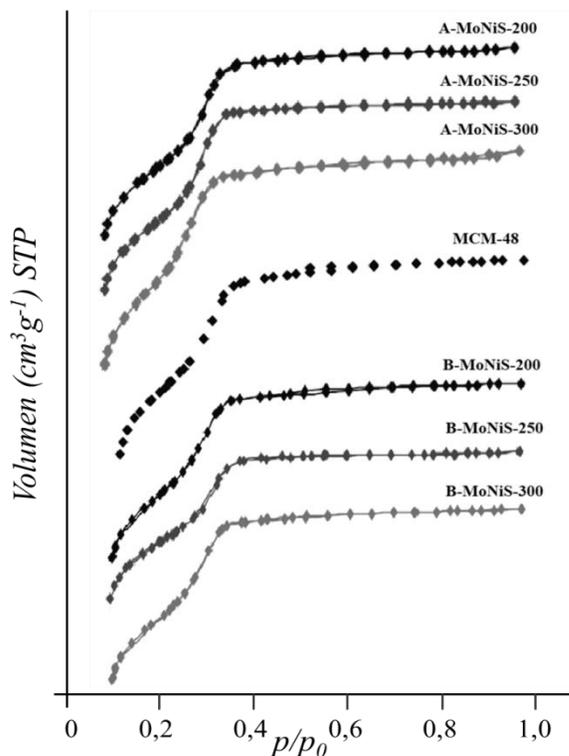


Fig. 5. Isotermas de adsorción del soporte MCM-48 y la serie de sólidos sintetizados a partir de la ruta 1 (descomposición del $\text{Mo}(\text{CO}_6)$) y la ruta 2 (impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$).

Estos sólidos presentan isotermas de adsorción reversible tipo IV (Brunauer y col., 1940), característico de materiales mesoporosos (Vradman y col., 2003, Gutiérrez y col., 2006). Su forma es inclinada en el rango de presiones relativas (p/p_0) entre 0.2 y 0.3 debido a la condensación capilar del N_2 en el interior de los mesoporos del material (Zhao y col., 1998). No se observa la aparición de histéresis debido en parte a que estos materiales presentan poros abiertos en forma cilíndrica. Los valores texturales encontrados a partir de esta técnica de caracterización, es decir, área específica, volumen y diámetro de poro, se muestran en la figura 6 y en la tabla 4.

Los sólidos estudiados muestran una disminución del área superficial a medida que se aumenta la temperatura de impregnación, a medida que se adiciona la fase metálica (fase activa) a lo largo de toda la superficie del material mesoporoso. Esta disminución del área específica puede deberse a una oclusión parcial y/o total de los poros del sólido por parte del metal (Mo y/o Ni), hecho evidenciado en una menor condensación capilar en las isotermas medidas para

estos catalizadores, ver figura 5; también contribuye a la disminución del área específica el colapso parcial de la estructura porosa.

Tabla 4. Medidas texturales de los materiales sintetizados, con MCM48 como soporte.

Sólido	Área específica* (m²/g)	Volumen poro** (cm³/g)	Diámetro poro** (nm)	Espesor película (m)
MCM-48	1067	0.78	2.96	0
A-MoNiS-200	616	0.42	1.94	1.00
A-MoNiS-250	601	0.39	1.77	1.15
A-MoNiS-300	560	0.41	1.59	1.33
B-MoNiS-200	612	0.38	1.63	1.30
B-MoNiS-250	597	0.40	1.60	1.23
B-MoNiS-300	568	0.40	1.54	1.29

* modelo B.E.T.

** modelo B.J.H.

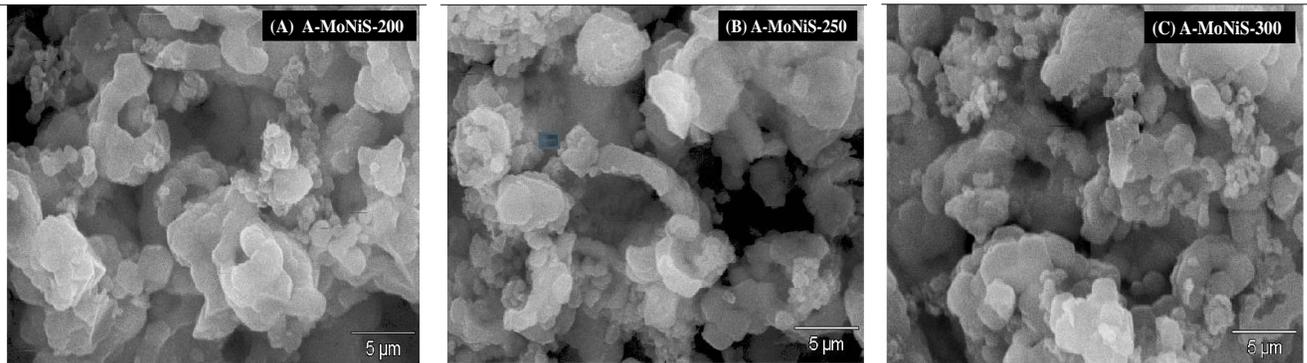
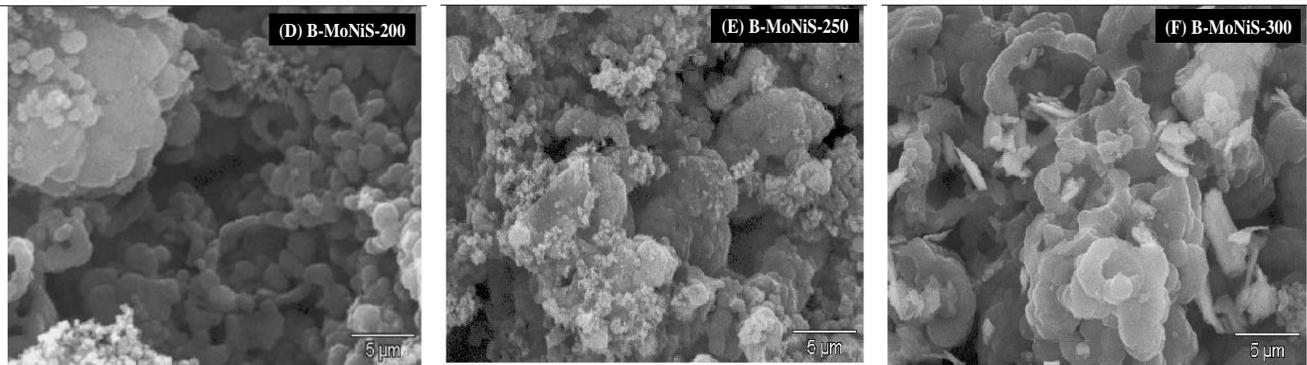
Las isotermas adsorción/desorción de los sólidos soportados no varían demasiado, indicando que la estructura del soporte permanece sin cambios significativos, a pesar del proceso de impregnación de la fase metálica, mostrando una buena estabilidad térmica.

Al comparar los métodos de síntesis (ruta 1 y ruta 2) ambas series presentan valores muy similares para el área superficial, característico de catalizadores de sulfuro de molibdeno y, sintetizados en condiciones hidrotérmicas (Alonso y col., 2005). En este tipo de procesos el vapor de agua aplica una presión opuesta a la salida de los gases producidos durante la descomposición de los precursores catalíticos, ocasionando la dispersión de la fase activa y/o metálica sobre la estructura porosa con una gran área superficial expuesta, lo que genera un aumento en la actividad catalítica como consecuencia de un mayor número de sitios activos expuestos por gramo de área superficial específica.

3.3 Microscopia Electrónica de barrido, MEB

La figura 6 muestra las microscopias electrónicas de barrido diferencial, para los sólidos sintetizados (MCM-48, ruta 1 (descomposición del $\text{Mo}(\text{CO}_6)$) y ruta 2 (impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$).

La figura 6.a muestra la microscopia del soporte MCM-48 (sin fases activas) donde se observa una morfología mayoritariamente esférica, con tamaños de partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$; es evidente también la presencia de partículas de forma hexagonal y hasta irregulares (en menor proporción).

1.- Micrografías de los sólidos de la ruta de síntesis N° 01. Descomposición del $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 2.- Micrografías de los sólidos de la ruta de síntesis N° 02. Impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 

3.- Soporte utilizado para la obtención de los catalizadores mesoporosos (MCM-48)

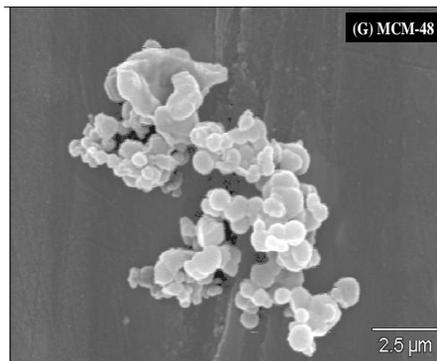


Fig. 6. Microscopías electrónicas de barrido diferencial, para los sólidos sintetizados (soporte de MCM-48, ruta 1 (descomposición del $\text{Mo}(\text{CO})_6$) y ruta 2 (impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$).

Si se comparan las micrografías MEB de los sólidos sintetizados (ver figuras 6.b-6.f) con la imagen MEB del soporte MCM-48 (ver figura 6.g), es posible determinar que las morfologías son muy parecidas, es decir, no varía demasiado con el aumento de la temperatura de impregnación de la fase activa, indicando además, que dicha fase metálica está dispersa en el interior del soporte mesoporoso.

El tamaño promedio de las partículas para estos sólidos a partir de las MEB al igual que la relación entre ellas, se muestran en la tabla 5. Este promedio del tamaño de partícula para todos los sólidos sintetizados varía entre 0.62 y 0.65 μm y su desviación estándar entre 0.11 y 0.15 μm .

Tabla 5. Medidas del tamaño de partícula a partir de las MEB de los materiales sintetizados y el soporte MCM-48.

Sólido	Tamaño partícula (μm)	N° partículas medidas	Desviación estándar (S)
MCM-48	0.53	10	0.16
A-MoNiS-200	0.62	10	0.13
A-MoNiS-250	0.63	10	0.12
A-MoNiS-300	0.65	10	0.15
B-MoNiS-200	0.61	10	0.15
B-MoNiS-250	0.63	10	0.12
B-MoNiS-300	0.64	10	0.14

3.4 Análisis por energía dispersiva de rayos X, EDX

La tabla 6 muestra la composición elemental de los sólidos sintetizados a partir de la ruta 1 (descomposición del $\text{Mo}(\text{CO}_6)$) y ruta 2 (impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$). En este análisis se escogieron aleatoriamente tres regiones del sólido, con una magnificación de 150x tomados a las distintas muestras.

Se observa que los porcentajes en masa de los metales impregnados (Mo y Ni) sobre el soporte (MCM-48), tienen una precisión muy baja (valores muy dispersos entre sí) entre ellas mismas y respecto de los valores teóricos (15 % de Mo y 10 % Ni). Los sólidos A-MoNiS-250 y B-MoNiS-250 presentan relaciones molares S/Mo y S/Ni cercanas a 2 (valor teórico establecido), lo que indica que en estos sólidos pueden estar presente otras fases (en menor proporción) como MoS_2 y/o NiS_2 , además de que la relación metálica muestra un valor cercano a la unidad (Mo/Ni = 1).

En los sólidos sintetizados a 200 °C (A-MoNiS-200 y

B-MoNiS-200) las especies de sulfuro de níquel pueden estar presente en la forma Ni_3S_2 y $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ y, al aumentar la temperatura de impregnación hasta los 250 °C (A-MoNiS-250 y B-MoNiS-250) sufren un cambio de fase como resultado de una redistribución del metal Ni, hasta la formación de NiS_2 , debido al cambio en la temperatura o efectos debido a la actividad catalítica. Igualmente, los resultados observados para aquellos sólidos impregnados a 300 °C puede deberse a una formación de aglomerados de la fase metálica (A-MoNiS-300) o una redispersión del níquel como ocurrió a 250 °C (B-MoNiS-300).

Estos resultados muestran la relación atómica es dependiente de la temperatura de impregnación de la fase metálica en el soporte, debido a un rearrreglo estructural de las especies presentes en los sólidos mesoporosos como resultado de la descomposición de los precursores de la fase activa durante la síntesis del catalizador.

Tabla 6. Medidas del Análisis elemental de los materiales sintetizados.

Elemento	A-MoNiS-200	A-MoNiS-250	A-MoNiS-300	B-MoNiS-200	B-MoNiS-250	B-MoNiS-300
% O, molar	0.17	0.20	0.23	0.17	0.19	0.21
% Si, molar	3.51	2.58	2.53	3.07	2.62	3.44
% S, molar	0.04	0.19	0.11	0.03	0.18	0.14
% Mo, molar	0.06	0.09	0.04	0.05	0.08	0.05
% Ni, molar	0.05	0.10	0.03	0.07	0.09	0.06
Masa, % Mo (p/p)	12.52	17.65	9.37	12.53	16.31	9.78
Masa, % Ni (p/p)	7.43	11.80	6.84	5.64	10.92	5.29
Relación S/Mo	0.65	1.98	2.67	0.59	2.16	2.89
Relación S/Ni	0.67	1.81	3.66	0.41	1.97	2.33
Relación Mo/Ni	1.03	0.92	1.37	0.69	0.91	0.80

Relación teórica S/Metal = Mo (2) y Ni (2)

Relación teórica Mo/Ni = 1

Masa % Metal = Mo (15 %) y Ni (10 %) en p/p

Además, tanto el molibdeno (Mo) como el níquel (Ni) pudieran estar formando otras fases distintas a las esperadas, debido posiblemente a que sus dominios cristalinos son de un tamaño nanométrico y se encuentran por debajo del límite de detección del equipo de difracción en polvo (por ejemplo) o simplemente impregnarse sobre el soporte de manera muy dispersa y constituir material amorfo; esto explicaría la señal de la línea base observada en los DRX (banda ancha característico de sólidos amorfos) de los sólidos sintetizados (Huang y col., 2009).

3.5 Test Catalítico

3.5.1 Test Catalítico 1. Hidrodesulfuración de DBT

3.5.1.1 Pre-tratamiento y condiciones catalíticas

La transformación catalítica del dibenzotiofeno (DBT) se realizó a una temperatura de 350 °C, con un tiempo de

contacto de 2.8 ghmol⁻¹ en un tiempo total de reacción de 90 minutos. Todos los sólidos de este estudio fueron pre-tratados durante 1 hora en un flujo constante de nitrógeno de 30 mL/min a la temperatura de reacción (350 °C).

La serie de la ruta 2 (B-MoNiS) de síntesis, fue sometida a un tratamiento adicional con un flujo constante de H_2S de 30 mL/min por 1 hora para su activación, es decir, la formación de sulfuro de molibdeno y/o níquel. La masa utilizada por los catalizadores fue de 200 mg.

3.5.1.2 Efecto del tiempo sobre la conversión catalítica

La conversión por hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) en función del tiempo de reacción para los sólidos sintetizados a partir de la ruta 1 (descomposición del $\text{Mo}(\text{CO}_6)$) y la ruta 2 (impregnación con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) se muestra en la figura 7 y tabla 7.

En esta figura 7 se observa que los catalizadores impregnados a 250 °C (A-MoNiS-250 y B-MoNiS-250) en ambas rutas presentan las mayores conversiones en

comparación con el resto de los sólidos sintetizados (a 200 y 300 °C); la evidencia indica que este comportamiento catalítico está relacionado con el grado de sulfuración del catalizador (S/Mo y/o S/Ni) antes estudiado por EDX y, las

cuales son cercanas al valor teórico de 2 (el resto de los sólidos tienen relaciones cercanas a 1 y 3), lo que implica la formación de otras fases cristalinas distintas a la esperada MoS_2 o NiS_2 y/o a sólidos amorfos.

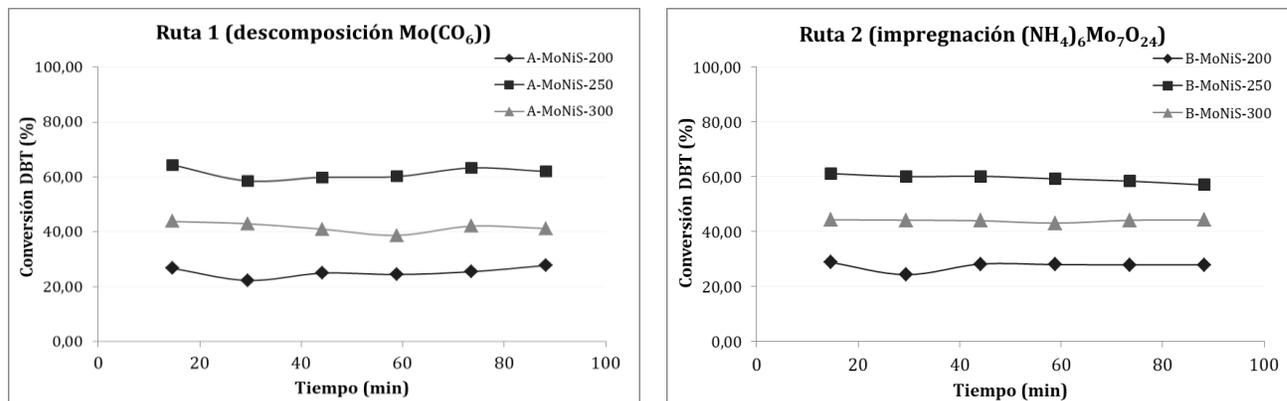


Fig. 7. Reacciones de HDS de dibenzotiofeno DBT para los sólidos sintetizados a 200, 250 y 300 °C (ruta 1 (descomposición $\text{Mo}(\text{CO})_6$) y ruta 2 (impregnación $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)).

Tabla 7. Conversión (%) de HDS de DBT para los sólidos sintetizados (A-MoNiS y B-MoNiS) a diferentes temperaturas de impregnación (200, 250 y 300 °C).

Ruta de síntesis	Tiempo (min)	Conversión de DBT (%)		
		A-MoNiS-200	A-MoNiS-250	A-MoNiS-300
Ruta 1 (Descomposición $\text{Mo}(\text{CO})_6$)	14,7	26,67	64,35	43,78
	29,4	22,33	58,56	42,96
	44,1	24,96	59,88	40,99
	58,8	24,47	60,14	38,73
	73,5	25,46	63,29	42,10
	88,2	27,79	61,97	41,22
	X =	25,28	61,37	41,63
Ruta 2 (Impregnación $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)	14,7	28,79	61,19	44,34
	29,4	24,33	60,08	44,21
	44,1	28,21	60,21	43,99
	58,8	28,00	59,26	43,12
	73,5	27,89	58,44	44,16
	88,2	27,89	57,03	44,28
	X =	27,52	59,37	44,02

La actividad mostrada por los catalizadores impregnados a 250 °C para ambas rutas de síntesis (A-MoNiS y B-MoNiS) es debido a que ambos sólidos presentan relaciones estequiométricas cercanas a los valores teóricos esperados, MoNiS_2 o la mezcla MoS_2 y NiS_2 . La hidrodesulfuración requiere de vacantes aniónicas en la superficie de las partículas sulfuradas, las cuales dependen de la temperatura de impregnación después que los átomos de S interaccionan con el H_2 , es decir, se debe alcanzar la temperatura óptima para la aparición de estas vacantes que son fundamentales en los sitios activos del catalizador. En los catalizadores a menor temperatura de impregnación, 200 °C (A-MoNiS-200 y B-MoNiS-200), el análisis elemental EDX mostró la presencia de la fase Ni_3S_2 y/o $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, indicando una baja sulfuración, por tanto, es probable que no se hayan formado

la cantidad de sitios activos que permitan la eliminación del azufre (S) en la molécula de dibenzotiofeno DBT.

Para los sólidos sintetizados a la mayor temperatura de impregnación 300 °C (A-MoNiS-300 y B-MoNiS-300), los resultados mostrados por EDX sugieren la formación de aglomerados de níquel que pueden estar afectando la actividad del catalizador debido al bloqueo de los sitios metálicos por las fases que se forman con níquel, generando un posible efecto estérico, ocasionando una menor cantidad de sitios activos disponibles, y por tanto, menor conversión en la HDS del DBT.

Resulta evidente el incremento de la cantidad de azufre eliminado con el aumento de la temperatura hasta alcanzar un máximo a los 250 °C, siendo éste el valor óptimo en este trabajo; luego, se observa una disminución de la conversión,

producto de un aumento en el tamaño de los cristales (ver estudio de DRX), aunado a esto, las altas temperaturas limitan termodinámicamente la hidrodesulfuración HDS del dibenzotiofeno DBT (López y col., 2007).

Los valores de relación atómica para los catalizadores bimetalicos, para los que se obtuvo los mayores porcentajes de conversión fueron A-MoNiS-250 y B-MoNiS-250 con un promedio de 61,37 % y 59,37 respectivamente; valores de conversión superiores a los reportados en la literatura para este tipo de materiales mesoporosos (Klimova y col., 2003).

3.5.1.3 Análisis de la Estabilidad Catalítica

La figura 8 y tabla 8 muestran los resultados de la estabilidad catalítica de los sólidos sintetizados a partir de las diferentes metodologías (ruta 1 y ruta 2), con tiempos de reacción cercanos a los 90 minutos.

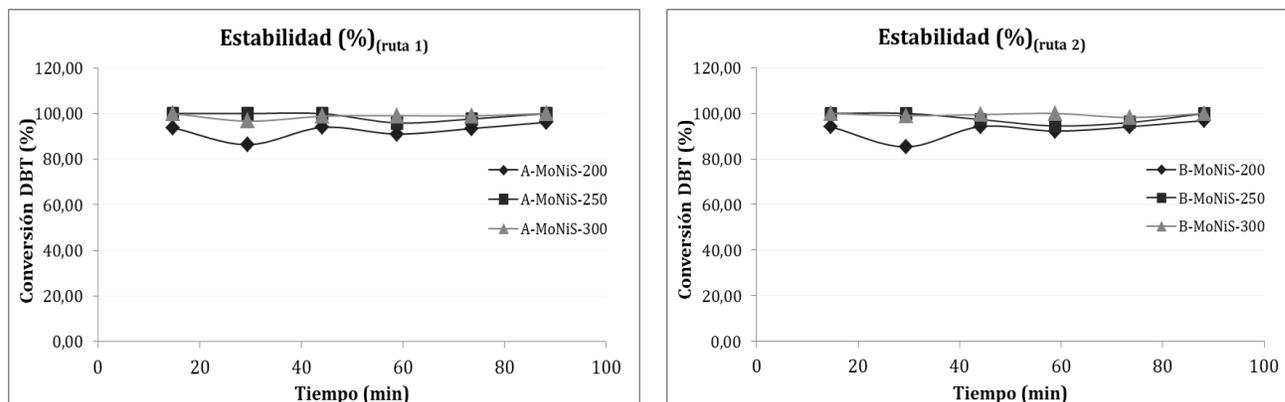


Fig. 8. Estabilidad (%) de los sólidos sintetizados a 200, 250 y 300 °C (ruta 1 (descomposición Mo(CO)₆) y ruta 2 (impregnación (NH₄)₆Mo₇O₂₄).

Tabla 8. Estabilidad (%) de los sólidos sintetizados (A-MoNiS y B-MoNiS) a diferentes temperaturas de impregnación (200, 250 y 300 °C).

Ruta de síntesis	Tiempo (min)	Estabilidad (%)		
		A-MoNiS-200	A-MoNiS-250	A-MoNiS-300
Ruta 1 (Descomposición Mo(CO) ₆)	14,7	93,76	100,00	99,99
	29,4	86,34	99,98	96,66
	44,1	93,92	99,96	98,81
	58,8	91,03	95,89	99,09
	73,5	93,44	97,63	98,98
	88,2	96,17	100,00	100,00
	X =		92,44	98,91
Ruta 2 (Impregnación (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄)	14,7	94,08	100,00	100,00
	29,4	85,34	100,00	99,00
	44,1	94,25	97,35	99,46
	58,8	92,22	94,51	100,00
	73,5	94,13	96,00	98,21
	88,2	96,91	99,98	100,00
	X =		92,82	97,97

También se muestra la estabilidad catalítica de los catalizadores con mayor actividad para la HDS, en un periodo de tiempo de 5 horas, calculados a partir de la siguiente ecuación (Ec. 03),

$$Estabilidad (\%) = \frac{Conversión_{(t_{máx.})} * 100 \%}{Conversión (\%)} \quad Ec. (03)$$

$t_{máx}$ = tiempo máximo de reacción

Estos resultados muestran que la estabilidad catalítica de los sólidos sintetizados se mantiene a lo largo del tiempo de reacción. Dicha estabilidad catalítica se atribuye principalmente a un factor: las características del soporte MCM-48 que permite operar en condiciones intermedias de temperatura y a su especial tamaño de poro, que en este trabajo estuvo entre 1.7 y 2.3 nm.

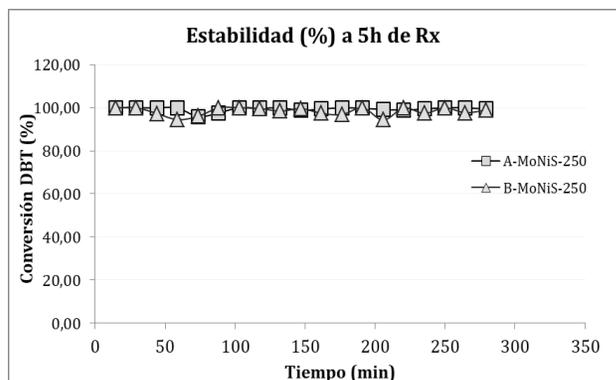


Fig. 8. Estabilidad (%) de los sólidos con mejor actividad para HDS de DBT (A-MoNiS-250 y B-MoNiS-250).

3.5.1.4 Análisis de la Selectividad Catalítica

El estudio de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con los catalizadores sintetizados dio origen al compuesto bifenilo (BF) como único producto de reacción, el cual es un producto de dicha reacción directa (Michaud y col., 1998, Bataille y col., 2000).

La selectividad cercana al 100 % para el bifenilo empleando los sólidos como catalizadores de esta reacción, es la esperada, ya que el mismo no se transforma en ciclohexilbenceno (CHB) (Knudsen y col., 1999) indicando que el realidad sólo va a ocurrir la HDS directa (DDS) del DBT.

Las reacciones de hidrogenación no sucedieron, debido a que el sistema de reacción mantiene la ruta de adsorción de DBT a partir del átomo de azufre (S), seguida de su pérdida vía hidrogenólisis de los enlaces σ (Song y col., 1999, Hernández y col., 2006, Yoosuk y col., 2008).

Conclusiones

Se logró la síntesis de catalizadores bimetalicos Mo-Ni soportados sobre MCM-48, preparados por impregnación de la fase metálica a partir de dos rutas, 1) descomposición de hexacarbonilo de molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) y 2) impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$).

La incorporación de la fases metálica sulfuro de molibdeno y/o de níquel en la estructura del soporte mesoporoso tipo MCM-48, influye en las características texturales de los sólidos sintetizados, sin que ocurra pérdida de la periodicidad o estructura de poro; esto demuestra que los materiales preparados a partir de sílica (tipo MCM-48) pueden ser usados como soporte efectivo para catalizadores de hidrodesulfuración.

El estudio por difracción de rayos X a ángulos convencionales y los valores elevados para las áreas superficiales en los sólidos sintetizados, indican que el MoS_2 se encuentra altamente disperso en su superficie. Además, existen evidencias de la presencia de cristales

Se evidencia la formación tamaños de dominios cristalinos (sulfuros de los metales) en el orden de los nanómetros entre 1 y 3 nm, en los canales del mesoporoso.

La actividad catalítica depende de la impregnación de la fase metálica sobre el soporte y la temperatura a la que se lleva a cabo, debido a que los parámetros estructurales, texturales e interacción con el soporte son consecuencia directa de las condiciones empleadas en las dos rutas de síntesis.

El catalizador más activo fue el A-MoNiS-250, demostrando que la ruta de síntesis más efectiva para la incorporación de molibdeno y níquel fue la descomposición del hexacarbonilo de molibdeno.

La estabilidad catalítica de los sólidos se mantiene constante a lo largo del tiempo de reacción, debido a las características del soporte MCM-48 que permite operar en condiciones intermedias de temperatura y a su especial tamaño de poro en nanómetros. Todos los sólidos sintetizados presentan alta selectividad (por encima del 98 %) hacia el compuesto bifenilo (BF), indicando que está ocurriendo solamente la hidrodesulfuración directa (DDS) de DBT.

Las pruebas catalíticas revelaron alta actividad de hidrodesulfuración de los sólidos MoNi/MCM-48, presentando conversiones ubicadas por encima de las registradas en la literatura para un catalizador de molibdeno soportado sobre materiales mesoporosos, optimizando así las condiciones para los catalizadores obtenidos mediante impregnación. La temperatura de sulfuración donde se obtiene mayor conversión para todos los catalizadores preparados fue a 250 °C, dicha temperatura corresponde a un valor óptimo.

Los valores de relación atómica para los catalizadores bimetalicos, para los que se obtuvo los mayores porcentajes de conversión fueron A-MoNiS-250 y B-MoNiS-250 con un promedio de 61,37 % y 59,37 respectivamente; valores de conversión superiores a los reportados en la literatura para este tipo de materiales mesoporosos.

Referencias

- Alonso G, Chianelli R, Fuentes S, 2005, Molybdenum sulfide/carbide catalysts, US Patent Application Publication US 2005, WO2005/023416A1.
- Araque E, 2008, Propiedades catalíticas de nanopartículas mono, bi y trimetalicas en reacciones de conversión de moléculas modelo tipo dibenzotiofenos en presencia de vapor de agua y monóxido de carbono, Trabajo Especial de Grado. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela.
- Bataille F, Lemberton J, Michaud P, Pérot G, Vrinat M, Lemaire M, Schulz E, Breyse M, Kasztelan S, 2000, Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. Journal of Catalysis, Vol. 191(2), 409-422. DOI: 10.1006/jcat.1999.2790

- Brunauer S, Deming U, Deming W, Teller E, 1940, On a theory of the Van der Waals adsorption of gases*. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 62(7), 1723-1732. DOI: 10.1021/ja01864a025
- Corma A, 1997, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, Vol. 97(6), 2373-2420.
- Dávila K, Dugarte M, Gutiérrez M, Muñoz C, 2012, Planta de Hidrodesulfuración para reducir la cantidad de compuestos azufrados presentes en crudo pesado. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes. Venezuela. 1-66.
- De La Cruz A, 2014, Estudio cinético de la Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores tipo CoMoS /KIT-6. Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental, Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C. Chihuahua, México. 1-94.
- Escobar J, Barrera M, Valente J, Solís-Casados D, Santes V, Terrazas J, Fouconnier B, 2019. Dibenzothiophene Hydrodesulfurization over P-CoMo on Sol-Gel Alumina Modified by La Addition. Effect of Rare-Earth Content. *Catalysts*, Vol. 9, 359-379.
- García E, Rodríguez P, Lobo A, Hoffman P, Uzcátegui A, Villarroel M, & Imbert F, 2010. Isomerización de m-xileno sobre MCM-48 impregnada con ácido tungstenofosfórico. *Avances en Química*, Vol. 5(2), 99-105.
- Gutiérrez O, Fuentes G, Salcedo C, Klimova T, 2006. SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today*, Vol. 116(4), 485-497. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.06.035
- Hernández L, Silva R, Melo B, Robles A, Vázquez R, Ancheyta J, Shing R, 2006. Estudio de catalizadores NiMo/Al₂O₃-MCM41 para reacciones de hidrodesulfuración. XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catalise.
- Huang Z, Bensch W, Kienle L, Fuentes S, Alonso G, Ornelas C, 2009. SBA-15 as support for Ni-MoS₂ HDS catalysts derived from sulfur-containing molybdenum and nickel complexes in the reaction of HDS of DBT: An all sulfide route. *Catalysis Letters*, Vol. 127(1-2), 132-142. DOI: 10.1007/s10562-008-9656-5
- Huirache R, Albiter M, Paraguay F, Lumbreras J, Ornelas C, Martínez R, Alonso G, 2006, Síntesis y caracterización de catalizadores No soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para la HDS de DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5(3), 285-292.
- Hussain M, Song S, Lee J, Ihm S, 2006, Characteristics of CoMo Catalysts Supported on Modified MCM-41 and MCM-48 Materials for Thiophene Hydrodesulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45(2), 536-543.
- Hussain M, Song S, Ihm S, 2013, Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 by the seed crystallization and its application as a catalyst support for hydrodesulfurization. *Fuel*, Vol. 106, 787-792.
- Imbert F, Contreras L, Rodríguez P, Villarroel M, Lugo C, Brito J, 2014, Catalizadores de Mo₂C and MoS₂ soportados en MCM-48 para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. *Avances en Química*, Vol. 9(2), 63-74.
- Infantes-Molina A, Romero-Pérez A, Finocchio E, Busca G, Jiménez-López A, Rodríguez-Castellón E, 2013, HDS and HDN on SBA-supported RuS₂ catalysts promoted by Pt and Ir. *Journal of Catalysis*, Vol. 305, 101-117.
- Klimova T, Calderón M, Ramírez J; 2003, Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 240(1-2), 29-40. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00417-9
- Knudsen K, Cooper B, Topsøe H, 1999, Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 189(2), 205-215. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00277-X
- López J, Bolívar C, Scott C, 2007. Hidrotratamiento (HDT) de gasóleo de vacío (VGO) utilizando catalizadores Ni-Mo, Co-Mo soportados, preparados mediante intercambio iónico y adsorción. Maestría en Ingeniería Química. Caracas, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.
- Nava H, Pedraza F, Alonso G, 2005. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-MoW) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters*, Vol. 99, 65-71.
- Oviedo E, 2018. Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento utilizando hidrotalcitas modificadas como soportes. Doctorado en Ingeniería, área: ambiente, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela. 1-138.
- Quintero M, Pérez M, Imbert F, Rodríguez P, Villarroel M, Lugo C, Brito J, 2016. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalysts by MoNi supported on MCM-41. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 37(3), 129-136.
- Quispe L, Castrejón M, 2018, Importancia de la regulación OMI sobre emisiones de SO_x en el transporte marítimo en el Perú para el año 2020. Tesis de Grado Profesional de Marina Mercante, Programa Académico de Marina mercante, Especialidad Puente, Escuela Nacional de Marina Mercante “Almirante Miguel Grau”. Perú. 1-199.
- Rondón J, 2011, Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48. Maestría en Química Aplicada, Mención Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela.
- Song C, Madhusudan K, 1999. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Applied Catalysis A: General* 176(1), 1-10. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00230-

0

Villarreal A, Gutiérrez-Alejandre J, Ramírez J, 2016, Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/SiO₂/Al₂O₃. Estudio por FTIR de la interacción ácido cítrico-soporte. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío, Vol. 29(1), 14-18.

Vradman L, Landau M, Herskowitz M, Ezersky V, Talianker M, Nikitenko S, Koltypin Y, Gedanken A, 2003, High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hidrodesulfurization and hydrogenation, Journal of Catalysis, Vol. 213(2), 163-175. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00012-X

Wu X, Mahalingam A, Wan Y, Alterman M, 2004, Fast microwave promoted palladium-catalyzed synthesis of phthalides from bromobenzyl alcohols utilizing DMF and Mo(CO)₆ as carbon monoxide sources Tetrahedron Letters, Vol. 45(24), 4635-4638.

Yoosuk B, Kim J, Song C, Ngamcharussrivichai C, Prasassarakich P, 2008, Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hidrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, Catalysis Today, Vol. 130(1), 14-23. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.07.003

Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G, Chmelka B, Stucky G, 1998, Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science, Vol. 279(5350), 548-552. DOI: 10.1126/science.279.5350.548

Recibido: 15 de enero de 2021

Aceptado: 25 de marzo de 2021

Rondón Contreras, Jairo: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela.

Lugo González, Claudio Antonio: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2017, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: claudiolugo2002@gmail.com

Meléndez Quintero, Hildemaro: Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de Los Andes. Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela. Correo electrónico: melendezhj@pdvsa.com

Pérez Dávila, Patricia: Doctora en Química de Medicamentos, 2017, Instituto de Investigaciones Científicas, Facultad de Farmacia y Bioanálisis,

Universidad de los Andes. Correo electrónico: perezdpatricia@gmail.com

Del Castillo, Héctor: Doctor en Química, Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: delcasti@ula.ve

Imbert, Fredy Emilio: Post-Doctorado en Química, 1993, Université de Poitiers, Francia. Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: freddy.imbert@gmail.com