

Efecto de la modificación del soporte con galio y la promoción con vanadio en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno utilizando catalizadores NiMoV-S/Al₂O₃-Ga₂O₃

Effect of gallium support modification and vanadium promotion on the dibenzothiophene hydrodesulfurization using NiMoV-S/Al₂O₃-Ga₂O₃ catalysts

Jonatan E. Romero Suarez¹, German A. Moreno Córdoba¹, Esneyder Puello-Polo^{2*}

1. Químico, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales

2. * PhD Químico, docente investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales.

esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

Cite this article as: J. Romero, G. Moreno, E. Puello-Polo “efecto de la modificación del soporte con galio y la promoción con vanadio en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno utilizando catalizadores NiMoV-S/Al₂O₃-Ga₂O₃”, Prospectiva, Vol. 22 N° 2 2024.

Recibido: 25/01/2024 / Aceptado: 16/05/2024

<http://doi.org/10.15665/rp.v22i2.3441>

RESUMEN

Se evaluó el efecto de modificación del soporte con galio y la promoción con vanadio en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno utilizando catalizadores NiMoV-S/Al₂O₃-Ga₂O₃. Los catalizadores se caracterizaron FRX, área específica BET, FT-IR, TPR y determinación de sitios ácidos. FRX mostró que la relación atómica Mo/Ni de 6.2 y 5.2 para el método 1 y 2, respectivamente. Las isoterms adsorción-desorción establecieron la formación de materiales mesoporosos con área específicas entre 124 y 272 m²/g. FTIR mostró para todos los catalizadores la presencia de estiramientos asignables a polioxomolibdatos y los soportes modificados con galio la asignación de Ga-O-Ga y Ga-O-Al, mientras que la alúmina sin modificar presentó sus señales características Al-O (AlO₄ y AlO₆) y O=Al-OH. TPR indicó mayor interacción metal-soporte para NiMoV-S/Al y NiMoV-S/Al-Ga-M2 relacionadas al método de modificación y la presencia de V. Los catalizadores y soporte, presentaron acidez débil y muy débil, respectivamente. El catalizador obtenido por el método 1 fue más activo para la eliminación de DBT: NiMoV-S/Al-Ga-M2 < NiMo/Al < NiMoV-S/Al-Ga-M1 con constantes de velocidad de pseudoprimer orden globales (k) de 1.86, 2.48 y 8.50 L/(h·mol·m²), respectivamente.

Palabras claves: hidrosulfuración, galio, vanadio, método síntesis heteropolimolibdatos tipo Anderson.

ABSTRACT

The effect of support modification with nickel and promotion with copper on the competitive reaction of DBT hydrodesulfurization and carbazole hydrodesnitrogenation using NiMoV-S/Al₂O₃-Ga₂O₃ catalysts was evaluated. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (FRX), specific surface area (BET), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), temperature-programmed reduction (TPR), and determination of acidic sites. FRX showed that the Mo/Ni atomic ratio was 6.2 and 5.2 for methods 1 and 2, respectively. Adsorption-desorption isotherms confirmed the formation of mesoporous materials with specific areas ranging from 124 to 272 m²/g. FTIR revealed the presence of stretches attributable to polyoxomolybdates for all catalysts and the modification of supports with gallium showed Ga-O-Ga and Ga-O-Al assignments, while unmodified alumina exhibited characteristic signals of Al-O (AlO₄ and AlO₆) and O=Al-OH. TPR indicated increased metal-support interaction for NiMoV-S/Al and NiMoV-S/Al-Ga-M2 related to the modification method and the presence of V. Both catalysts and support exhibited weak and very weak acidity, respectively. The catalyst obtained through method 1 was more active for DBT removal: NiMoV-S/Al-Ga-M2 < NiMo/Al < NiMoV-S/Al-Ga-M1 with global pseudo-first-order rate constants (k) of 1.86, 2.48, and 8.50 L/(h·mol·m²), respectively.

Keywords: hydrodesulfurization, Gallium, Vanadium, Anderson-type heteropolymolybdate synthesis method.

1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son la principal fuente de energía, supliendo el 88%, de la demanda energética mundial [1]. Situación que ha llevado a la explotación de las reservas de petróleo pesado, el cual posee altas concentraciones de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno que durante su combustión logran liberar óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), compuestos orgánicos (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV) y material particulado (PM), agentes que causan un deterioro medioambiental [2]. La quema de combustibles fósiles ha llevado a la imposición de normas ambientales al contenido de azufre en los combustibles, las cuales son más drásticas en el diésel y gasolina [3]. En Colombia, según lo establecido en la Resolución 40103 de 2021, emitida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible en colaboración con el Ministerio de Minas y Energía, se determinó que el límite máximo permitido de contenido de azufre en los combustibles será de 10 ppm desde el año 2021 hasta el 2030 [3]. Para lograr esto, la industria petrolera hace uso de la hidrodesulfuración (HDS), el cual es un proceso que hace reaccionar una fracción de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador a condiciones severas de presión y temperatura, donde se logra la eliminación de azufre del crudo y sus fracciones, sin modificar las propiedades físicoquímicas de éste [4]. El proceso de HDS utiliza catalizadores a base de Ni(Co)Mo(W)-S/Al₂O₃, pero estos no eliminan completamente moléculas azufradas complejas [5]. Por lo tanto, la modificación del catalizador se presenta como la opción económica y tecnológica más aceptable para tratar de disminuir el contenido de azufre en gasolina y diésel [6]. De aquí que, la utilización de galio le añadirá acidez al soporte, lo que mejora el mecanismo de hidrogenación (HYD), mientras que en la reacción de HDS se inhibe la formación de especies no activas como (Co)Mo(W)AlO₄, que disminuyen la cantidad de sitios activos [7]. Mientras que, el vanadio agregado en pequeñas cantidades al catalizador mejora las propiedades hidrogenantes y sirve como promotor estructural [7]. En ese sentido, Y. Chul Park, y col. encontraron que cuando se le agrega galio al catalizador de NiMo/Al₂O₃ este se vuelve más activo en la reacción de HDN, provocando un efecto sinérgico entre el galio y el catalizador, a una conversión óptima cuando el contenido de galio es del 3%, en peso [8]. Díaz de León, J. y col. Estudiaron que la presencia de galio como aditivo en los catalizadores NiW/- γ -Al₂O₃ induce un aumento de la actividad en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT [9]. Además, estos autores han demostrado que el galio posee un alto potencial como soporte para los agentes catalíticos en los procesos de reducción de azufre debido a su contribución química relacionada con la acidez/basicidad del galio a los soportes y al sistema en general [10]. Wenwu Zhou, y col. Confirmaron que al agregar galio este puede actuar como agente activo en la hidrogenación y deshidrogenación de los sitios activos debido al efecto del par inerte mejorando la selectividad en la HDS para el DBT con un efecto sinérgico de acidez mejorada [11]. Por otro lado, Maity, S. K. y col. se dieron cuenta que la actividad de HDS disminuyó al aumentar la carga de vanadio [12]. Lorena P. y col. demostraron que la presencia de vanadio y galio en los procesos de hidrotratamiento optimizan la HDS específicamente con especies de V+5 ayudado por la presencia de galio en posiciones tetraédricas mejorando la dispersión de dichas especies [13]. Chih-Ming Wang y col. descubrieron que la selectividad en la vía de hidrogenación en la HDS de DBT y 4,6 DMDBT aumento debido a la incorporación del vanadio en el soporte de catalizador, por medio del incremento de los sitios ácidos proporcionados por el vanadio [14]. Así mismo, Paulino Betancur y col. en sus resultados indicaron que la presencia de vanadio en el sulfuro de molibdeno promueve la actividad de hidrotratamiento dando así que el contenido óptimo de vanadio es 1% [15]. Y. Escalante y col. en su trabajo reportaron que los catalizadores de vanadio exhibieron mayor formación de productos hidrogenados por lo tanto consideraron que los catalizadores de sulfuro de vanadio promueven rendimientos óptimos en la HDS, por su alta dispersión y propiedades hidrogenantes [16]. Sin embargo, surge una pregunta muy esencial para obtener catalizadores más eficientes y estables para la desulfuración fraccionada de petróleo: ¿Cómo influye la modificación del soporte con galio y la promoción con vanadio sobre la actividad y selectividad catalítica de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno utilizando catalizadores de NiMoV-S/Al₂O₃-Ga₂O₃? Por tal motivo, con el fin de aportar a soluciones a los problemas antes mencionados, en esta investigación se modificó el soporte convencional de HDS con galio y se incorporó vanadio como segundo promotor con el fin de mejorar las propiedades catalíticas de NiMo/Al₂O₃ sobre la HDS del dibenzotiofeno.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES Y PRECURSORES CATALÍTICOS

2.1.1 Preparación de γ -Al₂O₃ mesoporosa y modificada con Ga (Al-Ga).

2.1.1.1 Método 1: síntesis One Pot (Al-Ga-M1).

Para la obtención de 5 g de Al-Ga (3% p/p Ga₂O₃), se utilizó el método sol-gel de Haneda modificado [7, 17]. Se mezcló a una relación molar 0.08:2.5:0.0016 alcohol isopropílico (Sigma-Aldrich, 99.7%), con isopropóxido de aluminio (Sigma-Aldrich, 98%) y acetilacetonato de galio (Sigma-Aldrich, 99.9%), entre 75-77 °C por 4 horas bajo agitación constante. Inmediatamente, esta solución se mezcló con otra que contenía agua desionizada, hidróxido de tetrametil amonio (Sigma-Aldrich, 25%) y bromuro de hexadeciltrimetil amonio (Sigma-Aldrich, 97%) en relación molar 3.9. La solución resultante se le ajustó el pH entre 8-9 y se agitó a 500 rpm durante 2 horas, dando lugar a la formación de un gel que se dejó en añejamiento durante 48 h. Posteriormente, se filtró y se secó a 110°C por 12h y el sólido que se obtuvo se calcinó a 550°C por 6h [17].

2.1.1.2 Método 2: síntesis por impregnación (Al-Ga-M2).

Se llevó a cabo la síntesis de la alúmina de alta área específica utilizando el método que se aplicó en la sección anterior sin adicionar acetilacetonato de galio. Una vez se obtuvo la alúmina, se impregnó 5 g de ésta con una solución de acetilacetonato de galio 0.16 M (3% p/p Ga₂O₃), a exceso de volumen de poro bajo agitación constante y 50°C hasta eliminación del solvente por evaporación. Luego, el sólido que se obtuvo se secó a 110°C por 12h, y seguidamente se calcinó a 610°C por 6h [17].

2.1.2 Síntesis de sal de amonio tipo Anderson de NiMo: NiMo₆

Se prepararon 1 g de sal de amonio tipo Anderson de NiMo, se obtuvo por coprecipitación acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O (Merck, 99%), y nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂•6H₂O (Merck, 98%), en proporciones estequiométricas 1:6 de Ni y Mo. El producto obtenido se filtró y lavó con agua destilada, y finalmente se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h para luego ser secado a 105°C por 12h [18].

2.1.3 Síntesis de Síntesis de precursores catalíticos (NiMoV-S/Al-Ga).

Se tomaron 3 g de Al-Ga-M1 o Al-Ga-M2 y se mezclaron mecánicamente con una cantidad apropiada de metavanadato de amonio (Sigma-Aldrich, 98%; 5% p/p V₂O₅). Seguidamente, se humectó con acetona (Sigma-Aldrich, 99.9%), hasta que se homogenizó la mezcla y luego se calcinó a 500°C por 4h. Posteriormente, γ -Al₂O₃, V/Al-Ga-M1 y V/Al-Ga-M2 se impregnaron con una solución acuosa de NiMo₆ (20% p/p Mo), a exceso de volumen de poro a 50°C y agitación constante hasta que se eliminó del solvente por evaporación. Por último, el sólido que se obtuvo se secó a 105 °C por 12h [7, 18].

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES A BASE DE NiMoV-S/Al-Ga

Se realizaron diferentes técnicas de caracterización con el fin de determinar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados:

2.2.1. Análisis elemental por Fluorescencia de rayos X (FRX)

Las muestras para analizar, sin dilución sobre base de cera espectrométrica de la marca Merck, fueron llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por minuto. De este modo, se obtuvieron cuatro pastillas prensadas de 36 mm de diámetro. El análisis se realizó con el software SemiQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 200ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos.

2.2.2. Área específica B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller)

El estudio de área específica (SBET) se realizó en un equipo (Micromeritics 3FLEX TM) mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las mediciones de fisorción de nitrógeno a 77 K. El área específica externa fue evaluada por el método t-plot. El área específica microporosa (Smicro) fue calcula-

da por S micro = S BET – Sext. Antes de las medidas, las muestras fueron desgasificadas en 573K por 16h en vacío de 10-6 mmHg y se realizó en un intervalo de presión relativa (P/P0) desde 0.0025 hasta 0.95.

2.2.3. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La determinación de las vibraciones y estiramientos se utilizaron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier (Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1), empleando un rango de barrido entre 400 y 4000 cm⁻¹ utilizando pastillas de KBr.

2.2.4. Acidez superficial por titulación potenciométrica con n-Butilamina.

Para determinar la cantidad de sitios ácidos y fuerza ácida de los catalizadores y soportes, se utilizó un pH-metro (LAQUA-HORIBA scientific) y un electrodo (pH/ION/COND-METER- F-74 BW), (Water quality meter) además se agregó 200 µL de una solución de n-butilamina (0,1 N) y 0,10 g de sólido en 50 mL de acetonitrilo puro. Posteriormente, se mantuvo en agitación por 3 horas, finalmente se realizó las respectivas valoraciones potenciométricas.

2.2.5 Reducción Térmica Programada (TPR)

Antes de los experimentos de TPR, las muestras se pretrataron in situ a 500 ° C durante 2 h bajo flujo de aire y se enfriaron en una corriente de Ar. La etapa de reducción se realizó bajo una corriente de una mezcla de Ar/H₂ (90/10 mol/mol y 50 mL/min), con una velocidad de calentamiento.

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO (DBT).

0.25 g de precursor catalítico, se activó por sulfuración haciéndole pasar CS₂ (2%vol.)/n-heptano a un flujo de 0,33 mL/min e hidrogeno a 70 mL/min, durante 2h en un reactor de flujo continuo de lecho fijo a 350°C y presión atmosférica [7, 18]. El procedimiento que se utilizó para la evaluación catalítica de hidrosulfuración de dibenzotiofeno fue el siguiente: Se colocaron 80 mL de la mezcla reactiva previamente preparada al reactor de DBT (500 ppm de S), en n-dodecano. Luego, se purgó el reactor con N₂ y fue presurizado con H₂, hasta alcanzar 400 psi. Seguidamente, se inició la agitación del reactor y el ciclo de calentamiento hasta alcanzar 320°C y 1200 psi. La reacción se llevó a cabo por 6 horas tomando muestras a 0, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minuto [18]. Por último, se analizaron las muestras en un cromatógrafo de gases, marca (SHIMADZU GC-2014), equipado con una columna (BP5 5%, Phenyl/95%, Dimethyl Polysiloxane, non polar, Length: 30m-ID: 0.25mm-Film: 0.25um), y un detector de ionización de flama (FID). Utilizando estándares de dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 99.9%), Ciclohexilbenceno (Sigma-Aldrich, 99%), bifenilo (Sigma-Aldrich, 97%), biciclohexil (Sigma-Aldrich, 97%) e 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (CG/MS).

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Análisis elemental de los catalizadores NiMoV/Al-Ga.

La Tabla 1 muestra el análisis elemental de los de los catalizadores NiMoV-S/Al-Ga. En esta tabla se relacionan los datos obtenidos experimentalmente por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), los cuales evidencian la existencia de los metales y óxidos presentes en la formulación propuesta del catalizador (Mo, Ni, V₂O₅ y Ga₂O₃), confirmando las relaciones de Mo/Ni y (V+Ni)/(V+Ni+Mo) las cuales son 6 y 0.35. Sin embargo, las diferencias entre los porcentajes nominales y experimentales podrían estar relacionados con el manejo experimental durante la síntesis del material.

Tabla 1. Composición metálica y relación experimental de los soportes y catalizadores
Table 1. Metallic composition and experimental ratio of supports and catalysts.

Material	Composición (%p/p)				$\frac{V + Ni}{V + Mo + Ni}$	$\frac{Mo}{Ni}$
	Mo	Ni	V ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃		
Al-Ga-M1				4.00		
Al-Ga-M2				4.97		
NiMo-S/Al	25.02	2.38				6.5
NiMoV-S/Al-Ga-M1	26.19	2.60	7.22	2.87	0.31	6.2
NiMoV-S/Al-Ga-M2	22.68	2.70	7.03	3.27	0.34	5.2

3.2 Propiedades Texturales de los catalizadores y soportes.

Las áreas específicas, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores fueron determinadas por el método Brunauer-Emmet Teller (BET) y el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente [19, 20]. El análisis por sorptometría de N₂ demostró que los materiales son mesoporosos y poros de forma de cuello de botella [21, 22]. La Tabla 2 resume las características texturales de los soportes y catalizadores, de aquí que, el área específica y el volumen de poros, se incrementa en el orden ascendente: NiMoV-S/Al-Ga-M2 < NiMoV-S/Al-Ga-M1 < Al-Ga-M2 < Al₂O₃ < Al-Ga-M1. Estos resultados demuestran la influencia del método de modificación de la alúmina con galio sobre la forma, volumen y diámetro de poros y, área específica [23].

Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores.

Table 2. Textural properties of supports and catalysts.

Material	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poros (nm)
Al ₂ O ₃	265	0.566	7.68
Al-Ga-M1	272	0.553	7.07
Al-Ga-M2	232	0.410	6.29
NiMoV-S/Al-Ga-M1	188	0.287	6.13
NiMoV-S/Al-Ga-M2	124	0.212	6.18

3.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para los soportes modificados con galio, el alargamiento que puede asignarse a Ga-O-Ga y Ga-O-Al se puede mostrar en 850 y 765 cm⁻¹ [24], mientras que la alúmina sin modificar presenta sus señales características, como Al-O (AlO₄ y AlO₆) y O=Al-OH alrededor de 1000, 680 y 1385 cm⁻¹ [25]. Las figuras 1 y 2 muestran los resultados del análisis de los soporte y precursor por espectroscopía infrarroja en el rango de 4000-400 cm⁻¹. Independientemente del método de síntesis, para modificar la alúmina con galio, los espectros muestran bandas de vibración entre 3600-2800, 1700-1400, 1000-850, 750-550 y < 450 cm⁻¹ [17], asignables a estiramiento O-H y N-H, flexión O-H y N-H, estiramiento terminal Mo-O₂ y estiramiento puente Mo-O-Mo y Ni-O, respectivamente. por otro lado, se puede observar que la intensidad de la banda correspondiente a NiMo₆ es mayor cuando no está soportada sobre la alúmina que no tuvo cambio significativo en la posición, lo que indica que la estructura permanece después de ser adsorbida sobre la superficie del soporte. La presencia de VOV, VO-Al y V=O no se observa en el espectro del precursor catalítico [26], lo que puede deberse a su alta dispersión sobre los soportes Al₂O₃, Al-Ga-M1 y Al-Ga-M2 [27].

Figura 1. Espectros de FT-IR de: (a) Al₂O₃, (b) Al-Ga-M1, (c) NiMo₆, (d) NiMo-S/Al, (e) NiMoV-S/Al-Ga-M1.
Figure 1. FT-IR spectra of: (a) Al₂O₃, (b) Al-Ga-M1, (c) NiMo₆, (d) NiMo-S/Al, (e) NiMoV-S/Al-Ga-M1.

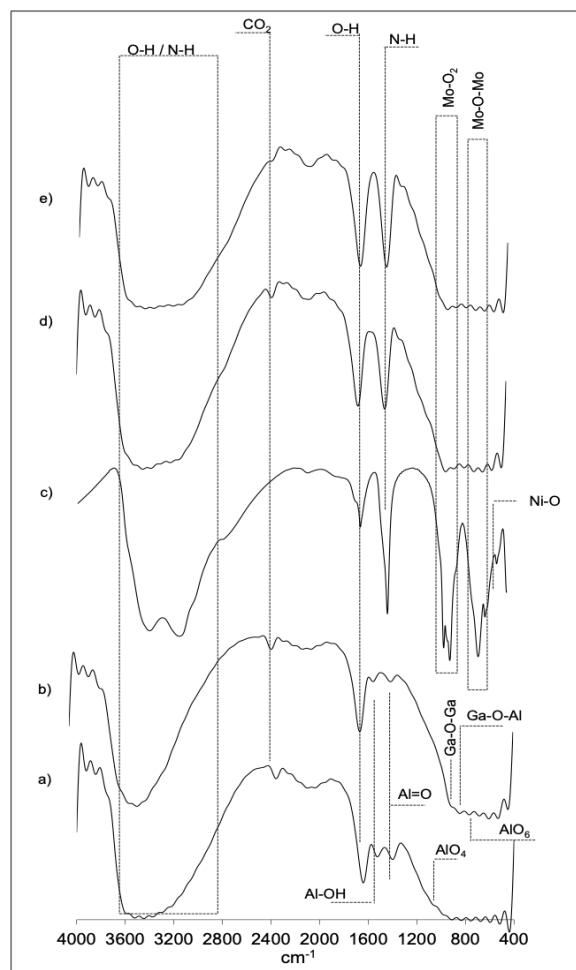
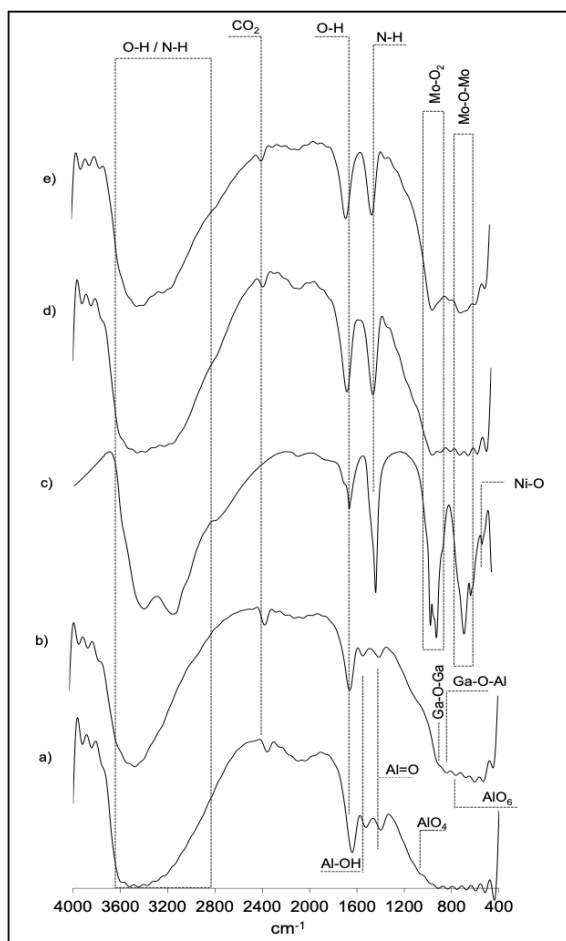


Figura 2. Espectros de FT-IR de: (a) Al₂O₃, (b) Al-Ga-M2, (c) NiMo₆, (d) NiMo-S/Al, (e) NiMoV-S/Al-Ga-M2.
Figure 2. FT-IR spectra of: (a) Al₂O₃, (b) Al-Ga-M2, (c) NiMo₆, (d) NiMo-S/Al, (e) NiMoV-S/Al-Ga-M2.

3.4 Determinación de acidez superficial

La acidez superficial de los catalizadores fue determinada mediante valoración potenciométrica con n-butilamina. Esto se llevó a cabo con el objetivo de estimar la cantidad de sitios ácidos y su fuerza ácida relativa [28]. En la Figura 3, se observa la formación de un plateau que indica el final de la titulación, proporcionándonos así el número total de sitios ácidos presentes en cada sólido. Además, la fuerza ácida se clasifica según su potencial inicial en sitios muy fuertes ($E_i > 100$ mV), sitios fuertes ($0 < E_i < 100$ mV), sitios débiles ($-100 < E_i < 0$ mV) y sitios muy débiles ($E_i < -100$ mV). En la figura 3 se muestran las curvas de titulación de los soportes y catalizadores, los valores de E_i de los materiales obtenidos están entre -151 y -6,1 mV, lo que indica que tienen sitios ácidos débiles y muy débiles. Cuando el óxido de aluminio se modifica con galio por el método 1, la fuerza del ácido aumenta dentro de su rango debido a la disposición de los sitios Ga-O-Al (-151 eV frente a -106 eV); mientras que por el método 2, el galio puede estar en coordinación con los sitios tetraédrico u octaédrico de la alúmina (AlT o AlO) [29]. Cuando V2O5 y NiMo6 se impregnan sobre estos soportes, los resultados son contrarios. Debido a que el V2O5 es adsorbido sobre los sitios Ga-O-Al a través del Método 1, y la acidez generada no sea alta como se mencionó anteriormente, el galio es impregnado sobre Al2O3 que se absorbe en los grupos OH, mientras que el V2O5 se absorbe en el Ga2O3, lo que cambia directamente las propiedades redox del material [30]. En cuanto al número de sitios (ver Tabla 6), se tiene: NiMoV-S/Al-Ga-M2 < Al-Ga-M2 < Al2O3 < NiMoV-S/Al-Ga-M1 < NiMo-S/Al < Al-Ga-M1, lo que indica que estos aumentan cuando se usa el método 1, porque el galio es parte de la matriz del soporte, lo que genera sitios de tipo Ga-O-Al, creando así un efecto sinérgico. entre Ga y Al [31], y cuando se impregna el galio sobre alúmina, el resultado es contrario debido a que el galio generalmente se dispersa sobre alúmina, por ende, se adsorbe sobre los sitios OH y Al3+, reduciendo así los sitios Brönsted (ver Reducción de banda OH en las Figuras 2 y 3) [29].

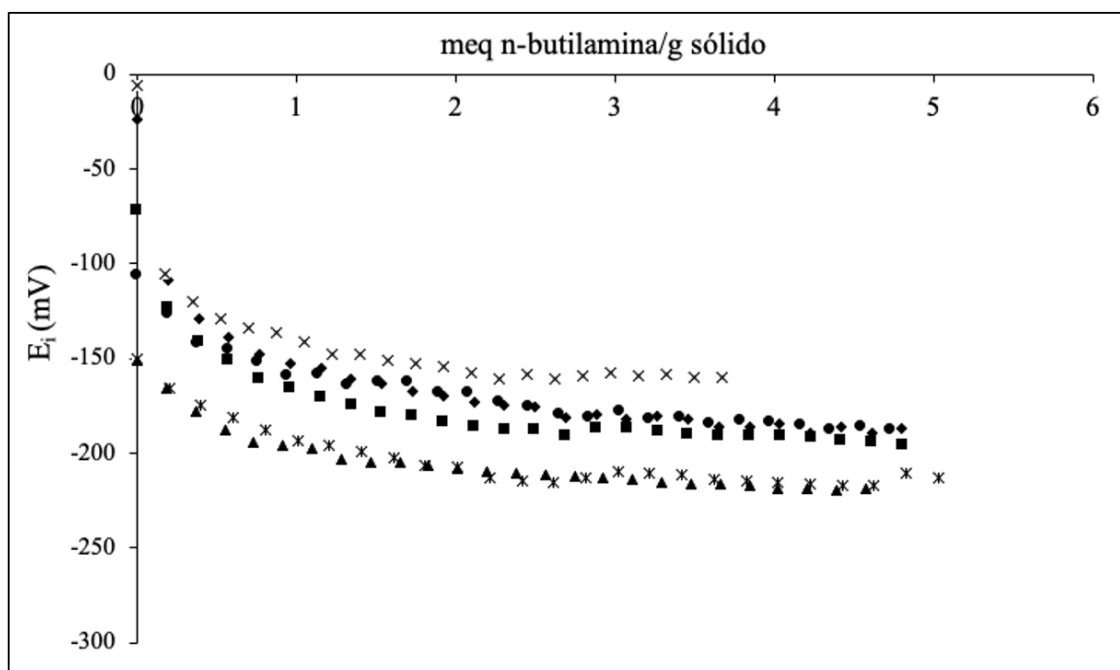


Figura 3. Neutralización de puntos ácidos de catalizadores y alúmina: Al2O3 (\hat{U}), Al-Ga-M1 (l), Al-Ga-M2 (p), NiMo-S/Al (n), NiMoV-S/Al-Ga-M1 (u), NiMoV-S/Al-Ga-M2 (\hat{I}).

Figure 3. Acid point neutralization of catalysts and supports: Al2O3 (\hat{U}), Al-Ga-M1 (l), Al-Ga-M2 (p), NiMo-S/Al (n), NiMoV-S/Al-Ga-M1 (u), NiMoV-S/Al-Ga-M2 (\hat{I}).

Tabla 3. Titulación potenciométrica con n-butilamina.

Table 3. Potentiometric titration with n-butylamine.

Sólido	meq de n-BTA/g Solido	μeq/m ²	Ei (mV)	Tipos de sitios ácidos
Al ₂ O ₃	2.00	7,54	-151.0	muy débil
Al-Ga-M1	2.70	9,92	-106.0	muy débil
Al-Ga-M2	1.80	7,75	-151.0	muy débil
NiMo-S/Al	2.40	10,30	-72.20	débil
NiMoV-S/Al-Ga-M1	2.30	9,90	-24.20	débil
NiMoV-S/Al-Ga-M2	1.00	4,30	-6.10	débil

3.5 Reducción Térmica Programada (TPR)

En la figura 4 se observa que todos los catalizadores presentaron perfiles de reducción similares con solo una señal de reducción de baja temperatura bien definida alrededor de 500 °C y menor consumo de hidrógeno en un intervalo de temperatura de 500-1000 °C. El perfil de reducción de un catalizador a base de NiMo-S/Al exhibe un pico de reducción principal centrado en aproximadamente 500 °C, y algunas señales de baja intensidad poco definidas en un intervalo de temperatura más alto (500-900 °C).

Según la literatura [32], la primera señal (alrededor de 500 °C) corresponde al primer paso de reducción de especies poliméricas de Mo⁶⁺ (Oh) débilmente unidas a la superficie de alúmina más la reducción completa de especies de Ni²⁺, mientras que las señales de alta temperatura pueden ser atribuido al segundo paso de reducción de la especie polimérica Mo⁶⁺ (Oh) y la reducción parcial de la especie tetraédrica aislada Mo⁶⁺ (Td) en fuerte interacción con el soporte de alúmina. Para los catalizadores obtenidos en este trabajo, los máximos se ubican en 528.4, 493.7 y 500 °C para NiMo-S/Al, NiMoV-S/Al-Ga-M1 y NiMoV-S/Al-Ga-M2, respectivamente. Este resultado apunta a un aumento en la fuerza de la interacción metal-soporte en el siguiente orden: NiMoV-S/Al-Ga-M1 < NiMoV-S/Al-Ga-M2 < NiMo-S/Al; lo que indica que, la modificación química del material con Ga fue beneficiosa para un aumento en la proporción de especies octaédricas de Mo⁶⁺ reducibles a baja temperatura (mayor número de Al (Oh) relacionados con especies de óxidos tetraédricos de Mo⁶⁺), que se relacionan con una mayor sulfuración de la fase oxidica y por ende mayor cantidad de sitios activos que aumentan la actividad catalítica HDS [18].

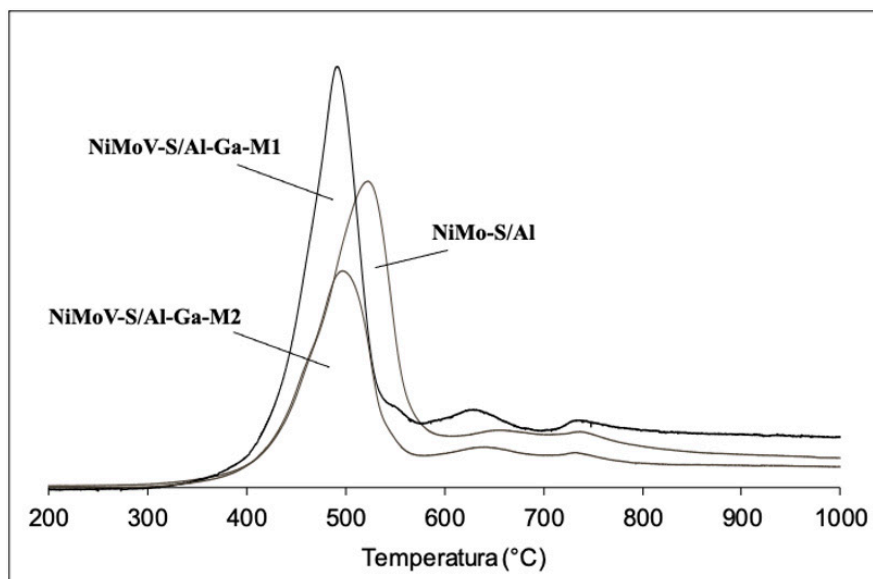


Figura 4. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores preparados.

Figure 4. TPR-H₂ profiles of the prepared catalysts.

3.6 Evaluación catalítica en la reacción HDS de Dibenzotiofeno (DBT)

En la figura 5 se observa % conversión de DBT de los catalizadores en función del tiempo en el orden NiMoV-S/Al-Ga-M2 < NiMo-S/Al < NiMoV-S/Al-Ga-M1; por lo que, se demuestra que el catalizador modificado por el método 1 presentó una mayor actividad respecto a la desulfuración de DBT, a pesar de que NiMo6/Al tiene mayor cantidad de sitios ácidos (ver tabla 3).

Las selectividades de desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD) de los catalizadores NiMoV-S/Al-Ga-M2, NiMo-S/Al, NiMoV-S/Al-Ga-M1 se definieron por las ecuaciones (1) y (2), donde BF, CHB, THDBT y BCH representan las concentraciones de Bifenilo, Ciclohexilbenceno, Tetrahidrodibenzotiofeno y Biciclohexilo [33].

$$DDS = \frac{(BF)}{(BF+CHB+THDBT+BCH)} * 100 \quad , \text{Ecuación (1)}$$

$$HYD = \frac{(CHB+THDBT+BCH)}{(BF+CHB+THDBT+BCH)} * 100 \quad , \text{Ecuación (2)}$$

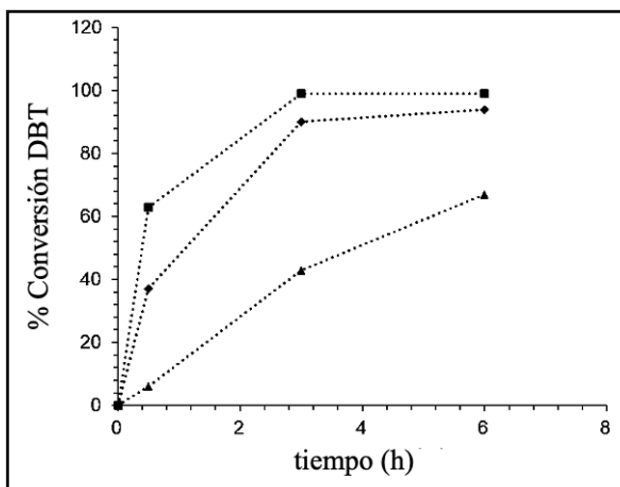


Figura 5. % Conversión de DBT vs tiempo (h) de catalizadores: [♦] NiMo-S/Al, [■] NiMoV-S/Al-Ga-M1, [▲] NiMoV-S/Al-Ga-M2.

Figure 5. % DBT Conversion vs time (h) of catalysts: [♦] NiMo-S/Al, [■] NiMoV-S/Al-Ga-M1, [▲] NiMoV-S/Al-Ga-M2.

La tabla 4 muestra las conversiones de DBT obtenidas de los catalizadores a diferentes tiempos de reacción catalíticas (0.5, 3 y 6 h), y la selectividad al 20% de conversión y la relación DDS/HYD. La composición de los productos al 20% de conversión para DBT revela la presencia de BF, THDBT y CHB, así como trazas de DCH, que pueden despreciarse. El producto mayoritario en la HDS del DBT, en los catalizadores fue el BF [34].

Tabla 4. % conversión de HDS de DBT y selectividad a productos al 20% de conversión de catalizadores.

Table 4. % HDS conversion of DBT and selectivity to products at 20% conversion of catalysts.

Catalizador	% Conversión DBT			% Selectividad (20%)		
	0.5h	3h	6h	BF	CHB	THDBT
NiMo-S/Al	37	90	94	12,6	1,26	0,58
NiMoV-S/Al-Ga-M1	63	99	99	25,2	2,20	0,71
NiMoV-S/Al-Ga-M2	6	43	67	5,8	0,32	0,60

El modelo cinético semi-empírico de HDS se calculó de acuerdo con el mecanismo presentado en la figura 6 [35, 36]. Como hay exceso de hidrógeno se consideró que todas las reacciones fueron irreversibles, es decir, reacciones de pseudoprimer orden. Asimismo, se consideran dos sitios activos en el catalizador que originan dos rutas de reacción (hidrogenación y desulfuración directa), expresada como RHDS = RHYD + RDDS (constante de velocidad de pseudoprimer orden general (k), donde $k = k_1^* + k_2^*$, siendo k_1^* y k_2^* las constantes de velocidad aparente para las rutas DDS y HYD).

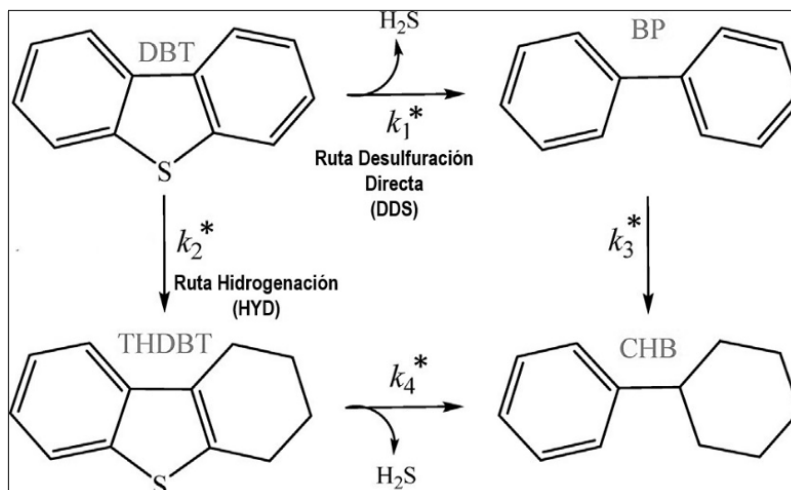


Figura 6. Vías de reacción de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno [35].
Figure 6. Reaction pathways of dibenzothiophene hydrodesulfurization [35].

las constantes de velocidad aparente de la HDS de dibenzotiofeno se calcularon como k_1^* , k_2^* , k_3^* y k_4^* . Las ecuaciones diferenciales (ecuaciones 3 al 6), para hallar las constantes se resolvieron utilizando el software Máxima y la desviación de las concentraciones experimentales utilizando el algoritmo Levenberg-Marquardt incorporado en la versión Origin 9. En este enfoque, la k_1^* , k_2^* y k_3^* , se definen como $kn^* = knKn$, donde kn y Kn son la velocidad intrínseca y las constantes de adsorción en equilibrio, respectivamente.

$$C_{DBT} = C_{DBT_0} \cdot e^{-kt} \quad , \text{Ecuación (3)}$$

$$C_{BP} = \frac{C_{DBT_0} \cdot k_1^*}{k_{3^*} - k} [e^{-kt} - e^{-k_3^*t}] \quad , \text{Ecuación (4)}$$

$$C_{THDBT} = \frac{C_{DBT_0} \cdot k_2^*}{k_{4^*} - k} [e^{-kt} - e^{-k_4^*t}] \quad , \text{Ecuación (5)}$$

$$C_{CHB} = \frac{C_{DBT_0} \cdot k_3^* \cdot k_1^*}{k_{3^*} - k} \left[\frac{1}{k_{3^*}} e^{-k_3^*t} - \frac{1}{k} e^{-kt} \right] + \frac{C_{DBT_0} \cdot k_4^* \cdot k_2^*}{k_{4^*} - k} \left[\frac{1}{k_{4^*}} e^{-k_4^*t} - \frac{1}{k} e^{-kt} \right] + \frac{C_{DBT_0} (k_1^* + k_2^*)}{k} \quad , \text{Ecuación (6)}$$

La tabla 5 muestra las constantes de velocidad de pseudoprimer orden después de 6 h de tiempo de reacción para los catalizadores NiMo-S/Al, NiMoV-S/Al-Ga-M1 y NiMoV-S/Al-Ga-M2; puede observarse que hay un gran efecto del método de síntesis de soporte sobre las actividades intrínsecas HDS de los catalizadores: NiMoV-S/Al-Ga-M2 < NiMo-S/Al < NiMoV-S/Al-Ga-M1; es decir, valores de constantes de velocidad de pseudoprimer orden globales (k) de 1.86, 2.48 y 8.50 L/(h·mol·m²), respectivamente.

Las figuras 7 a 9 muestran la distribución de reactantes y productos de la HDS de dibenzotiofeno para todos los catalizadores; en ella se puede deducir que los catalizadores sintetizados en este trabajo conducen a una mayor actividad DDS (k_1^*) con conversiones de 67, 94 y 98 % para NiMoV-S/Al-Ga-M2, NiMo-S/Al y NiMoV-S/Al-Ga-M1, respectivamente (ver Tabla 8). La capacidad hidrogenante en la reacción HDS de los catalizadores se calcularon con las relaciones HYD/DDS; siendo mayor para NiMoV-S/Al-Ga-M1 y NiMoV-S/Al-Ga-M2, lo que puede estar relacionado con la presencia de Ga y V al compararlo con NiMo-S/Al; en este sentido, la influencia se debe a la forma

de incorporar el Ga en el soporte (aumenta los sitios), el cual influye en la dispersión de la especie V5+ y éste a su vez a la dispersión de NiMo6 [37, 38]. En el caso de NiMoV-S/Al-Ga-M2 se favoreció la propiedad hidrogenante del NiMoS [9].

Tabla 5. Constantes de velocidad aparentes de los catalizadores variando el método de síntesis para HDS de DBT para el mecanismo mostrada en la figura 6.

Table 5. Apparent rate constants of the catalysts varying the synthesis method for DBT HDS for the mechanism shown in Figure 6.

Catalizador	Constantes de velocidad HDS, L/(h·mol·m ²)						% Conversión
	K _{HDS}	k ₁ [*]	k ₂ [*]	k ₃ [*] (x10 ⁻¹⁰)	k ₄ [*]	HYD/DDS	
NiMo-S/Al	2.48	2.15	0.325	5.62	46.2	0.15	94
NiMoV-S/Al-Ga-M1	8.50	7.06	1.45	18.4	93.4	0.21	98
NiMoV-S/Al-Ga-M2	1.86	1.58	0.280	0.028	26.3	0.18	67

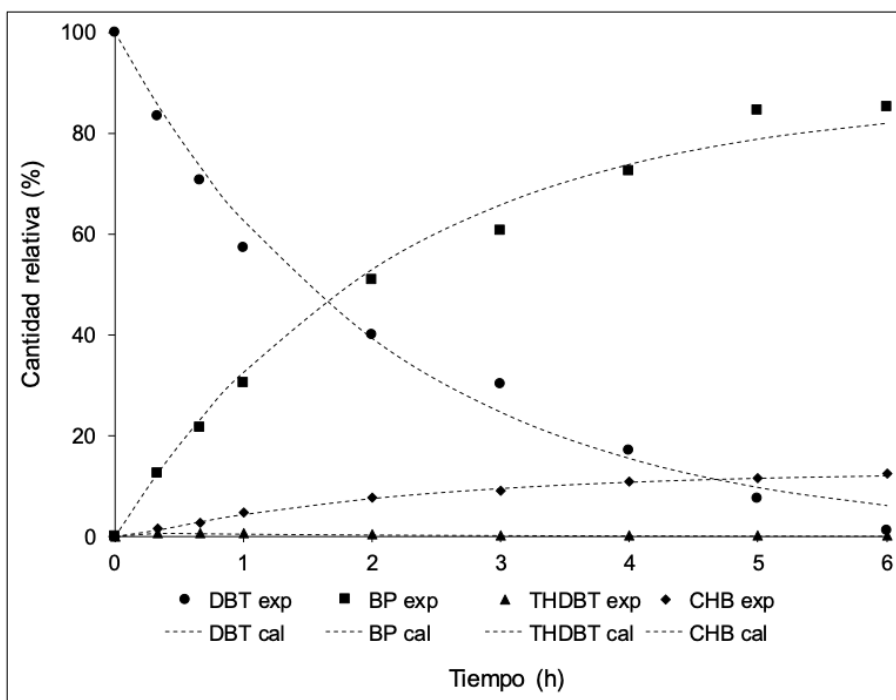


Figura 7. Composición de productos de HDS para NiMo-S/Al. Las curvas ajustadas se basaron en las ecuaciones 3-6.

Figure 7. HDS product composition for NiMo-S/Al. The fitted curves were based on equations 3-6.

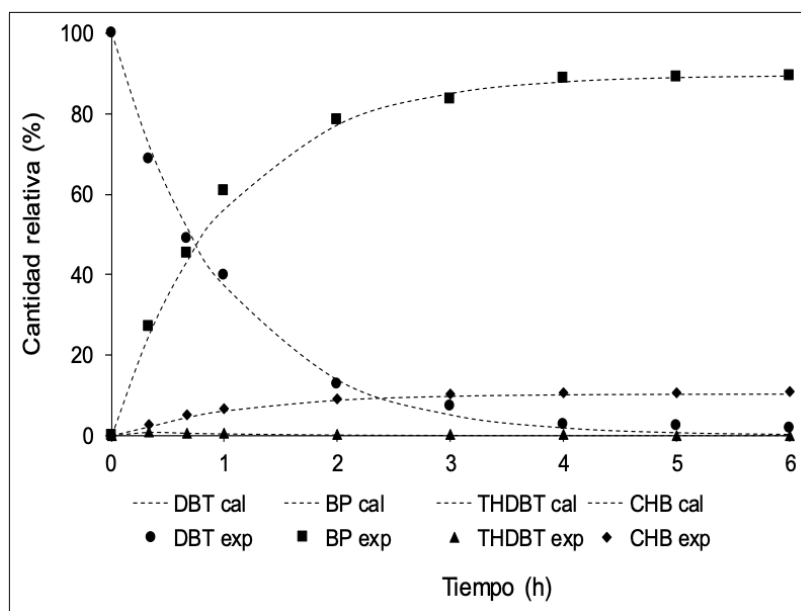


Figura 8. Composición de productos de HDS para NiMoV-S/Al-Ga M1. Las curvas ajustadas se basaron en las ecuaciones 3-6.

Figure 8. HDS product composition for NiMoV-S/Al-Ga M1. The fitted curves were based on equations 3-6.

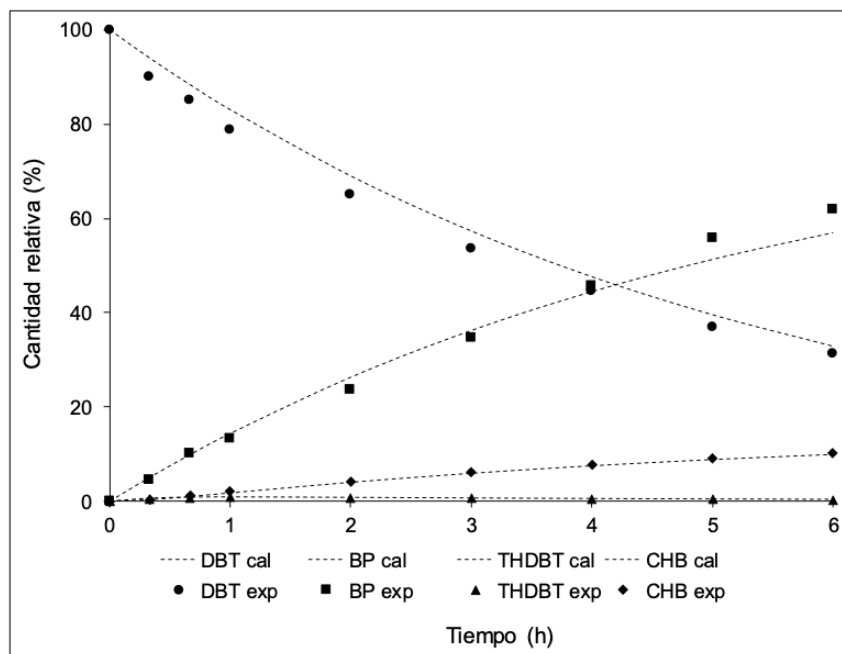


Figura 9. Composición de productos de HDS para NiMoV-S/Al-Ga M2. Las curvas ajustadas se basaron en las ecuaciones 3-6.

Figure 9. HDS product composition for NiMoV-S/Al-Ga M2. The fitted curves were based on equations 3-6.

4. CONCLUSIONES

La fluorescencia de rayos X (FRX) dejaron ver coincidencias entre los porcentajes nominales y experimentales, así como de las relaciones Mo/Ni y (V+Ni)/(V+Ni+Mo). Los catalizadores y soportes exhiben isothermas del tipo IV propias de materiales mesoporosos con diámetros de poros entre 6,18 y 7,68 nm. Los análisis FT-IR de los catalizadores obtenidos mostraron vibraciones características de los estiramientos simétricos y antisimétricos de los enlaces

Mo-O y Mo-O-Mo y los modos vibracionales de los enlaces Mo-O-Ni del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃, mientras que los enlaces VOV, VO-Al y V=O_{ww} no se observan. El estudio de acidez de los soportes y catalizadores demostró la existencia de sitios de ácido débiles y muy débiles, en el orden: NiMo₆-V/Al-Ga-M2 < Al-Ga-M2 < Al₂O₃ < NiMo₆-V/Al-Ga-M1 < NiMo₆/Al < Al-Ga-M1. En el TPR los máximos de temperatura de absorción de H₂ para NiMoV/Al₂O₃, NiMoV/Al₂O₃-Ga-M1 y NiMoV/Al-Ga-M2, indican que la modificación química del material con Ga fue beneficiosa por un aumento en la proporción de especies octaédricas de Mo⁶⁺ reducibles a baja temperatura. La actividad catalítica de la HDS fue influenciada por la composición y método de modificación del soporte, resultando en la conversión de DBT en el siguiente orden NiMo₆-V/Al-Ga-M2 < NiMo₆/Al < NiMo₆-V/Al-Ga-M1. Los catalizadores obtenidos conducen a una mayor actividad DDS está relacionada con la presencia de Ga que influye en la dispersión de la especie V⁵⁺ y éste a su vez a la dispersión de NiMo₆. Las actividades intrínsecas HDS de los catalizadores presentó constantes de velocidad de pseudoprimer orden globales (k) de 1.86, 2.48 y 8.50 L/(h·mol·m²) para NiMoV-S/Al-Ga-M2 < NiMo-S/Al < NiMoV-S/Al-Ga-M1.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Atlántico a través del proyecto CB416-CII2022

6. Bibliografía

- [1] P. J. R. Torres, “Combustibles fósiles y contaminación. Universidad Militar Nueva Granada.pdf,” *Rev. la Fac. Ing.*, vol. 8, pp. 87–92, 1999.
- [2] E. de R. A. Aida L. Barbosa, Andrés F. Vega, “Hydrodesulfurization of crude oil : basis for improving fuel.,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 5, no. 0718–8706, pp. 37–60, 2014.
- [3] Ministerio de Minas y Energía, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible resolución 40103 de 2021., pp. 6 y 7. Disponible desde: < [https://www.andi.com.co/Uploads/MinMinas-Resolucion-2021-N0040103_20210407%20\(3\)_637535548601659288.pdf](https://www.andi.com.co/Uploads/MinMinas-Resolucion-2021-N0040103_20210407%20(3)_637535548601659288.pdf)> [Acceso 24 de enero 2024].
- [4] P. Schacht et al., “Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Stabilized TiO₂,” *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 10, pp. 81–86, 2003.
- [5] L. van Haandel, G. M. Bremmer, E. J. M. Hensen, and T. Weber, “The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co)Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts,” *J. Catal.*, vol. 351, pp. 95–106, 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.04.012.
- [6] E. Furimsky, “Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 240, n.o 1-2, pp. 1-28, feb. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00428-3.
- [7] Esneyder Puello-Polo, Yina Pájaro and Edgar Márquez, “Effect of the Gallium and Vanadium on the Dibenzothiophene Hydrodesulfurization and Naphthalene Hydrogenation Activities Using Sulfided NiMo-V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃ Esneyder,” *catalysts*, vol. 10, 894, pp. 1–19, 2020.
- [8] Y. C. Park and H. K. Rhee, “Hydrodenitrogenation of pyridine over GaNiMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of gallium,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 179, no. 1–2, pp. 145–153, 1999, doi: 10.1016/s0926-860x(98)00315-9.
- [9] J. Díaz De León, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, and J. De Los Reyes, “Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts,” *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 363–364, pp. 311–321, 2012, doi: 10.1016/j.molcata.2012.07.006.
- [10] J. N. D. De León, “Binary Al₂O₃–Ga₂O₃ as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 181, pp. 524–533, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.08.028.

- [11] W. Zhou, Y. Zhang, X. Tao, Y. Zhou, Q. Wei, and S. Ding, “Effects of gallium addition to mesoporous alumina by impregnation on dibenzothiophene hydrodesulfurization performances of the corresponding NiMo supported catalysts”, *Fuel*, vol. 228, no. April, pp. 152–163, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.04.084.
- [12] S. K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso, and J. A. Vázquez, “Study of accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by vanadium impregnation method”, *Catal. Today*, vol. 130, no. 2–4, pp. 405–410, 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.009.
- [13] L. P. Rivoira, J. Cussa, M. L. Martínez, and A. R. Beltramone, “Experimental design optimization of the ODS of DBT using vanadium oxide supported on mesoporous Ga-SBA-15”, *Catal. Today*, vol. 349, pp. 68–80, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.053.
- [14] C. M. Wang, T. C. Tsai, and I. Wang, “Deep hydrodesulfurization over Co/Mo catalysts supported on oxides containing vanadium”, *J. Catal.*, vol. 262, no. 2, pp. 206–214, 2009, doi: 10.1016/j.jcat.2008.12.012.
- [15] P. Betancourt, S. Marrero, and S. Pinto-Castilla, “VNiMo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 114, pp. 21–25, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.013.
- [16] Y. Escalante et al., “MCM-41-supported vanadium catalysts structurally modified with Al or Zr for thiophene hydrodesulfurization”, *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 47–55, 2019, doi: 10.1007/s13203-019-0227-z.
- [17] Esneyder Puello-Polo, Yelitce P. Reales, Edgar Marquez, Dunieskys G. Larruded, Luis C. Costa Arzuza & Carlos A. T. Toloza. “Effect of Gallium and Vanadium in NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ Catalysts on Indole Hydrodenitrogenation”, *Catalysis Letters* 151, pp 2038–2055, 2021.
- [18] M. Ayala-G, P. Esneyder Puello, P. Quintana, G. González-García, and C. Diaz, “Comparison between alumina supported catalytic precursors and their application in thiophene hydrodesulfurization: (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]·5H₂O/ γ -Al₂O₃ and NiMoO_x/ γ -Al₂O₃ conventional systems”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 124, pp. 102652–102662, 2015, doi: 10.1039/c5ra17695f.
- [19] M. Johnson, “Surface area stability of aluminas”, *J. Catal.*, vol. 123, n.o 1, pp. 245-259, may 1990, doi: 10.1016/0021-9517(90)90173-H.
- [20] D. Enke, F. Janowski, y W. Schwieger, “Porous glasses in the 21st century—a short review”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, n.o 1, pp. 19-30, jun. 2003, doi: 10.1016/S1387-1811(03)00329-9.
- [21] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Re-port)”, *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), pp. 1051-1069, 2015.
- [22] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, and T. Zhang, “Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 323–333, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.08.007.
- [23] A. Sampieri et al., “Microporous and Mesoporous Materials Formation of heteropolymolybdates during the preparation of Mo and NiMo HDS catalysts supported on SBA-15: Influence on the dispersion of the active phase and on the HDS activity”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 130, no. 1–3, pp. 130–141, 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.10.024.
- [24] D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, and W. L. Vasconcelos, “AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films”, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 11, pp. 1374–1379, 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2012.03.017.

- [25] N. Kunisada, K. H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, and K. Nakano, "Optimum coating of USY as a support component of NiMoS on alumina for deep HDS of gas oil", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 276, no. 1–2, pp. 51–59, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.06.044.
- [26] Y. Meng, T. Wang, S. Chen, Y. Zhao, X. Ma, and J. Gong, "Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on V2O5-MoO3/ γ -Al2O3 catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, no. 1, pp. 161–172, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.05.008.
- [27] H. Yang, M. Liu, and J. Ouyang, "Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al2O3 from kaolin", *Appl. Clay Sci.*, vol. 47, no. 3–4, pp. 438–443, 2010, doi: 10.1016/j.clay.2009.12.021.
- [28] Benhmid, A., Edbey, K., Bukhzam, A., Alhowari, H., Mekhemer, G. A. H., & Zaki, M. I., "Surface Acidity of the Supported Molybdenum Oxide Catalysts Probed by Potentiometric Titration of n-butylamine", *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, pp. 1-7, 2018.
- [29] C.-F. Lin, K.-S. Chang, C.-W. Tsay, D.-Y. Lee, S.-L. Lo, y T. Yasunaga, "Adsorption Mechanism of Gallium(III) and Indium(III) onto γ -Al2O3", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 188, n.o 1, pp. 201–208, abr. 1997, doi: 10.1006/jcis.1996.4739.
- [30] P. Concepción, M. T. Navarro, T. Blasco, J. M. L. Nieto, B. Panzacchi, and F. Rey, "Vanadium oxide supported on mesoporous Al2O3 preparation, characterization and reactivity", *Catal. Today*, vol. 96, no. 4, pp. 179–186, 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.151.
- [31] C. S. Quesada, "Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored", *Catal. J. Appl. Catal. A Gen.*, vol. 26, pp. 2043–2046, 1985.
- [32] J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, y J. L. Brito, "Reduction of CoMoO4 and NiMoO4: in situ Time-Resolved XRD Studies", *Catal. Lett.*, vol. 82, n.o 1/2, pp. 103–109, 2002, doi: 10.1023/A:1020556528042.
- [33] F. J. Méndez, G. Bravo-Ascención, M. González-Mota, I. Puente-Lee, X. Bokhimi, y T. E. Klimova, "NiMo catalysts supported on Al, Nb, Ti or Zr-containing MCM-41 for dibenzothiophene hydrodesulfurization", XXVI IIMRC 2017 Symp. F3 Adv. Catal. Mater., vol. 349, pp. 217–227, jun. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.039.
- [34] R. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, and H. Toulhoat, "Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle", *Appl. Catal.*, vol. 227, pp. 83–96, 2002.
- [35] H. Farag, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 1, pp. 219–226, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.04.022.
- [36] H. Farag, "Kinetic analysis of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Approach solution to the reaction network", *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 1815–1821, 2006, doi: 10.1021/ef060225g.
- [37] Y. Escalante et al., "MCM-41-supported vanadium catalysts structurally modified with Al or Zr for thiophene hydrodesulfurization", *Appl. Petrochem. Res.*, vol. 9, n.o 1, pp. 47–55, mar. 2019, doi: 10.1007/s13203-019-0227-z
- [38] E. Altamirano, J. A. de los Reyes, F. Murrieta, y M. Vrinat, "Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS2 catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive", *Catal. Today*, vol. 133–135, pp. 292–298, abr. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.085.