

Efecto de la carburación con CH_4/H_2 de $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la hidrodesulfuración de tiofeno

Effect of the carburization with CH_4/H_2 of $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ AND $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on thiophene hydrodesulfurization

Ronald Parra
Químico
Universidad del Atlántico
Barranquilla, Colombia
ronaldpp08@yahoo.com

Esneyder Puello-Polo
Ph.D. Ciencias
Universidad del Atlántico
Barranquilla, Colombia
esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

Joaquín Brito
Ph.D. Química
Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas
Miranda, Venezuela
joabrito@ivic.gob.ve

Resumen– En este trabajo se estudió el efecto de la carburación con CH_4 (20%Vol.)/ H_2 de heteropolioxometalatos tipos Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con relaciones atómicas 1:6:0 y 1:3:3 sobre la hidrodesulfuración de tiofeno. Los sólidos carburados se caracterizaron por DRX, propiedades texturales (A_{BET} , V_p y D_p), FT-IR y análisis elemental (CHNO-S). DRX mostró señales de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, NiC, $\beta\text{-W}_2\text{C}$ y $\beta\text{-WC}$. Los materiales carburados presentaron isotermas de adsorción tipo IV y lazos de histéresis H2 y H3, con áreas específicas entre 3 y 6 m^2/g y tamaño de poros entre 9 y 14 nm. El análisis FT-IR de los carburos solo presentaron las señales de Mo-O_2 y O-H. El catalizador trimetalico fue más activo en hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno que el bimetalico: $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$ (30%) > $\text{NiMo}_6\text{-C}$ (23%), mientras la selectividad estuvo dirigida hacia la formación de 1,3 butadieno para $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$ y, 1-buteno y cis-buteno para $\text{NiMo}_6\text{-C}$.

Palabras Claves– Hidrodesulfuración de tiofeno, heteropolioxometalatos tipo Anderson, carburos Ni-Mo-W, relación atómica.

Abstract– In this work was studied the effect of the carburization with CH_4 (20%Vol.)/ H_2 of $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Anderson type polyoxometalates with (AR) atomic ratio = 1:6:0 and 1:3:3 on the thiophene hydrodesulfurization reaction. The carburized solids were characterized by XRD, textural properties (A_{BET} , V_p and D_p), FT-IR and (CHNO-S) elemental analysis. XRD showed sig-

nals of $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, NiC, $\beta\text{-W}_2\text{C}$ and $\beta\text{-WC}$. Carburized materials presented type IV isotherms and hysteresis loop H2 and H3, the specific surface area was between 3 and 6 m^2/g , and pore size between 9 and 14 nm. The FT-IR analysis of carbides showed signals of Mo-O_2 and O-H. The catalytic activity of trimetallic catalyst was higher than that of bimetallic catalyst: $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$ (30%) > $\text{NiMo}_6\text{-C}$ (23%), while the selectivity was directed toward the formation of 1,3 butadiene by $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$ and 1-butene and cis-butene by $\text{NiMo}_6\text{-C}$.

Keywords– Thiophene hydrodesulfurization, Anderson type heteropolioxometalates, Ni-Mo-W carbides atomic ratios.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, las refinerías de petróleo se enfrentan al gran desafío de mejorar o al menos conservar los márgenes de refino competitivos, siendo obligadas a procesar crudos más pesados debido al agotamiento del crudo liviano, que tienen un alto contenido de nitrógeno, azufre y de metales pesados, por lo que se requiere de métodos y tratamientos sofisticados para el mejoramiento de estos crudos [1].

La presencia en los hidrocarburos y los derivados petroquímicos que contienen heteroátomos de azufre genera una preocupación, debido a que estos son una fuente de contaminación por la emisión de SOx que es altamente corrosiva; además, son causante de enfermedades respiratorias y generan la lluvia ácida que ocasionarían daños al ecosistema [2]. Ante la existencia y dificultad de este problema han sido implementadas leyes ambientales que establecen y reglamentan los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles, como punto de apoyo para la solución del problema [3]. Para minimizar la cantidad de azufre en combustibles, convencionalmente se emplea el proceso en hidrodesulfuración (HDS), que permite la remoción de azufre de una molécula orgánica sulfurada en presencia de hidrógeno y un catalizador, a ciertas condiciones de temperatura y presión [4], este catalizador está constituido por sulfuros de Co(Ni)-Mo(W) soportados sobre alúmina. Aunque son muy activos, ciertas moléculas refractarias que contienen azufre como las familias de los alquil-dibenzotiofenos, quedan remanentes luego del proceso de HDS [4].

Por tanto, la tendencia para las mejoras del proceso es la necesidad de diseñar nuevos tipos de catalizadores que sean capaces de operar en las refinerías a futuro, mejorando la eficiencia en cuanto a la remoción de heteroátomos para obtener combustibles más limpios y de mayor calidad; y en este sentido, los carburos a base de molibdeno han demostrado tener propiedades catalíticas excelentes y combinados con azufre mejoran considerablemente en reacciones de hidrodesulfuración [5]. Muchos esfuerzos han sido desarrollados para el estudio de la síntesis y propiedades catalíticas de carburos mono y bimetálicos; sin embargo, no ha habido el mismo interés para las fases trimetálicas, probablemente por las dificultades de preparación de un precursor oxidico trimetálico bien definido [6]. En el caso específico los heteropolioxocompuestos A-Mo-W (A = Ni, Co, Fe, Cu, Zn, y otros) son una alternativa para producir óxidos trimetálicos sumado a la importancia que representan los sistemas Ni-Mo-W-Sx en las reacciones de HDS [7-8]. Por tal motivo, en este trabajo se estudió el efecto de la carburación con CH₄/H₂ de (NH₄)₄[NiMo₃W₃O₂₄H₆]•5H₂O y (NH₄)₄[NiMo_{6-2x}O₂₄H₆]•5H₂O en la actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno.

2. DESARROLLO DEL ARTÍCULO

2.1 Síntesis de las fases tipo Anderson (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆]•5H₂O (x= 0 y 3)

La preparación de las fases tipo Anderson (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆]•5H₂O (x= 0 y 3) se realizó por el método coprecipitación de soluciones acuosas (50 mL) de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆[Mo₇O₂₄]•6H₂O, T ≤ 60°C), paratungstato de amonio ((NH₄)₆[H₂W₁₂O₄₀]•xH₂O) y nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂•6H₂O) en proporciones estequiométricas Ni:Mo:W igual a 1:3:3 y, 1:6:0 a manera de comparación. La solución resultante se mantuvo a agitación constante y temperatura ambiente, ajustando el pH en el rango entre 5 y 6. Luego de obtener el precipitado, se filtró, lavó y posteriormente se secó a T ≤ 105 °C por 12 horas [9].

2.2 Carburación con CH₄/H₂ de las fases (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆]•5H₂O (x= 0 y 3)

Se colocaron 2 g de las fases tipo Anderson, (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆]•5H₂O (x= 0 y 3) en un reactor de cuarzo con lecho de fibra de cuarzo y se hizo pasar 100 mL/min de una mezcla CH₄(20%vol)/H₂, calentando hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura final, esta se mantuvo por 1 hora e inmediatamente se enfrió hasta temperatura ambiente y se pasivoó con 50 mL/min de O₂(1%vol)/Ar [5].

Los precursores oxidicos y las fases carburadas se identificarán en este texto como NiMo_{6-x}W_xO/Al y NiMo_{6-x}W_x-C/Al respectivamente, donde x= 0 y 3 indicará la relación metálica Mo/W; y O o C la fase oxidica o carburada.

2.3 Caracterización fisicoquímica de las fases oxidicas y carburadas de Ni-Mo-W

Las propiedades texturales de los precursores oxidicos y carburados fueron determinadas con un ASAP Micromeritics 2010 (área específica y, volumen y tamaño de poros). Con el modelo de Brunaüer-Emmett-Teller (BET) se midió el área específica, mientras que los valores de distribución de volumen y tamaño de poros se obtuvieron del brazo de absorción utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Las medidas se realizaron en un ASAP Micromeritics 2010. La espectroscopia infrarroja se realizó con un espec-

trómetro marca Nicolet iS10 empleando un rango de barrido entre 400-4000 cm⁻¹, con el objetivo de determinar los grupos funcionales presentes en los precursores. Para identificar las distintas fases cristalinas de los precursores carburados, se empleó un difractómetro marca Siemens modelo D-5005 con radiación CuK α (1,5456 Å), donde se tomaron difractogramas dentro del rango de 2 θ =20-90°, que fue donde aparecieron los picos de difracción de las fases en estudio. Por último, se hizo análisis elemental CHON-S con el fin de determinar el contenido total de azufre presente en los catalizadores después de reacción HDS, en un analizador elemental Fisons EA 1108.

2.4 Medidas de la actividad catalítica de las fases oxídicas y carburadas de Ni-Mo-W

Se activaron las fases carburadas de (NH₄)₄[-NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆]•5H₂O (x= 0 y 3) por sulfuración, haciéndole pasar una mezcla de 100 mL/min de CS₂(1vol%)/H₂ por 2 horas a un reactor de flujo continuo y lecho fijo a 300 °C y presión atmosférica. Inmediatamente activado el sólido, se midió su actividad catalítica en HDS de tiofeno (3% vol./H₂) a 400 °C y presión atmosférica. Las actividades catalíticas después de 3h de reacción (~ estado estacionario), se expresaron como moles de tiofeno convertidos a productos por gramos de catalizador por minutos (mol Th/g cat • min). El monitoreo de tiofeno y productos de reacción (butano, trans-buteno, 1-buteno, cis-buteno y 1,3-butadieno) durante el transcurso de reacción se realizó por cromatografía de gases, en un cromatógrafo VARIAN-3700 con detector FID y una columna empacada Porapak a 170°C utilizando N₂ como gas de arrastre [10].

3. RESULTADOS

3.1 Propiedades texturales (A_{BET}, V_p y r_p) de las fases oxídicas y carburadas de Ni-Mo-W

En la Tabla I se muestran los valores de área específica (A_{BET}), diámetro de poro (D_p) y volumen de poro (V_p) promedio de las fases oxídicas y carburadas de Ni-Mo-W.

Los precursores catalíticos tienen pequeñas áreas específicas entre 3 y 6 m²/g, siendo el de NiMo₆-O de mayor área 6 m²/g. El área específica pequeña de los materiales carburados puede

deberse a la sinterización provocada durante la síntesis a alta temperatura, en cuanto a las fases oxídicas es característico de los polioxometalatos tipo Anderson al ser una fase compacta [11, 12].

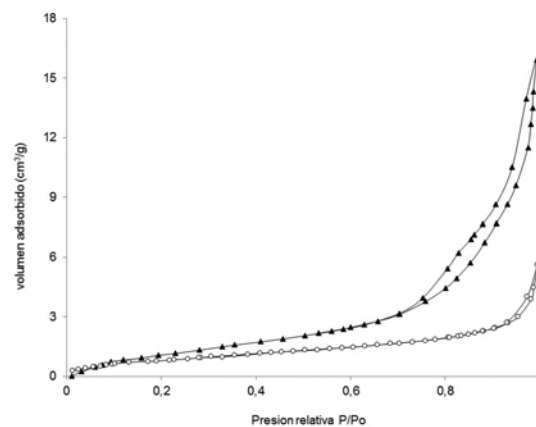
TABLA I
PROPIEDADES TEXTURALES Y %p/p S DE LOS PRECURSORES OXÍDICOS Y CARBURADOS DE Ni-Mo-W

Material	A _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)	%p/p S
NiMo ₆ -O	6	9	0,0033	7,63
NiMo ₃ W ₃ -O	4	12	0,0053	3,31
NiMo ₆ -C	4	14	0,025	2,64
NiMo ₃ W ₃ -C	3	10	0,0009	2,20

Fuente: Los autores.

La Fig. 1 muestra los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, es claro ver isothermas tipo IV según la clasificación de IUPAC [13], donde se distinguen tres etapas bien definidas. Una primera etapa a bajas presiones, donde la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa < 0,1, producto de la formación de microporos, en una segunda etapa ocurre una condensación capilar aproximadamente desde 0,1 hasta 0,7 p/p₀ y, finalmente, una tercera etapa la cual se inicia un lazo de histéresis tipo H2 y tipo H3 a valores mayores de p/p₀ de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [13], lo que sugiere la formación de mesoporos en forma de cuello de botella para NiMo₆-C y rendijas para NiMo₃W₃-C.

Fig. 1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂ DE LAS FASES CARBURADAS Ni-Mo-W.: (▲) NiMo₆-C; (○) NiMo₃W₃-C



Fuente: Los autores.

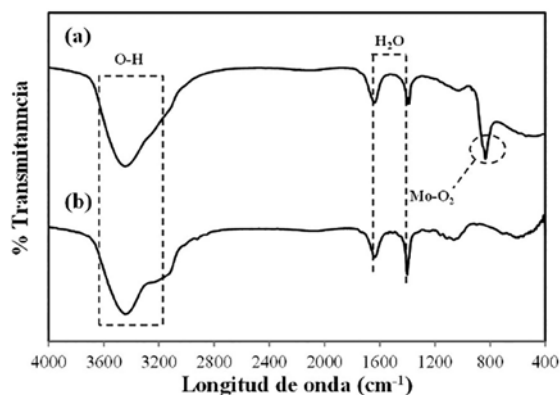
En relación con los valores del diámetro de poro, los óxidos mantienen un tamaño de poros promedio entre 9 y 12 nm (Tabla I), característico de sólidos mesoporosos según la clasificación

IUPAC [13]. Por otra parte, el volumen de poros es más pequeño para los precursores oxidicos, todas estas variaciones se presume que sea por los cambios estructurales al pasar de una fase oxidica a carburada, lo que provocó un efecto en las propiedades texturales.

3.2 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para las fases carburadas de Ni-Mo-W

Los análisis de los espectros FT-IR de los óxidos, Fig. 2, se caracterizan por la ausencia de vibraciones del enlace Mo-O dentro del rango 450 a 1000 cm^{-1} , a excepción del estiramiento Mo-O₂ dióxido terminal (1000-800 cm^{-1}) presente en NiMo₆-C [14, 15]. La banda ancha entre 3400-3600 es característica del estiramiento O-H, que se corrobora con señales entre 1650-1400 cm^{-1} debido a la humedad en la manipulación de las muestras y/o como producto del proceso de pasivación del material una vez ha sido carburado.

Fig. 2. ESPECTROS FTIR DE LAS FASES CARBURADAS DE Ni-Mo-W. (a) NiMo₆-C, (b) NiMo₃W₃-C



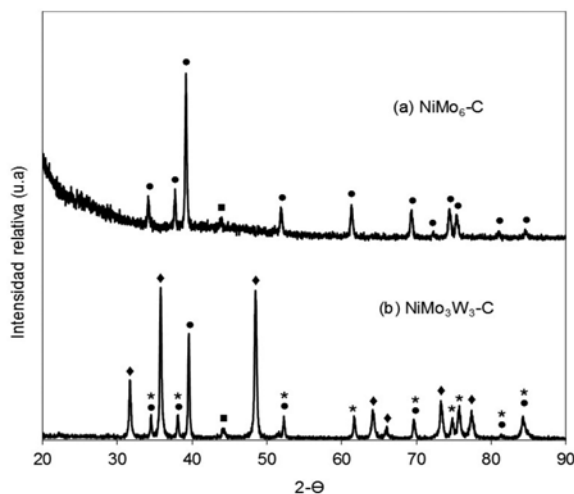
Fuente: Los autores.

3.3 Análisis de difracción de rayos X para las fases carburadas de Ni-Mo-W

La Fig. 3 muestra los difractogramas correspondientes a las fases carburadas de Ni-Mo-W. Para la asignación de las fases cristalinas se utilizó la base de datos International Center of Diffraction Data 1995 [16]. Para ambos materiales las señales de difracción resultaron estrechas, intensas y definidas con respecto al fondo, lo que está relacionado con una buena cristalinidad de cada fase encontrada en los materiales. El tratamiento por carburación de las fases oxidicas sir-

vió para generar fases de carburos de metales de transición compuestas por Mo, W o Ni, que son muy importantes en procesos catalíticos de hidrogenación [1]. Es así como, para el sólido NiMo₆-C Fig. 3a, se logra distinguir una mezcla de fases carburadas, así los picos de difracción a $2\theta = 34,50; 37,97; 39,53; 52,28; 61, 72; 69,71; 72,55; 74,84; 81,34; 85,11$ se atribuyen a la presencia β -Mo₂C (JCPDF No 11-0680), la señal de difracción en $2\theta = 44,43$ está relacionada con la fase NiC (JCPDF No 14-0020). Para el sólido NiMo₃W₃-C Fig. 3b, se encontraron cuatro fases cristalinas; β -W₂C (JCPDF No 20-1315) con señales de difracción a $2\theta = 34,55; 38,08; 39,60; 52,31; 61,76; 69,77; 72,81; 74,89; 75,94; 81,84$; β -WC (JCPDF No 25-1047) con valores de $2\theta = 31,50; 35,66; 48,31; 64,04; 65,76; 73,14; 77,18; 84,10$; NiC (JCPDF No 14-0020) y β -Mo₂C.

Fig. 3. PATRONES DE DRX PARA LAS FASES CARBURADAS DE Ni-Mo-W. (a) NiMo₆-C, (b) NiMo₃W₃-C. (●) Mo₂C, (■) NiC, (*) W₂C, (◆) WC



Fuente: Los autores.

3.4 Evaluación catalítica en HDS de tiofeno para las fases oxidicas y carburadas de Ni-Mo-W

Los resultados del porcentaje de conversión de tiofeno para los sólidos carburados y su fase oxidica para comparación se reportan en la Fig. 4 y Tabla II. Se observa que el sólido bimetálico carburado presenta una actividad inicial de $3,52 \times 10^{-4}$ mol/g • min (85%) siendo esta mayor que su fase oxidica (no mostrado aquí); sin embargo, a los 84 minutos la actividad disminuye a la tercera parte de su actividad inicial $9,94 \times 10^{-5}$ mol/g • min

(23%), manteniéndose constante. Mientras que el sólido trimetálico carburado $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$ presentó una actividad inicial de $2,85 \times 10^{-4}$ mol/g • min (69%) mucho mayor que su correspondiente forma oxidada (no mostrada aquí), aunque esta disminuye después paulatina de 84 minutos a $1,42 \times 10^{-4}$ mol/g min (34%) para mantenerse constante durante el transcurso de la reacción HDS. En términos generales, la tendencia en actividad HDS de tiofeno mostró el orden: $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$ (34%) > $\text{NiMo}_6\text{-C}$ (23%) > $\text{NiMo}_6\text{-O}$ (14%) > $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-O}$ (12%). Por tal razón, se presume que el comportamiento catalítico de los carburos está relacionado más con las fases carburadas presentes que las propiedades texturales del material (áreas específicas muy pequeñas), de aquí que la presencia de azufre una vez activados resultó la quinta parte para $\text{NiMo}_6\text{-C}$, si se esperará la formación de MoS_2 y NiS como se muestra

en la Tabla I. Es más activo el trimetálico porque posee dos centros metálicos activos con la formación superficial de MoS_2 y WS_2 promovidos con Ni al ser activados por sulfuración, que está en concordancia con otros trabajos en el tema HDS [12, 17], donde los carburos coayudan al mejoramiento de este tipo de reacciones.

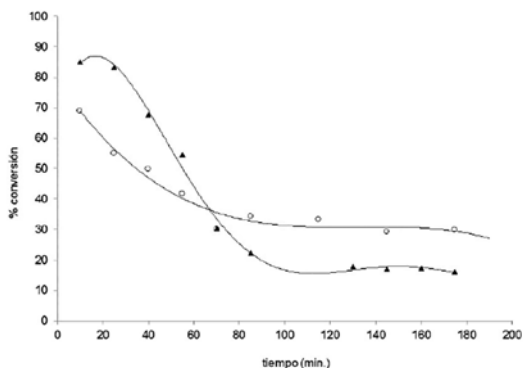
La Tabla II también muestra la actividad catalítica de un catalizador comercial compuesto por $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es evidente que este tiene mayor actividad que los sólidos presentados en este trabajo, probablemente porque el catalizador comercial es soportado y por ende tendrá mayor disposición de sitios activos sobre la superficie del soporte por tener este mayor área específica, junto con otras propiedades fisicoquímicas que les confiere el soporte a los componentes activos del catalizador [12].

Tabla II
ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALÍTICA HDS DE LOS ÓXIDOS Y CARBUROS DE Ni-Mo-W Y SU PROPORCIÓN DE FASE CARBURADA

Material	Conversión (%)	Actividad (mol de TF conv/gCat • min) x10 ⁵	% Fase carburada DRX	Selectividad (%)				
				Butano	Trans- Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	1,3-Butadieno
$\text{NiMo}_6\text{-O}$	14	6,0						
$\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-O}$	12	5,4						
$\text{NiMo}_6\text{-C}$	23	8,4	Mo_2C (85,5%), NiC (15,5 %)	6	9	33	36	16
$\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$	34	12,4	Mo_2C (30,82%), NiC (5,02 %), WC (51,68%), W_2C (12,46%)	8	2	19	16	54
Comercial (AERO)	61	25,2						

Fuente: Los autores.

Fig. 4. CONVERSIÓN CATALÍTICA EN HDS DE TIOFENO PARA LAS FASES CARBURADAS DE Ni-Mo-W: (▲) $\text{NiMo}_6\text{-C}$ y (○) $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$

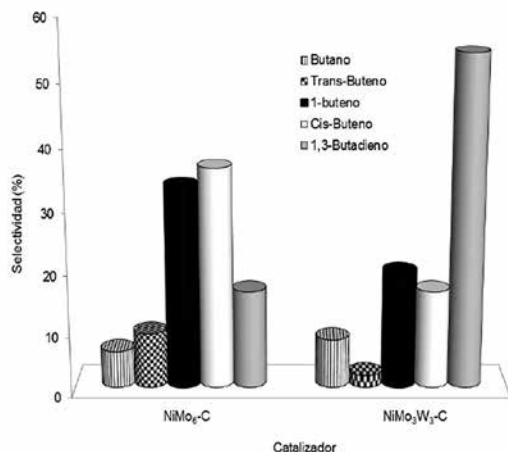


Fuente: Los autores.

En la Fig. 5 y la Tabla II se presenta la selectividad hacia los productos obtenidos en HDS de tiofeno para las fases carburadas una vez activadas, donde puede verse que tienen una marcada tendencia hacia la hidrogenólisis por vía directa, al no presentarse residuos de compuestos tiofénicos. Ambos catalizadores dirigen la reacción hacia la formación de productos olefínicos, con mayor proporción para el sólido $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C}$ (1,3-butadieno), un aspecto muy interesante en cuanto a la búsqueda, no solo de catalizadores que eliminen azufre, sino que promuevan la formación de olefinas útiles para el octanaje [18], mientras que la selectividad del carburo $\text{NiMo}_6\text{-C}$ tiende a generar

más cis-buteno y 1-buteno durante toda la reacción. Por los productos formados en mayor proporción se presume que la presencia de dos centros metálicos sobre el material trimetálico provoca la formación de compuestos menos hidrogenados, cuyo efecto puede ser debido más a la presencia de W por la formación de compuestos más estables (refractarios) que el Mo [19].

Fig. 5. SELECTIVIDAD DE LA REACCIÓN HDS DE TIOFENO PARA LAS FASES CARBURADAS DE Ni-Mo-W



Fuente: Los autores.

Para obtener el porcentaje de fase de los materiales, se utilizó el programa "X'Pert HighScore Plus", que determinaba el área de los picos del difractograma y por medio de esas áreas se obtuvieron los porcentajes relativos de cada fase cristalina, como se puede observar en la Tabla II. El material NiMo₆-C mostró para las fases de Mo₂C (85,5%) y NiC (15,5%), mientras que NiMo₃W₃-C el porcentaje resultó de Mo₂C (30,82%), NiC (5,02%), WC (51,68%) y W₂C (12,46%). Los resultados anteriores demuestran que la presencia de las fases WC y W₂C tiene que ver con la mayor actividad presentada en el sólido trimetálico y no a la cantidad de la fase Mo₂C presente. Además, la cantidad de azufre presente y los resultados de DRX después de reacción (no mostrada aquí) dejan ver que los sólidos no fueron sulfurados, sino los óxidos presentes en la superficie del carburo como se ha demostrado en otros estudios [5].

4. CONCLUSIONES

Las fases carburadas de Ni-Mo-W mostraron isoterms del tipo IV y lazos de histéresis H2 y H3, con áreas específicas entre 3 y 6 m²/g, volumen

de poros entre 0,0033-0,025 cm³/g y tamaño de poros entre 9 y 14 nm corroborando su mesoporosidad. Los análisis por FT-IR de los óxidos solo presentaron las señales de Mo-O₂ y O-H correspondientes a óxidos provenientes de la pasivación. DRX reveló la presencia de β-Mo₂C, NiC, β-W₂C y β-WC, con mayor porcentaje relativo para las fases carburadas de molibdeno y tungsteno (85,5% y 51,68%). La actividad depende del tipo de fase cristalina en el precursor carburado. El precursor carburado es más activo en HDS de tiofeno que su precursor oxidado: NiMo₃W₃-C (34%) > NiMo₆-C (23%) > NiMo₆-O (14%) > NiMo₃W₃-O (12%), mientras que la selectividad estuvo dirigida hacia la formación de 1,3 butadieno para NiMo₃W₃-C y, 1-buteno y cis-buteno para NiMo₆-C.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Sr. José Manuel, María Tosta (XRD), Liz Cubillán (FTIR, IVIC), Eleinne Severino (CHNS, IVIC) por su apoyo en el análisis técnico, Yraida Díaz por el apoyo en las síntesis y reacciones HDS. EPP dedica a Ofelia Polo y RPP agradece a su familia.

REFERENCIAS

- [1] V. Babich, *Fuel*, vol. 82, pp. 607-631, 2003.
- [2] J. Chirinos, R. Maldonado, Y. Díaz, J. Brito, *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, vol. 20, pp. 55-60, 2005.
- [3] P. Lobos, "Procesos catalíticos, sus fundamentos y aplicaciones". III Seminario de versatilidad y potenciales. Área Catálisis, Universidad Nacional Francisco de Miranda, Falcón, 2003.
- [4] E. Furimsky, *Appl. Catal. A: Gen* vol. 240, pp. 1-28, 2003.
- [5] E. Puello-Polo., J.L. Brito., *J. Mol. Catal. A: Chem*, vol. 281, pp. 85-92, 2008.
- [6] L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, A. Hardy, L. Gengembre, G. Leclercq, *J. Catal.*, vol. 117, pp. 371-383, 1989.
- [7] E. Matijevic, M. Kerker, H. Beyer, F. Theubert, *Inorg. Chem.*, vol. 2, pp. 581-585, 1963.
- [8] P. Porta, G. Minelli, G. Moretti, I. Pettiti, L.I. Botto, H.J. Thomas., *J. Mater. Chem.*, vol. 4, pp. 541-545, 1994.
- [9] C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas, *Thermochimica Acta*, vol. 232, pp. 183-193, 1994.
- [10] A. Barbosa, *Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de los molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodesulfuración de tiofeno*. Trabajo de posgrado, M.Sc, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela, 1993.
- [11] M. Ayala-G, E. Puello-Polo, P. Quintana, G. González-García, C. Diaz, *RSC Adv.* (5), pp. 102652-102662, 2015.

- [12] T. Xiao, A.P.E. York, V.C. Williams, H. Al-Megren, A. Hanif, X. Zhou, M.L.H. Green, *Chem. Mater.* 12, pp. 3896-3905, 2000.
- [13] K.S.W. Sing, D.H. Everett, A.W. Haul R., L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no 2, pp. 603-619, 1985.
- [14] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, (Springer-Verlag), Berlin, New York, Cap. 1, 1983.
- [15] J.S. Anderson, "Constitution of the Poly-acids", *Nature*, vol. 140, pp. 850, 1937.
- [16] Power Diffraction File. Ed. Newtown Square, Philadelphia, USA., 1995.
- [17] E. Puello-Polo, M. Ayala-G, J.L. Brito, *Catal. Commun.* 53, 9-14, 2014.
- [18] PT.A. Zepeda, A. Infantes-Molina, J.N. Díaz de León, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez, G. Torres-Otañez, B. Pawelec. *Appl. Catal. A: Gen.* 484, 108-121, 2014.
- [19] T-C. Xiao, H.T. Wang, A.P.E. York, V.C. Williams, M.L.H. Green, *J. Catal.* 209, 318-330, 2002.