

Síntesis y caracterización de NiMo₅W/Al₂O₃ modificado con ZnO para la hidrodensnitración de Indol

Synthesis and characterization of NiMo₅W/Al₂O₃ modified with ZnO on the Indole hydrodenitrogenation

Esneyder Puello Polo



Yeiny Muñoz Montes



Miguel Caro Candezano



Universidad del Atlántico, Colombia

OPEN ACCESS

Recibido: 04/07/2022

Aceptado: 13/09/2022

Publicado: 25/11/2022

Correspondencia de autores:
yeinymontes@gmail.com



Copyright 2020
by Investigación e
Innovación en Ingenierías

Resumen

Objetivo: evaluar el efecto de la modificación con óxido de zinc del soporte convencional en catalizadores de hidrosulfuración (HDS) a base polioxometalato Anderson-Evans de NiMo₅W. **Metodología:** Los catalizadores fueron sintetizados por el método de co-precipitación del polioxometalato Anderson-Evans de NiMo₅W sobre Al₂O₃. Los catalizadores se caracterizaron por FRX, MEB/EDS, CHONS, propiedades texturales, FT-IR, Raman y titulación potenciométrica con n-butilamina. **Resultados:** La MEB reveló tamaños de agregados de partículas para NiMo₅W/γ-Al₂O₃ entre 0,7 μm y 4,1 μm, y para NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO entre 0,5 μm y 3,5 μm. Las isothermas fueron de tipo IV característica de materiales mesoporosos, sus áreas específicas fueron γ-Al₂O₃ (207 m²/g), γ-Al₂O₃-ZnO (185 m²/g), NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (97 m²/g) y NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (121 m²/g). FTIR demostró que la inclusión de ZnO en el soporte promueve una mejor adsorción del polioxometalato en la superficie. Raman de los catalizadores solo mostró modos característicos del MoS₂: A_{1g} (378 cm⁻¹) y E_{2g} (404 cm⁻¹). La titulación potenciométrica con n-butilamina indicó mayor densidad de sitios ácidos para NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (20,6 μmol/m²) frente a NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (15,2 μmol/m²). El catalizador NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (95%/67%) presentó mayor conversión de indol e HDN que NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (85%/55%). **Conclusiones:** La reacción de hidrodensnitración de Indol siguió el mecanismo de reacción reportado en la literatura. La reacción de hidrodensnitración de Indol siguió el mecanismo de reacción reportado en la literatura. De ahí que, el catalizador NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (95%/67%) presentó mayor conversión de indol e HDN que NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (85%/55%).

Palabras clave: hidrodensnitración, indol, NiMo₅W fase Anderson-Evans, Al₂O₃, Al₂O₃-ZnO.

Abstract

Objective: in this study, the effect of modification with zinc oxide of the conventional support in hydrodesulfurization (HDS) catalysts based on Anderson-Evans polyoxometalate of NiMo₅W was evaluated. **Methodology:** the catalysts were synthesized by the co-precipitation method of Anderson-Evans polyoxometalate NiMo₅W on Al₂O₃. The catalysts were characterized by XRF, SEM/EDS, CHONS, textural properties, FT-IR, Raman and potentiometric titration with n-butylamine. **Results:** SEM revealed particle aggregate sizes for NiMo₅W/γ-Al₂O₃ between 0.7 μm and 4.1 μm, and for NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO between 0.5 μm and 3.5 μm. The isotherms were type IV characteristic of mesoporous materials, their specific areas were γ-Al₂O₃ (207 m²/g), γ-Al₂O₃-ZnO (185 m²/g), NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (97 m²/g) and NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (121 m²/g). FTIR showed that the inclusion of ZnO in the support promotes a better adsorption of the polyoxometalate on the surface. Raman of the catalysts only showed modes characteristic of MoS₂: A_{1g} (378 cm⁻¹) and E_{2g} (404 cm⁻¹). Potentiometric titration with n-butylamine indicated a higher density of acid sites for NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (20.6 μmol/m²) compared to NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (15.2 μmol/m²). The NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (95%/67%) catalyst presented higher indole and HDN conversion than NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (85%/55%). **Conclusions:** indole hydrodenitrogenation reaction followed the reaction mechanism reported in the literature. Indole hydrodenitrogenation reaction followed the reaction mechanism reported in the literature. Hence, the NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (95%/67%) catalyst presented higher indole and HDN conversion than NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (85%/55%).

Keywords: hydrodenitrogenation, indole, NiMo₅W Anderson-Evans phase, Al₂O₃, Al₂O₃-ZnO.

Introducción

Actualmente, debido a la utilización de crudos más pesados y a las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, el hidrotratamiento se ha convertido en uno de los procesos más importantes de la industria moderna [1]. El creciente aumento de compuestos organonitrogenados en los cortes de petróleo no solo generan serios efectos ambientales, sino que también disminuyen la eficiencia de muchos procesos o reacciones de refinación como el craqueo catalítico (FCC) y la hidrodesulfuración (HDS), haciendo de gran importancia desarrollar catalizadores más activos para la hidrodesnitrógenación (HDN) [2, 3]. El contenido de nitrógeno en el crudo se encuentra en un máximo de 0,5%p/p, que comparado con el de azufre 5,5%, es bajo; sin embargo, algunos de los compuestos de nitrógeno son difíciles frente a la hidroconversión, siendo los indoles y carbazoles los compuestos predominantes en AGO (300-400 ppm) y LCO (800 – 1000 ppm) [6, 7, 8]. En Colombia el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, y Ministerio de Minas y Energías, decidió expedir una reglamentación que conduzca a mejorar la calidad del diésel y la gasolina, hasta alcanzar los estándares internacionales de contenido de azufre a 50 ppm y 150 ppm, y nitrógeno en 239 ppm [4].

Entre las estrategias para obtener nuevos y mejores catalizadores, se encuentra la utilización de nuevas especies de partida y la modificación del soporte catalítico [5]. En este contexto, se han desarrollado nuevos soportes a través de aditivos como boro, flúor, fósforo, silicio, zeolitas, magnesio, titanio, calcio y zinc [6, 7, 8], que pueden ajustar o ayudar en las propiedades redox del soporte, elevar la interacción entre el metal y el promotor, incrementar la dispersión de la fase activa y disminuir la atracción o afinidad entre el soporte, el promotor y el metal activo [9]. De ahí que, realizar la modificación del soporte busca disminuir las interacciones fase activa-soporte, y así obtener fases más dispersas y más reducibles que mejoren la actividad y la selectividad [10]. En este sentido, M. Borque y col. [11], estudiaron la HDS de gasoil y tiofeno, y la reacción simultánea de HDS y HDN de mezcla de gasoil-piridina, utilizando como soporte de catalizadores Co(Ni)Mo, alúmina dopada con TiO₂, cuya actividad aumentó por su alta dispersión con el incrementó la cantidad de TiO₂. La adición de zinc al soporte de Al₂O₃ que realizaron M. Jones y col. produjo alta dispersión del zinc sobre la superficie (< 10 %), el cual se introdujo en las vacancias de la estructura de la alúmina [12]. Por su parte, S. Schmidt al modificar alúmina con zinc hasta un 10 %, originó mayor selectividad en el catalizador y una disminución de los sitios ácidos por formación de enlaces de Zn y grupos terminales de la alúmina [13]. Asimismo, R. Santos y J. A. Biscardi mostraron que la modificación de zeolita β con zinc aumento la reacción de transferencia de hidrógeno (conversión catalítica de n-hexano y propano), demostrando ser un aditivo potencial (< 2%) en el craqueo catalítico fluidizado (FCC) de craqueo de compuestos parafínicos y sulfurados (disminuyendo sitios ácidos) [14,15]. H. Liu y C. Liu prepararon catalizadores de sulfuros de Ni-Zn-Mo, encontrando que la presencia de zinc mejoró la sulfuración de las especies de Mo [16]. Y. Chen y colaboradores, sintetizaron un catalizador multimetálico NiZnAlMoW con estructura en capas, donde el Zn disminuyó la interacción entre la alúmina y los componentes activos Ni, Mo y W, obteniendo más sitios activos para formar más especies activas de Ni(Zn)-Mo(W)-S [17].

Ahora bien, los estudios sobre HDN de compuestos heterocíclicos de 5 miembros, tales como indol son poco extensos [18], comparados con anillos de 6 miembros como la piridina y quinolina [19]. Entre los más rescatables están los trabajos de Kim y Massoth, primeros en estudiar la cinética de HDN de Indol, y demostrando que se presentan tres tipos de sitios, dos para la HYD y uno para la ruptura de enlace C-N [20]. Nguyen estudió la cinética de HDN de Indol utilizando NiMo(P)/Al₂O₃(SiO₂-Al₂O₃), analizó la influencia de la acidez del soporte sobre la HDN, reportando que la HDN ocurre por vía de HYD del anillo aromático y la acidez promueve la adsorción y remoción del compuesto nitrogenado [21]. Posteriormente, Brenda C. Ledesma utilizó una serie de soportes de SiO₂ mesoporoso dopados con Ti para la HDN de Indol,

sus resultados revelaron la presencia de sitios Bronsted en el catalizador que lo hace más activo bajo condiciones suaves de reacción y que la alta fuerza de interacción de la fase activa con el soporte, ayudó a mejorar la dispersión y la HDN [22].

Ahora bien, muchos estudios permiten demuestran que la modificación de la alúmina con zinc genera un cambio en sus propiedades de ácido-base y en las interacciones metal-soporte; asimismo, la presencia de tungsteno en el catalizador convencional NiMo/Al₂O₃ para tener dos centros metálicos activos. Por lo tanto, en este trabajo, se sintetizó y caracterizó NiMoW/Al₂O₃-ZnO aplicado en la hidrodensnitración de indol, junto a su cinética para mostrar los posibles tipos de sitios en el proceso de hidrotreamiento de nitrogenados.

Metodología

Síntesis de soporte γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-ZnO

Se mezclaron bajo agitación constante, 85°C y pH entre 8-10 con agua desionizada, Al(NO₃)₃·9H₂O (sigma-aldrich, ≥98%), CO(NH₂)₂ (sigma-aldrich, 99.0-100.5%), C₆H₁₀O₅ (sigma-aldrich) y C₆H₈O₇ (sigma-aldrich, 99.0%), conservando una relación en peso de 1:0.17:0.54:0.1, respectivamente (hasta formación de un gel). Posteriormente, se secó a 110°C por 12h y después se calcinó a 630°C por 6h. Para el soporte modificado con ZnO se agregó ZnCl₂ (Sigma-Aldrich, 98%) a la mezcla inicial, una relación molar de 0.1 con respecto al soporte catalítico (9.4 % ZnO)[23].

Síntesis de catalizadores (NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ y NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO)

La preparación de la fase tipo Anderson-Evans se realizó por el método de co-precipitación de las soluciones acuosas que contenían (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (merck, 99.3- 101.8 %), Ni(NO₃)₂·6H₂O (merck, ≥98.5%) y (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4H₂O (merck, ≥99.99%), agitando constantemente a temperatura ambiente, y ajustando el pH entre 5 y 6 en una relación Ni:Mo:W=1:5:1. El sólido obtenido, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 105°C por 12h. Por otro lado, para sintetizar los precursores, y se tomaron 5g de γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-ZnO, se mezclaron mecánicamente con 1.8 g de (NH₄)₄[NiMo₅WO₂₄H₆]·7H₂O (20 % Mo) a temperatura ambiente y humectándolo con acetona (sigma-aldrich, 99.9%), hasta la formación de una pasta homogénea, que luego fue secada a 105 °C por 12h [23].

Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores a base de V-NiMo/ γ -Al₂O₃ y V-NiMo/ γ -Al₂O₃-ZnO

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. Las muestras a analizar (sin dilución) sobre base de cera espectrometría de la marca Merck, fueron llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por minuto. El análisis se llevó a cabo con el software SemiQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra. El estudio de área específica (S_{BET}) se realizó en un equipo (Micromeritics 3FLEX™) mediante el método de Brunauer-Emmett-Tellr (BET), a partir de las mediciones de fisisorción de nitrógeno a 77 K. El área específica externa fue evaluada por el método t-plot. El área específica microporosa (S_{micro}) fue calculada por S_{micro} = S_{BET} - S_{ext}. Antes de las medidas, las muestras fueron desmasificadas 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[20]. Los grupos funcionales presentes en catalizador y soportes, se determinaron en un espectrómetro con transformada de Fourier (Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1), en un rango de barrido entre 400 y 4000 cm⁻¹. Antes de las mediciones, se prepararon pastillas de KBr_(s) y fueron secadas a 105°C. Para determinar

la fuerza y la cantidad de sitios ácidos presentes en los soportes y precursores catalíticos se realizó la valoración potenciométrica con n-butilamina 0,1N a una solución que contiene 200 µL del titulante y 0,10 g del sólido en 50 mL de acetonitrilo puro, dicha solución se mantuvo en agitación constante por 3 horas. Para efectuar las medidas se utilizó un medidor de pH (LAQUA-HORIBA scientific) con electrodo (pH/ION/COND-METER- F-74 BW), (Water quality meter)[24]. El análisis elemental CHON-S permitió determinar el porcentaje de azufre presente en los catalizadores después de realizar la activación por sulfuración. Este análisis fue llevado a cabo por oxidación térmica a 1000°C y separación cromatográfica de los gases resultantes usando un equipo EA 1108 Thermo (Carlo Erba) CHNS-O. Los espectros Raman de los catalizadores se registraron utilizando un equipo marca Horiba Scientific modelo LabRam HR Evolution, equipado con un láser de 532 nm, una potencia entre 41,1 KW - 87,6 KW, y un tiempo de integración entre 10s -15s, obteniéndose información sobre los sulfuros metálicos presentes en los catalizadores. Para determinar la morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) con análisis elemental EDS (EDS de Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), se utilizó un microscopio Philips XL-30 con sistema de energía dispersiva para microanálisis con un EDAX DX-4 usando un bombardeo de electrones con 16 kV. Los polvos de las muestras se adhirieron a una cinta con carbón y las micrografías y análisis EDS se realizaron bajo vacío de 1 Pa.

Actividad y ensayo catalítico en la reacción de hidrogenación de indol

Se realizó la activación del catalizador por sulfuración, haciéndole pasar un flujo de 70-80 mL/min de hidrógeno (H₂) saturado con una solución de disulfuro de carbono (CS₂, 2%vol.)/n-heptano, durante 4h en un reactor de flujo continuo y lecho fijo a presión atmosférica y 350°C. Posteriormente, se colocaron 100 mL de la mezcla reactiva que contenía 350ppm Indol (sigma-aldrich, ≥99%)/Decalina (sigma-aldrich, ≥ 96.5%) en un reactor por lotes y se añadieron 400 mg de catalizador. Se purgó con N₂ y luego se presurizó a 450 psi con H₂. Se inició la agitación y ciclo de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 320°C y una presión de 1200 psi. La reacción se llevó a cabo por 4 horas tomando muestras a 0, 30, 60, 120, 180 y 240 min. Finalmente, se analizaron las muestras en un cromatógrafo de gases, con detector de ionización a flama Shimadzu CG-2014, utilizando patrones para la identificación de los reactantes y productos: indol (IND, sigma-aldrich, ≥99%), indolina (HIND, sigma-aldrich, 99%), etilbenceno (EB, sigma-aldrich, 99.8%), etilciclohexano (ECH, sigma-aldrich, ≥99%), o-etilanilina (OEA, sigma-aldrich, 98%).

La conversión de indol y la hidrogenación en la reacción de hidrogenación de indol (HDN) se definen como:

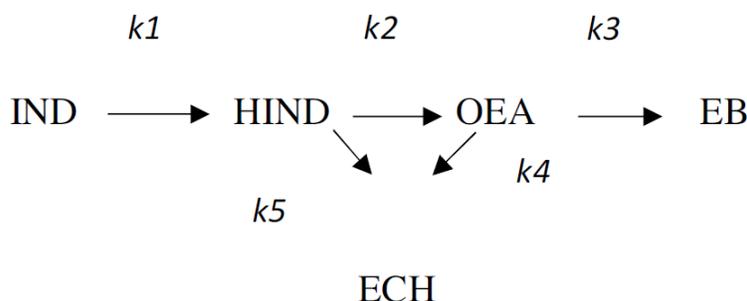
$$\text{Conversión IND} = \frac{[IND_0] - [IND_t]}{[IND_0]} \times 100$$

$$\text{HDN} = \frac{[EB] + [ECH]}{[IND] + [HIND] + [OEA] + [EB] + [ECH]} \times 100$$

Donde IND₀ y IND_t son concentración de indol inicial y concentración de indol a 7 h de reacción.

De acuerdo con los productos obtenidos de la reacción HDN de indol, se contempla la reacción de hidrogenación de IND (saturación del anillo de pirrol) para producir HIN, dando paso a la hidrogenólisis de HIN resultando en la apertura del anillo, para la formación de OEA o la hidrogenación y ruptura del enlace C-N para producir ECH. A partir de la OEA se producen ECH y EB. El EB se produce a partir de la hidrogenación directa del enlace C-N (hidrogenólisis), mientras que ECH proviene de la hidrogenación de anillo de benceno presente en OEA. Teniendo en cuenta lo anterior, se planteó el modelo cinético semiempírico de HDN de acuerdo con el mecanismo presentado en el esquema 1 [22]. Todas las reacciones se supusieron irreversibles

debido al exceso de hidrógeno (considerado constante), por lo que las reacciones se consideran de pseudo-primer orden. El modelo cinético HDN supone la existencia de sitios activos para la hidrogenación y la desnitrogeción.



Esquema 1. rutas de reacción simplificadas propuestas para HDN de indol (Modelo cinético semiempírico de HDN [22]).

El sistema de ecuaciones diferenciales para calcular las constantes catalíticas y las estimaciones de parámetros no lineales se calcularon hasta converger minimizando la desviación de las concentraciones experimentales utilizando el algoritmo Levenberg-Marquardt de la versión libre de Rstudio. En este enfoque, las constantes de velocidad aparente se calcularon como k_1 , k_2 , k_3 , k_4 y k_5 (ecuaciones 1 a 5), que están definidas por $k_n = k_n'K_n$, donde k_n' y K_n son la velocidad intrínseca y las constantes de adsorción de equilibrio, respectivamente.

$$\frac{dIND}{dt} = -k_1 C_{IND} \quad \text{Ec. 1}$$

$$\frac{dHIND}{dt} = k_1 C_{IND} - (k_2 + k_5) C_{HIND} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{dOEA}{dt} = k_2 C_{HIND} - (k_3 + k_4) C_{OEA} \quad \text{Ec. 3}$$

$$\frac{dEB}{dt} = k_3 C_{OEA} \quad \text{Ec. 4}$$

$$\frac{dECH}{dt} = k_5 C_{HIND} + k_4 C_{OEA} \quad \text{Ec. 5}$$

Finalmente, las constantes cinéticas fueron normalizadas por el volumen de reacción (L) y la masa del catalizador (g) después de 7 h de reacción.

Resultados

Análisis Elemental (FRX, CHONS y EDS)

La tabla 1 muestra que la modificación del soporte con óxido de zinc provocó una disminución ligera en el %p/p de Ni, Mo y W, sugiriendo que no hubo diferencias significativas entre los datos teóricos y experimentales por FRX al obtener la relación propuesta de Ni:Mo:W= 1:5:1. Las desviaciones obtenidas entre los datos teóricos y los resultados obtenidos a partir del análisis MEB-EDS, sugieren que el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ presenta una composición más homogénea que el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO, es decir, una mayor dispersión de los metales sobre éste. El %p/p de azufre por CHONS demostró mayor sulfuración en el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (1,51 %p/p S) en comparación con NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ (1,33 %p/p S), lo cual indica que hay menor interacción de la fase activa-soporte; sin embargo, las desviaciones con los

datos esperados para %p/p S (~ 1,72); hace ver que, las condiciones de sulfuración no fue óptima para la sulfuración de W [24].

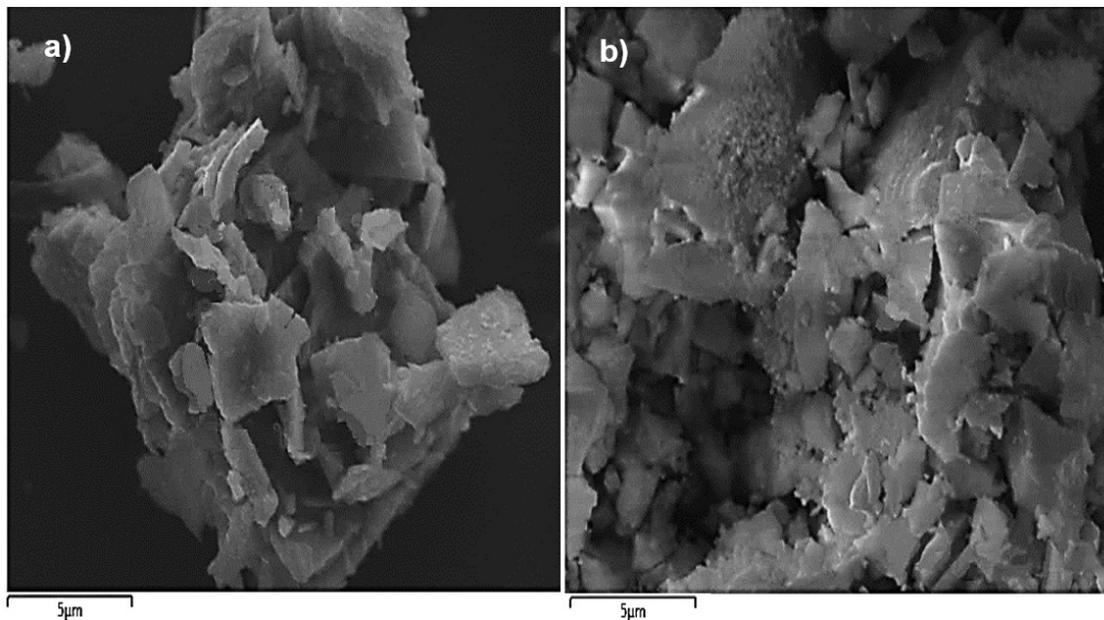
Microscopía Electrónica De Barrido (MEB)

Los catalizadores presentan morfología laminar y conglomerados de partículas con geometrías irregulares como se muestran en la Figura 1 [25]. El catalizador NiMo5W/ γ -Al₂O₃ (Figura 1a) exhibe una distribución superficial de agregados más compacta y dispersión relativamente más uniforme con tamaños entre 0,7 μ m y 4,1 μ m, mientras que el catalizador NiMo5W/ γ -Al₂O₃-ZnO (Figura 1b), exhibe una superficie más agrietada y con una dispersión de partículas variada con tamaños entre 0,5 μ m y 3,5 μ m. MEB permite establecer que el catalizador NiMo5W/ γ -Al₂O₃-ZnO tiene un mayor apilamiento de partículas en su superficie, lo que puede deberse a la introducción del óxido de zinc en el soporte catalítico [24], donde la proporción y el tamaño de la estructura laminar aumenta por la presencia de ZnO [26].

TABLA 1. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS CATALIZADORES [27].

Sólidos	Experimental (%p/p)								
	FRX (%p/p)				MEB-EDS (%p/p)				CHON-S (%p/p)
	Ni	Mo	W	ZnO	Ni	Mo	W	Zn	S
NiMo5W/ γ -Al ₂ O ₃	4,45	36,37	13,94	-	4,90	46,00	16,70	-	1,33
NiMo5W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	4,31	35,52	13,52	4,42	2,30	14,90	13,00	4,5	1,51

Figura 1. Microscopía electrónica de barrido de (a) NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ y (b) NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO [27].



Propiedades Texturales

Todas las isothermas son de tipo IV (Fig. 2), característica de materiales mesoporosos según la clasificación IUPAC (Fig. 3) [28]. Los soportes presentan una histéresis H2, correspondientes a mesoporos tipo cuello de botella, mientras que los catalizadores muestran una combinación de histéresis H2 y H3, característico de mesoporos tipo cuello de botella y aglomerados de partículas en forma de placas con distribución de

tamaño de poros no uniforme [28, 29]. Las características texturales de los soportes y catalizadores se resumen en la Tabla 2, donde el área específica y el volumen de poros aumentó en el orden: NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ < NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO < γ -Al₂O₃-ZnO < γ -Al₂O₃. El área específica y diámetro de poros disminuyó de 207 m²/g y 7,3 nm en Al₂O₃ a 185 m²/g y 5,9 nm en Al₂O₃-ZnO, lo cual puede ser debido a la inclusión del ZnO. El volumen de mesoporo se mantiene constante ~ 0,25 cm³/g; sugiriendo que el ZnO está alrededor del poro y podría hacer parte de la estructura del Al₂O₃ (Zn²⁺ (0,075 nm) > Al³⁺ (0,053 nm)), hecho que se comprueba al comparar la relación S_{micro}/SBET= 10 % para Al₂O₃ y 3 % para Al₂O₃-ZnO, donde el ZnO induce la reducción de la microporosidad en el soporte. Para los catalizadores, el contenido de Mo, W y Ni, promueve la disminución del área específica y el diámetro de poros de 121 m²/g y 7,5 nm en NiMo5W/ γ -Al₂O₃-ZnO a 97 m²/g y 5,9 nm en NiMo5W/ γ -Al₂O₃, lo que se relaciona con la migración de los metales a los poros del soporte durante el proceso de impregnación, siendo el efecto menos marcado para el material que contiene ZnO [30]. Con respecto a la distribución del tamaño de los poros, la mayoría de los tamaños de los poros se ubican alrededor de 8 nm (mesoporos); sin embargo, en el catalizador NiMo5W/ γ -Al₂O₃-ZnO hay otro máximo en la distribución (pico u hombro), a tamaños de poros inferiores, alrededor de 1-3 nm, lo que corresponde a una distribución bimodal para estos materiales (Fig. 3, cambios en la histéresis de las isotermas) [31].

Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores, (·) γ -Al₂O₃, (♦) γ -Al₂O₃-ZnO, (▲) NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, (■) NiMo5W/ γ -Al₂O₃-ZnO [27].

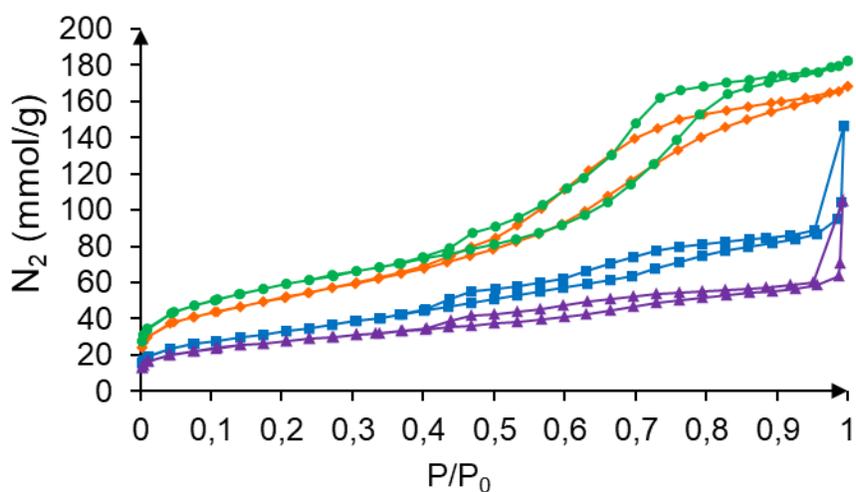
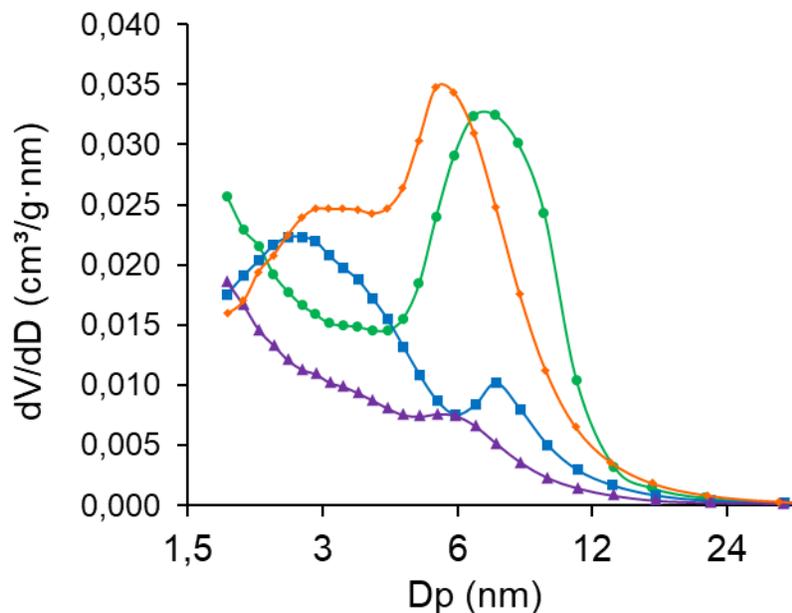


TABLA 2. PROPIEDADES TEXTURALES DE CATALIZADORES Y SOPORTES[27].

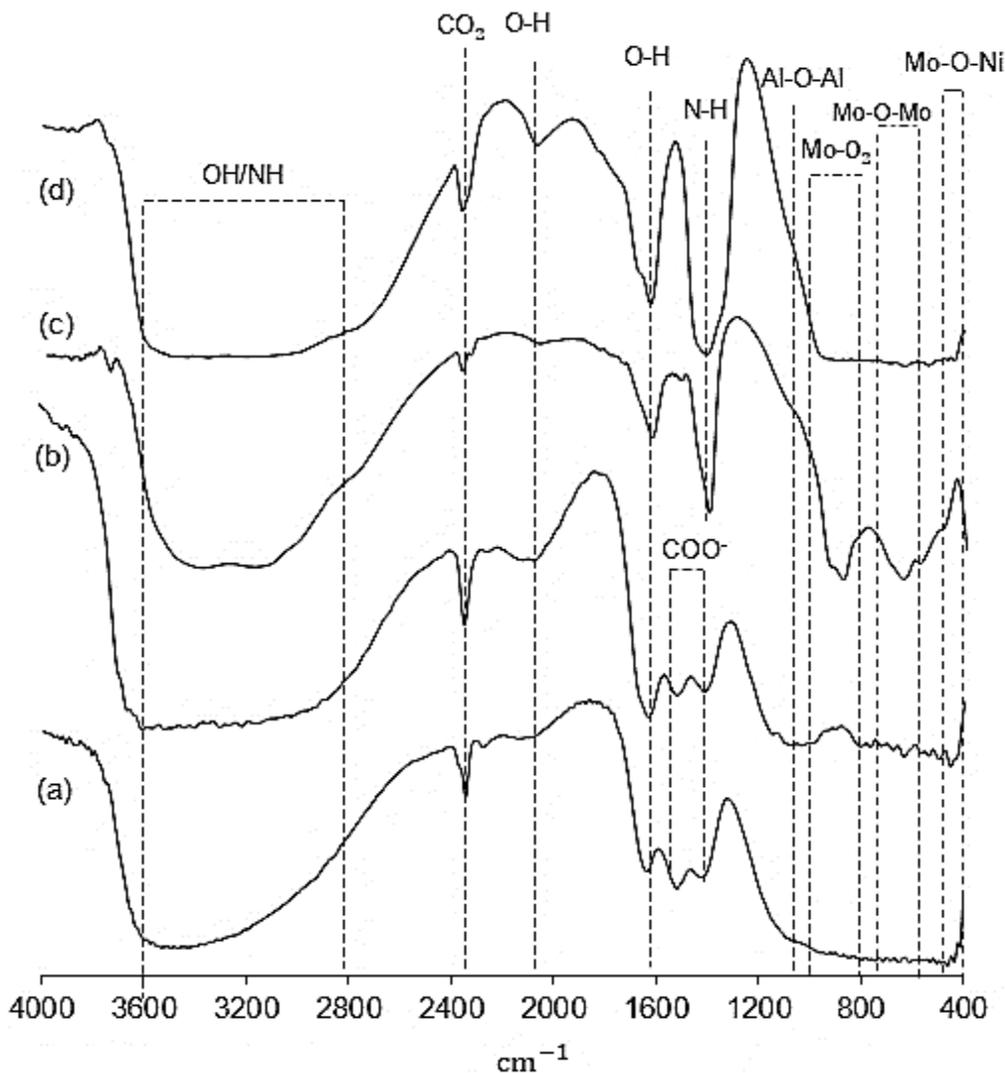
Sólidos	SBET (m ² /g)	Sext (m ² /g)	Smicro (m ² /g)	Dp (nm)	Vmeso (cm ³ /g)	Vmicro (cm ³ /g)	VT (cm ³ /g)	Smicro/SBET (%)
γ -Al ₂ O ₃	207	186	21	7,3	0,25	0,009	0,26	10
γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	185	179	6	5,9 ; 2,9	0,25	0,001	0,25	3
NiMo5W/ γ -Al ₂ O ₃	97	87	11	5,9	0,15	0,005	0,15	10
NiMo5W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	121	124	3	7,5 ; 2,7	0,22	-	0,22	2

Figura 3. Distribución volumen de poro de los soportes y catalizadores, (●) γ - Al_2O_3 , (◆) γ - Al_2O_3 -ZnO, (▲) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma$ - Al_2O_3 , (■) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma$ - Al_2O_3 -ZnO [27].



Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

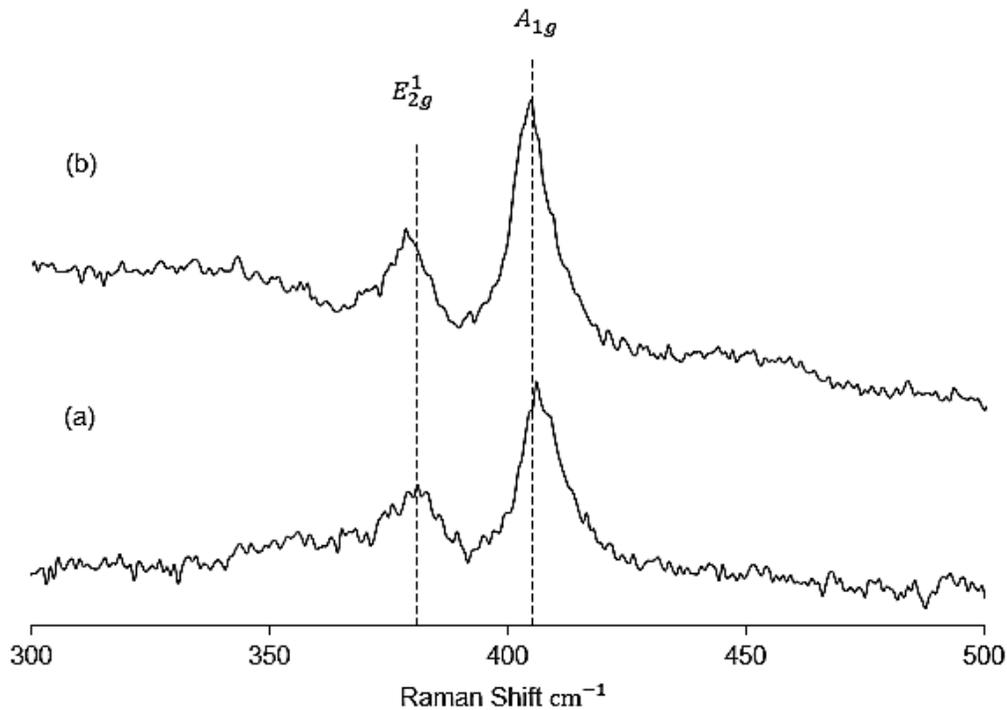
Los espectros de vibración FT-IR para los catalizadores y soportes en el rango de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, se observan en la Fig. 4. Las bandas que aparecen aproximadamente en las regiones entre $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ y $3370\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los estiramientos O-H y/o N-H, las flexiones O-H y N-H, y CO_2 presente en el ambiente durante la medición [32]. Las bandas entre 1600 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} presentes en los soportes están asociadas a la tensión de grupos carboxilatos (COO) enlazados con átomos de aluminio aportados durante la síntesis de alúmina. Alrededor de 439 cm^{-1} y 583 cm^{-1} aparecen las bandas relacionadas con el enlace Zn-O-Al, no observadas en el espectro, lo que podría indicar que el zinc se encuentra dentro de la estructura del soporte y/o el polioxomolibdotungstato esté adsorbido sobre estos sitios en la superficie del soporte modificado [33]. Los polioxomolibdatos se caracterizan por presentar tres bandas a $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, $750\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ y $<450\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los estiramientos simétricos y anti-simétricos del enlace dióxido terminal Mo-O_2 y las vibraciones de las uniones puentes Mo-O-Mo , lo cual nos indica la presencia de óxidos Mo en los catalizadores y las vibraciones características del enlace tipo puente Mo-O-Ni respectivamente, observadas sólo en el catalizador $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma$ - Al_2O_3 , indicando que el ZnO puede promover la amorficidad de la alúmina que impide observar los modos vibracionales por FTIR del polioxomolibdotungstato sobre la superficie [34].

Figura 4. Espectros FT-IR de (a) γ -Al₂O₃, (b) γ -Al₂O₃-ZnO, (c) NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ y (d) NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO [27].

Espectroscopía Raman

En la Figura 5 se presenta el espectro Raman característico de la formación del sulfuro de molibdeno (MoS₂), donde el modo A_{1g} corresponde a una vibración fuera del plano de los átomos de azufre, mientras que el modo E_{2g}¹ a una vibración en el plano de los átomos de molibdeno y azufre [35]. Los modos vibracionales E_{2g}¹ y A_{1g} para el MoS₂ han sido reportados a 378 cm⁻¹ y 404 cm⁻¹, y para el WS₂ a 351cm⁻¹ y 420 cm⁻¹ (no observada). En el espectro Raman para los catalizadores obtenidos se distinguen las señales asociadas MoS₂ a 383cm⁻¹ y 406cm⁻¹ para el NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, y para el NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO a 378cm⁻¹ y 405cm⁻¹, observándose un aumento en la frecuencia de los dos modos de vibración de NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO a NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, indicando que existe una mayor interacción de la fase activa con el soporte. La diferencia de intensidad de los catalizadores apunta a que la modificación con ZnO provoca un mayor apilamiento y número de capas de sulfuro de molibdeno (3-4 capas). Las señales relacionadas al sulfuro de tungsteno (WS₂) no son observadas, esto puede relacionarse en el hecho de que los catalizadores de tungsteno provenientes de sales oxídicas son difíciles de sulfurar, debido a que los enlaces W-O-Al y/o los W-O son más fuertes con respecto a los enlaces Mo-O-Al y/o Mo-O, como también se demostró en el análisis elemental [36].

Figura 5. Espectro Raman de los catalizadores (a) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (b) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [27].



Determinación de acidez superficial mediante la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina

La Figura 6 exhibe la titulación potenciométrica de los soportes y catalizadores sintetizados. La máxima fuerza ácida obtenida fue de -170,4, -155,8, -95,9 y -12,7 mV para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$; indicando que los catalizadores y soportes presentan sitios ácidos débiles y muy débiles, respectivamente [37]. Por otro lado, la tabla 3 exhibe que la cantidad de sitios ácidos aumenta de la siguiente manera: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugiriendo que ZnO conlleva a una disminución de los sitios ácidos debido a la formación de enlaces entre el Zn y grupos terminales de la alúmina o que éste ocupe sitios de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dentro de su estructura [36]. Teniendo en cuenta los resultados de área específica y la cantidad total de sitios ácidos, se determinó la densidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), obteniendo valores de $20,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $15,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ver tabla 3.).

Fig. 6 Titulación potenciométrica con n-butilamina de soportes y catalizadores (♦) γ -Al₂O₃, (●) γ -Al₂O₃-ZnO, (▲) NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, (■) NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO [27].

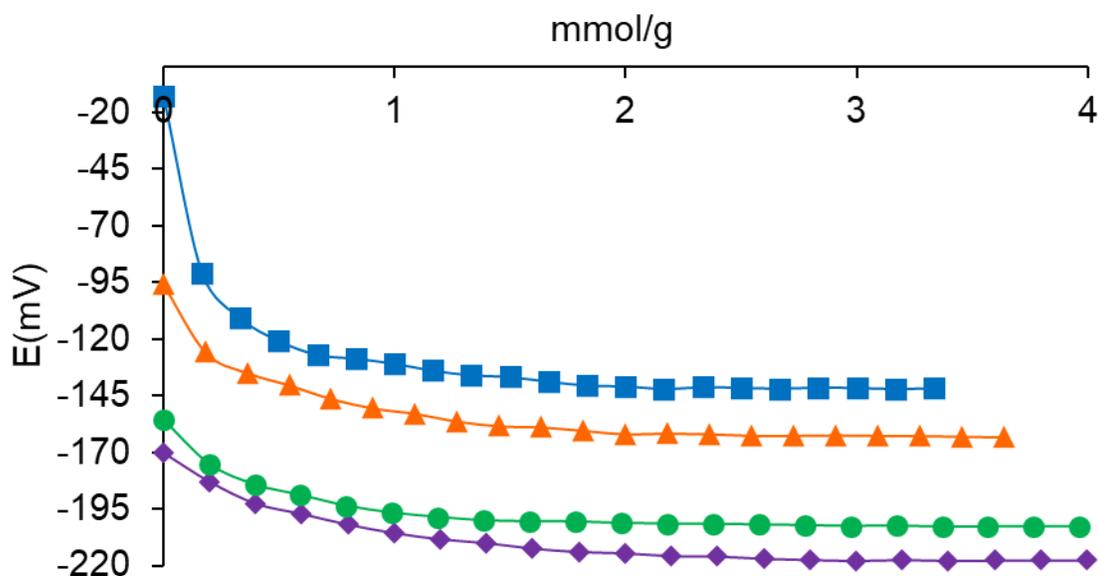


TABLA 3. DETERMINACIÓN DE ACIDEZ SUPERFICIAL MEDIANTE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON N-BUTILAMINA [27].

Sólidos	Cantidad de sitios ácidos (mmol/g)	Densidad de sitios (μmol/m ²)	Potencial E _i (mV)	Clasificación
γ-Al ₂ O ₃	1,99	9,7	-170,4	Muy débil
γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	1,95	10,6	-155,8	Muy débil
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃	2,00	20,6	-95,9	Débil
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	1,83	15,2	-12,7	Débil

Evaluación catalítica de la hidrogenación de indol

La tabla 4 muestra que el catalizador NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO presentó una conversión de indol y HDN después de 7 h de reacción, siendo mayor que el catalizador NiMo₅W/γ-Al₂O₃, 95 y 67% vs 85 y 55%, respectivamente.

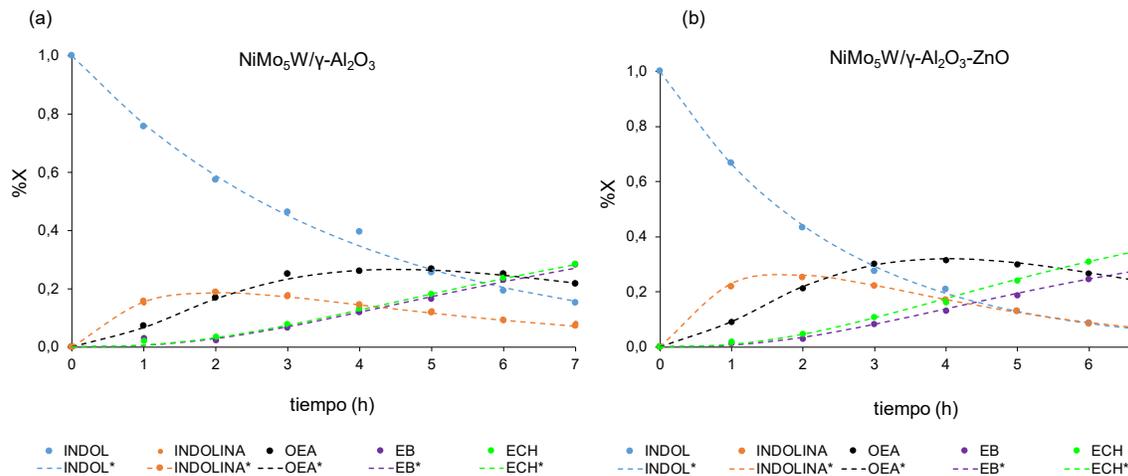
TABLA 4. CONSTANTES DE VELOCIDAD APARENTE DE LOS CATALIZADORES NiMo₅W/γ-Al₂O₃ Y NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO PARA LA HDN DE IND SEGÚN EL MECANISMO DE REACCIÓN QUE SE MUESTRA EN EL ESQUEMA 1 [27].

Catalizador	Constante de velocidad HDN x 105 L/(gcat·s)					Conversión (%)	
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	Indol	HDN
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃	1.84	5.73	1.39	1.40	0.066	85	55
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	2.83	5.21	1.25	1.52	0.006	95	67

En cuanto a su selectividad a productos obtenidos en función del tiempo de reacción de datos teóricos (modelo cinético) vs. datos experimentales para NiMo₅W/γ-Al₂O₃ y NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO se observa en la figura 8 [38]. Las constantes de velocidad mostradas en la tabla 4 dejan ver que, ambos catalizadores siguen la ruta de formación de OEA a partir de indolina; no obstante, en el paso posterior depende mucho del tipo de catalizador, es decir, el catalizador modificado con ZnO sigue la ruta de hidrogenación de OEA a ECH en mayor proporción, mientras que el catalizador no modificado sigue la ruta de OEA a EB en mayor

proporción; este hecho pone de manifiesto el mejoramiento de las propiedades hidrogenante del material por la presencia de ZnO, probablemente por la capacidad del ZnO de adsorber moléculas básicas como la OEA y el clivaje del enlace C-N como han mostrado los trabajos de Zhang [39].

Figura 8. Composición de reactivos y productos de reacción HDN de indol utilizando catalizadores: (a) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (b) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Las curvas ajustadas se basaron en las Ecuaciones (1)–(5) del esquema 1 [27].



Conclusiones

- El análisis elemental por FRX de los catalizadores encontró que los valores de relación Ni:Mo:W de 1:5:1 corresponde a la fase activa de fórmula NiMo_5W .
- Según la MEB-EDS, la inclusión de óxido de zinc en el soporte provocó disminución de la dispersión de la fase activa y tamaño de partículas, siendo para el catalizador $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,7 y 4,1 μm) frente a $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (0,5 y 3,5 μm). Los catalizadores presentan morfología laminar, donde la proporción y tamaño aumenta con la presencia de óxido de zinc.
- La modificación del soporte con ZnO provocó disminución de las propiedades texturales sin destrucción de la estructura mesoporosa para los soportes y catalizadores. El área específica y diámetro disminuyó de 207 m^2/g y 7,3 nm en Al_2O_3 a 185 m^2/g y 5,9 nm en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.
- La espectroscopía infrarroja FT-IR de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, no mostró señales relacionadas a óxidos de Zn ni de aluminato de zinc, lo indica que el zinc se encuentra dentro de la estructura del soporte. El catalizador $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibió señales características del polioxomolibdotungstato de níquel, no observadas en $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, posiblemente a la promoción por parte del óxido de zinc a la adsorción del polioxomolibdato sobre la superficie del soporte.
- Los análisis de Espectroscopia Raman, de los catalizadores modificados y sin modificar con ZnO mostraron dos modos Raman activos característicos del MoS_2 . El modo A_{1g} y el modo E_{2g}^1 , lo cual demuestra la presencia y estructura molecular de los sulfuros de molibdeno superficiales.
- La determinación de acidez demostró que los soportes presentan sitios ácidos muy débiles, mientras que los catalizadores sitios ácidos débil, donde la cantidad de sitios ácidos (mmol/g) aumenta de la siguiente manera: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- La reacción de hidrodeshidrogenación de Indol siguió el mecanismo de reacción reportado en la literatura. El catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (95%/67%) presentó mayor conversión de indol e HDN que NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ (85%/55%).
- La incorporación de zinc aumentó la capacidad hidrogenante del catalizador y tomar la ruta de reacción en mayor proporción de OEA a ECH y el catalizador sin ZnO la ruta de OEA a EB.

Referencias Bibliográficas

1. J. R. Anderson y M. Boudart, *Catalysis: Science and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
2. W. Han, H. Nie, X. Long, D. Li, "A study on the role of Ni atoms in the HDN activity of NiMoS₂/Al₂O₃ catalyst", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 593, Mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117458>
3. R. Prins, "Catalytic hydrodenitrogenation", *J. Adv. Catal. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 399-464, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)46025-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)46025-7)
4. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, y Ministerio de Minas y Energías, Resolución 90963 (2014) y 40619 (2017). pp. 1-3, 5.
5. F. Rashidi, T. Sasaki, A. M. Rashidi, A. Nemati Kharat, y K. J. Jozani, «Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity», *J. Catal.*, vol. 299, pp. 321-335, mar. 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2012.11.012.
6. M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, Support effects on hydrotreating catalysts. *Catal. Today* 10, (1991), 489.
7. R. Palcheva, L. Kalužná, A. Spojakina, K. Jiráková, G. Tyuliev, Chin. NiMo/ γ -Al₂O₃ Catalysts from Ni Heteropolyoxomolybdate and Effect of Alumina Modification by B, Co, or Ni *J. Catal.* 33, (2012), 952
8. [8] Jiráková, M. Kraus, Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts *Appl. Catal.* 27, (1986), 21-29.
9. A. Polo, E. Puello-Polo, C. Diaz-Urbe, "Influence of Ce in the thiophene hydrodesulfurization using catalytic precursor of alumina supported Anderson-type nickel heteropolyoxomolybdates", *Prospectiva*, Vol 15, 74-82, 2017. <https://doi.org/10.15665/rp.v15i1.755>
10. M. Borque, A. Lopez-Agudo, E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedenio, J. Ramirez, "Catalytic activities of Co (Ni) Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: Effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 180, pp. 53-61, 1991. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00377-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00377-9)
11. M. Jones, G. Hutchings, D. Willock, J. Scott, S. Taylor, "Zinc promoted alumina catalysts for the fluorination of chlorofluorocarbons", *J. Catal.*, Vol. 364, pp. 102-111, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.05.012>
12. S. Schmidt, M. Peurla, N. Kumar, K. Eränen, Y. Murzin, Y. Salmi, "Preparation of selective ZnCl₂/alumina catalysts for methyl chloride synthesis: Influence of pH, precursor and zinc loading", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 490, pp. 117-127, Ene. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.008>
13. R. Santos, D. Freire, D. De Aguiar, L. Lau, A. Pontes, "Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite", *Mol. Catal.*, Vol. 470, pp. 112-119, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.04.001>

14. J. Biscardi, G. Meitzner, E. Iglesia, "Structure and Density of Active Zn Species in Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts", *J. Catal.*, Vol. 179, pp. 192-202, Oct. 1998. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2177>
15. H. Liu, C. Liu, C. Yin, Y. Chai, Y. Li, D. Liu, X. Li, Y. Wang, "Preparation of highly active unsupported nickel-zinc-molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 174, pp. 264-276, Sep. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.009>
16. Y. Chen, L. Wang, Y. Zhang, T. Liu, X. Liu, Z. Jiang, C. Li, "A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 474, pp. 69-77, Mar. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.002>
17. Topsoe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis*. Anderson JR, Boudart M. (eds) *Catálisis. Catálisis-Ciencia y Tecnología*, vol 11. Springer, Berlín, Heidelberg. 1996.
18. L. Zhang, G. Karakas, U.S. Ozkan, NiMoS/ γ -Al₂O₃ Catalysts: The Nature and the Aging Behavior of Active Sites in HDN Reactions. *J. Catal.* 178, (1998), 457-465.
19. Kim, S.C, Massoth, F.E. Kinetics of the Hydrodenitrogenation of Indole. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, (2000), 1705-1712
20. Nguyen, T.M., Pirngruber, G., Chainet, Fayolle, T.M., Geantet, C. F., Indole Hydrodenitrogenation over Alumina and Silica-Alumina-Supported Sulfide Catalysts Comparison with Quinoline. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, (2017), 11088-11099
21. Ledesma, CB., Anunziata, A.O., Beltramonte, RA. HDN of indole over Ir-modified Ti-SBA-15 Applied Catalysis B: Environmental 192, (2016), 220-233.
22. K. Castillo, M. Rueda y E. Puello-Polo, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]·7H₂O/V₂O₅/Al₂O₃-ZnO PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE MEZCLAS DE DIBENZOTIOFENO)", *Prospectiva*, Vol. 20 N° 2, 2022. <http://doi.org/10.15665/rp.v20i2.2944>.
23. Y. Chen, L. Wang, X. Liu, T. Liu, B. Huang B, P. Li, Z. Jiang, C. Li, "Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on multi-metallic bulk catalyst NiAlZnMoW: Effect of Zn", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 504, pp. 319-327, Sep. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.039>
24. J. A. Mendoza-Nieto, A. Vizueth-Montes de Oca, L. A. Calzada, T. E. Klimova, "Trimetallic NiMoW and CoMoW catalysts supported on SBA-15 modified with titania or zirconia for deep hydrodesulfurization", *Catal. Today*, Jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.023>
25. Y. Yi, B. Zhang, X. Jin, L. Wang, C. Williams, G. Xiong, D. Su, C. Liang, "Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 351, pp. 120-127, Dec. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.09.024>
26. Y. J. Muñoz, Y. C. Leones, "síntesis y caracterización de NiMoW soportado en Al₂O₃ modificada con ZnO aplicado a la hidrodensitrogenación de indol", Tesis Pregrado., Facultad Ciencias Básicas., Universidad del Atlántico, Barranquilla, 2020.
27. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, Vol. 2, London 1982. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
28. E. Puello-Polo, E. Marquez, J. L. Brito, "One-pot synthesis of Nb-modified Al₂O₃ support for NiMo hydrodesulfurization catalysts", *J. of sol-gel Sci. and Tech.*, Sep. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4792-x>
29. V. Vega-Garita, M. Matamoros-Quesada, J. Vega-Baudrit, "Síntesis de CeO₂: propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas", *Tecnología en Marcha.*, Vol. 27, pp. 62-69, Sep. 2014. <https://doi.org/10.18845/tm.v27i3.2067>

30. E. Puello, Y. Díaz, J. L. Brito, "Effect of the structural modification by carbiding of alumina supported Anderson-type $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on hydrodesulfurization, hydrodechlorination and selective oxidation", *Catal. Communications.*, Vol. 29, pp. 89-93, Aug. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.017>
31. C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, V. Harle, S. Benazeth, C. Marhic, M. Danot, "Two Cation Disulfide Layers in the $\text{W}_x\text{Mo}_{(1-x)}\text{S}_2$ Lamellar Solid Solution", *J. of Solid-State Chem.*, Vol. 160, pp. 147-155, Aug. 2001. 160. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9208>
32. L. Zhang, Y. Li, H. Guo, H. Zhang, N. Zhang, T. Hayat, Y. Sun, "Decontamination of U(VI) on graphene oxide/ Al_2O_3 composites investigated by XRD, FT-IR and XPS techniques", *Env. Pollution*, Vol. 248, pp. 332-338, May. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.126>
33. R. Huirache-Acuña R, E. Rivera-Muñoz, B. Pawelec, M. Ostrooumov, R. Maya-Yescas, J. Ricoa, "The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts", *Catal. Today*, Vol. 220-222, pp. 301-309, Mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.019>
34. C. Wu, X. Chang, T. Chu, H. Chen, C. Wu, S. Lin, "Establishment of 2D Crystal Heterostructures by Sulfurization of Sequential Transition Metal Depositions: Preparation, Characterization, and Selective Growth", *Nano lett*, Vol. 16, pp. 7093-7097, Nov. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03353>
35. Julio-Julio, J. J., Puello-Polo, E., & Brito, J. (2016). Synthesis and characterization of alumina supported Ni-Mo (W) Anderson type heteropolyoxoanions: Thiophene hydrodesulfurization activity. *Iteckne*, 13(1), 36-43.
36. R. Cid, G. Pecchi, "Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts", *Appl. Catal.*, Vol. 14, pp. 15-21, 1895. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84340-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84340-7)
37. M. Nguyen, G. Pirngruber, F. Albrieux, F. Chainet, M. Tayakout-Fayolle, C. Geantet, "Molecular-Level Insights into Coker/Straight-Run Gas Oil Hydrodenitrogenation by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Energy Fuels*, Vol. 33, pp. 1467-1472, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04432>.
38. Y. Zhang et al., «Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 119-120, pp. 13-19, may 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.02.004.