

ACTIVIDAD EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE CATALIZADORES Pt-Mo SOPORTADOS EN MCM-41: EFECTO DEL CONTENIDO DE PLATINO

ERNESTO BASTARDO-GONZÁLEZ^{1*}, PAULINO BETANCOURT² Y JOAQUÍN L. BRITO³

¹ Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies. Cumaná-Venezuela.

² Universidad Central de Venezuela. Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Centro de catálisis, Petróleo y Petroquímica. Caracas-Venezuela.

³ Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Carretera Panamericana Km 11 - Altos de Pipe. Caracas-Venezuela.

* e-mail: ernieluis@hotmail.com

Recibido: julio 2017

Aprobado para publicación: agosto 2017

RESUMEN

Se prepararon catalizadores con molibdeno como fase activa al 12% en masa, promovidos con platino con relaciones en masa 0, 0,50, 1 y 2% soportados en un tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41. Por análisis de difracción de rayos X se observó que el soporte presentó las cuatro reflexiones características de la estructura hexagonal del MCM-41, mientras que los catalizadores mostraron la fase oxidada del MoO₃ ortorrómbico y del Pt metálico. Por adsorción de N₂ el soporte mostró un área específica de 1022 m²/g y una isoterma del tipo IV, típica de materiales mesoporosos, mientras que los catalizadores mostraron áreas específicas menores e isotermas que reflejaron que retenían la naturaleza mesoporosa. Por MEB se observó la morfología característica del soporte, pero se apreció la aparición de nuevas morfologías una vez impregnados los metales, observadas también por MET. Los catalizadores fueron activos para las pruebas de hidrotreatment usadas, con una tendencia a la hidrogenación directa de los sustratos, la cual dependía claramente del contenido de platino en los catalizadores.

Palabras clave: Hidrotreatment, MCM-41, Catalizadores, Pt-Mo, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación

ACTIVITY IN HYDROTREATING REACTIONS OF Pt-Mo CATALYSTS SUPPORTED ON MCM-41: EFFECT OF THE PLATINIUM LOADING

ABSTRACT

Catalysts with molybdenum as active phase at 12% in mass and promoted with platinum with mass relations of 0, 0.50, 1 and 2% supported on a mesoporous molecular sieve MCM-41 type were prepared. By X ray diffraction analysis it was observed that the support presented the four characteristic reflections of the hexagonal structure of MCM-41, while the catalysts showed the orthorhombic oxide MoO₃ and metallic platinum phases. By N₂ adsorption the support showed a specific area of 1022 m²/g and an isotherm type IV, typical of mesoporous materials, while the catalysts showed lower specific areas and isotherms which reflected the retention of the mesoporous nature. By SEM it was observed the characteristic morphology of the support, but it was appreciated the apparition of new morphologies when the metals were impregnated, also observed by MET. The catalysts were active for the used hydrotreatment test with a tendency towards direct hydrogenation of the substrates, which clearly depended on the platinum loading in the catalysts.

Keywords: Hydrotreatment, MCM-41, Catalysts, Pt-Mo, hydrodesulphurization, hydrodesnitrogenation

INTRODUCCIÓN

Debido a las más estrictas legislaciones para evitar la alta contaminación producto de la combustión de diesel y otros combustibles fósiles que contienen heteroátomos tales

como azufre, nitrógeno entre otros, grandes esfuerzos se han realizado para sintetizar nuevos catalizadores diferente a los convencionales NiMo, CoMo, WNi soportados sobre alúmina (Muthu Kumaran et al. 2006). La hidrogenación catalítica es un proceso muy importante para reducir el

contenido de compuestos aromáticos de los combustibles, puesto que luego de los procesos de hidrodesulfuración y desnitrogenación ellos usualmente contienen alto contenido de compuestos aromáticos, los cuales no solamente reducen el índice de cetano (reduciendo la velocidad de combustión del diesel en motores) sino que también generan emisión de partículas en los gases emitidos (Carrión et al. 2006). El platino ha sido extensivamente usado en reacciones de hidroisomerización y en procesos de hidrogenación y deshidrogenación (López et al. 2011), sin embargo también se ha utilizado en catalizadores monometálicos para procesos en hidrot ratamiento (Baldovino-Medrano *et al.*, 2008, Gulková et al. 2009).

El uso de metales nobles ha sido reportado como promotores de catalizadores MoO_3 en reacciones de hidrot ratamiento (Meriño et al. 2000, Paál et al. 2001, Navarro et al. 1996, Herbst et al. 2010), obteniendo resultados para HDS comparables a la efectividad de catalizadores CoMo /alúmina e inclusive con mejores resultados para reacciones de HDN. Recientemente, catalizadores bimetálicos PtMo han sido probados exitosamente para reacciones en HDS, donde se ha encontrado gran actividad, explicada por su resistencia a la desactivación por el proceso de sulfuración, encontrado que la presencia del metal mejora considerablemente la actividad catalítica de catalizadores de molibdeno. Por tal motivo, el efecto de la cantidad de platino incorporado en los catalizadores también ha sido estudiado (Pinzón et al. 2006, Wang et al. 1997). El uso de tamices moleculares mesoporosos en la preparación de catalizadores PtMo buscando mayores áreas superficiales y mejor dispersión de las fases componentes ha comenzado a capturar el interés de los investigadores (Carrión et al. 2006, Souza et al. 2015). Por eso, este trabajo se basó en el estudio de catalizadores Pt-Mo soportados en un tamiz molecular del tipo MCM-41 para aprovechar sus extraordinarias propiedades como lo son su elevada área específica y bien definida estructura porosa.

MARCO METODOLÓGICO

Síntesis del material MCM-41 puro de óxido de silicio

Se preparó una solución mezclando 150 ml de agua desionizada y 14 ml de hidróxido de tetrametilamonio al 25% v/v con agitación constante, y luego se disolvieron 9,25 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio bajo agitación constante a 60 °C. Seguidamente, se añadió poco a poco una solución previamente preparada de 28 g de silicato de sodio noahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) disueltos en 100 ml de agua desionizada a la solución con el surfactante bajo agitación constante. Se ajustó el pH a 9 con la adición de

ácido sulfúrico diluido al 10% m/m, y se agitó durante 2,5 horas aun a 60°C. El gel obtenido se dejó en añejamiento por 24 horas, se recuperó el sólido por filtración al vacío, se lavó con agua destilada, y se secó en una estufa a 70 °C durante toda la noche. Finalmente, el sólido se calcinó en una mufla a 550 °C, durante 8 horas, para así obtener el material mesoporoso puro de óxido de silicio MCM-41.

Preparación de los catalizadores platino-molibdeno soportados en MCM-41

Se pesó la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio tetrahidratado y se disolvió en 50 ml de agua desionizada. Seguidamente, se añadieron 2,0 g del MCM-41, y se agitó continuamente la suspensión a 70 °C hasta total sequedad. Posteriormente, el sólido resultante se dejó secar en la estufa a 80 °C y se calcinó a 500 °C por 5 horas. Luego, se pesó la cantidad requerida de ácido hexacloroplatínico hexahidratado y se disolvió en 50 ml de agua desionizada. A esta solución se le agregó el sólido que se calcinó anteriormente conteniendo al molibdeno ($\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$). Se procedió de forma similar a la descrita anteriormente, calentando a 70 °C con agitación constantemente hasta completa sequedad. El sólido se colocó en una estufa a 80 °C toda la noche y se calcinó a 500 °C por 5 horas. Así se obtuvieron los catalizadores 12% en masa en molibdeno y 0, 0,50, 1 y 2% en masa de platino sobre el soporte MCM-41.

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Caracterización fisicoquímica

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (1,5418 Å) y filtro de níquel, una velocidad de paso de 0,02°/segundo en el rango 1-10°/2θ y 20-50°/2θ. Las propiedades texturales fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del N_2 líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de desorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de 10^{-2} Torr. La morfología fue observada a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX) a través del modo de emisión de energía dispersada. Para la obtención de las micrografías por

microscopía electrónica de transmisión (MET) se empleó un microscopio electrónico marca Hitachi, modelo H-600 con un voltaje de aceleración de 100 kV.

Medidas de actividad catalítica

Para la realización de las pruebas catalíticas de hidrotratamiento se utilizó un procedimiento similar al reportado por Betancourt *et al.* (2000), el cual consistió de las siguientes etapas:

Tratamiento de pre-sulfuración

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de pre-sulfuración, previo a las diversas pruebas catalíticas. Para las reacciones de HDS de benzotiofeno y HDN de piridina se usó un flujo de alimentación de 66,6% en volumen de heptano, y 33,3% de dimetildisulfuro (DMDS), con un flujo de hidrógeno de 4,4 L/h, a una presión de un bar y una temperatura de 623 K.

Reacción de hidrotratamiento

Las reacciones de hidrodesulfuración de benzotiofeno e hidrodesnitrogenación de piridina fueron llevadas a cabo en un sistema de alta presión en línea con un cromatógrafo de gas (Intersmat IGC 131) equipado con una columna capilar (WCOT fumed silica, CP Sil-5 CB de Chrompack). HDS de benzotiofeno (pureza >98%, Fluka) e HDN de piridina (pureza >99.5%, Fluka) fueron llevados a cabo usando 250 mg de cada catalizador en cada prueba, con un flujo de hidrógeno de 6 L/h y una velocidad de flujo del correspondiente compuesto hidrocarbonado de 2 cm³/h, a una presión de 33 bar y una temperatura de 573 K. En todos los casos las conversiones fueron medidas por al menos, 15 horas de flujo. Después de este periodo de tiempo se obtuvieron, al menos, cuatro medidas consecutivas con la misma conversión, indicando que el estado estacionario fue alcanzado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos X del material MCM-41 antes de calcinar y calcinado se muestran en la Figura 1.

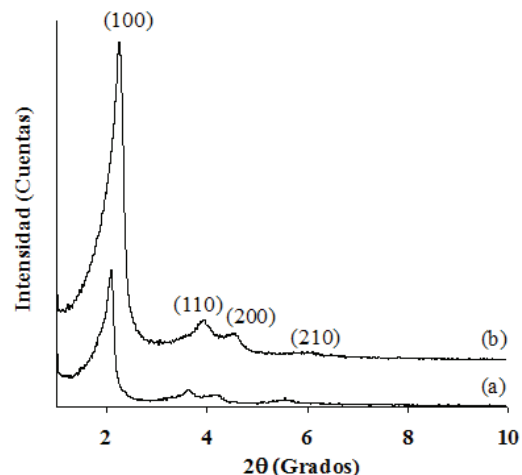


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X del material MCM-41 (a) antes de calcinar y (b) calcinado

Se puede observar que el patrón muestra una reflexión basal en el plano (100) y tres de menos intensidad en los planos (110), (200) y (210) las cuales son atribuidas a una estructura hexagonal, ampliamente reportada en la bibliografía (Beck *et al.* 1992, Kresge *et al.* 1992). Claramente se aprecia que el material calcinado (Figura 1(b)) presenta reflexiones con una mayor definición y agudeza, producto de un mayor ordenamiento estructural, acompañado de un desplazamiento de las señales hacia valores de ángulos mayores, en comparación al patrón de difracción del material antes de calcinar (Figura 1(a)). Esto indica una contracción de la estructura, producto principalmente de la remoción de la parte orgánica del surfactante de los poros, y a la posterior condensación de los grupos silanol (Si-OH) de las fuentes inorgánicas que rodean cada micela, como producto de la calcinación produciendo una mayor compactación.

En la Figura 2 se aprecia los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores (0-2%)Pt-12%Mo/MCM-41, para la asignación de las fases se utilizó una base de datos de difracción (The International Center of Diffraction Data, 1999). En la figura se aprecian tres reflexiones a 23,34°, 25,70°, 27,340°/2θ correspondiente a difracciones en los planos (110), (040) y (021) de la fase cristalina de MoO₃ de estructura ortorrómbica y de red primitiva (JCPDS 76-1003). También, se pueden observar tres reflexiones bien definidas a 39,76°, 46,24° y 67,45°/2θ, las cuales están ausentes en el material sin Pt impregnado, correspondientes a difracciones en los planos (111), (200) y (220), producto de la presencia de platino metálico de estructura cúbica de red centrada en las caras (JCPDS 04-0802) (Carrión *et al.* 2006, Sosa *et al.* 2009), las cuales se hacen más intensas a medida que se incrementa la proporción de Pt en los

catalizadores, observándose una señal más pronunciada para el catalizador con el porcentaje de platino más alto (2%). Se puede proponer que, a pesar del bajo porcentaje de platino impregnado, éste forma conglomerados de considerable tamaño que producen que estas reflexiones sean tan intensas. Este resultado confirma la presencia de ambos metales en la superficie del soporte.

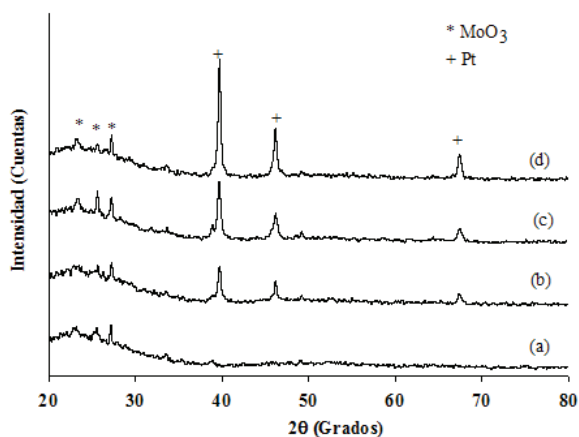


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Pt-Mo/MCM-41: (a) 0% Pd, (b) 0,50% Pd, (c) 1% Pd y (d) 2% Pd

En la Tabla 1 se muestran las áreas específicas de BET, volumen de poro y diámetro de poro por el método de Barrett-Joyner-Halenda del soporte MCM-41 y de los catalizadores Pt-Mo.

Tabla 1. Propiedades texturales del material MCM-41 de partida y de los catalizadores preparados.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_{BJH} (Å)
MCM-41	1022	0,89	35
0%Pt-Mo/MCM41	843	0,74	37
0,50%Pt-Mo/MCM41	784	0,66	39
1%Pt-Mo/MCM41	706	0,59	42
2%Pt-Mo/MCM41	644	0,51	44

De la tabla se pueden observar que el área superficial del MCM-41 puro de óxido de silicio es de 1022 m^2/g , el cual es un valor típico de este tipo de tamices moleculares mesoporosos. También, se puede notar que al impregnar la fase activa del catalizador (Mo) en el soporte MCM-41 el área disminuye a 843 m^2/g , lo cual puede ser debido al posible bloqueo de los poros producto de la migración de ésta fase oxidada hacia el interior del sólido, así como

al aumento de masa por unidad de área, a los tratamientos térmicos y la naturaleza hidrofóbica del soporte durante el proceso de impregnación. Asimismo, se pueden apreciar disminuciones considerables del área a medida que se impregna el Pt, disminuyendo este valor a 784 m^2/g , 706 m^2/g y 644 m^2/g respectivamente. Con ello se puede decir que a medida que aumenta la cantidad de platino en el catalizador, éste afecta el valor área, puesto que aparte de los posibles efectos ya mencionados, el cloruro de la fuente de platino usada para la impregnación del promotor no se descompone con las calcinaciones, y se queda en la estructura. También es notable que todos estos factores estén claramente relacionados con los valores de V_p y D_{BJH} , apreciándose una disminución en el volumen de poro y un aumento en el diámetro de poro a medida que aumenta la cantidad de platino en los sólidos.

Como se muestra en la Figura 3(a), el MCM-41 exhibe una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV, la cual es característica de sólidos mesoporosos, con un llenado de poros a presiones relativas $P/P_0 \leq 0,2$ (formación de monacapa), correspondiente al llenado de poros de menor tamaño (microporos), luego se observa un paso bien agudo a presiones relativas $P/P_0 > 0,2$ que corresponde a condensación capilar en mesoporos con tamaño de poros uniformes. A presiones relativas medias-altas se aprecia un lazo de histéresis del tipo H3, característica de espacios abiertos entre apilamiento de conglomerados de partículas, representando una porosidad no estructural o cierta macroporosidad.

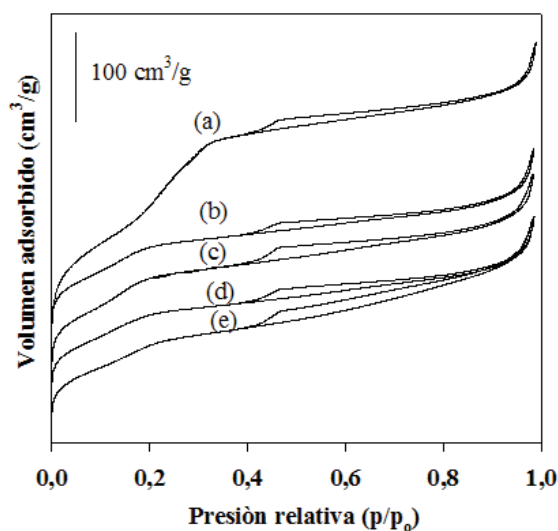


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción para los materiales: (a) MCM-41, (b) 0%Pt-Mo/MCM-41, (c) 0,50%Pt-Mo/MCM-41, (d) 1%Pt-Mo/MCM-41 y (e) 2%Pt-Mo/MCM-41

La Figura 3 también presenta las isoterma de adsorción-desorción de los catalizadores Pt-Mo (b-e). Las isoterma son también del tipo IV, lo que comprueba que los catalizadores mantienen la naturaleza mesoporosa del soporte MCM-41 utilizado. También, se observa un decrecimiento en el paso correspondiente a la condensación capilar, posiblemente producto de un colapso parcial de la estructura mesoporosa y a una distribución de poros menos uniforme, ocasionado por la presencia de las fases de Mo y Pt, y a los continuos procesos de impregnación y calcinación realizadas. Es de notar que el lazo de histéresis a presiones relativas medias-altas se hace más notable, lo que implica la presencia de más espacios abiertos producto de porosidad no estructural inter-partícula.

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de cada elemento presente en los materiales (0-2%)Pt-12%Mo/MCM-41. Es notorio que las relaciones molares arrojan cantidades experimentales aproximadas a los valores teóricos. También se observa la tendencia que la cantidad de platino en los catalizadores aumenta de acuerdo a la cantidad impregnada, lo cual refuerza el resultado obtenido por difracción de rayos X.

Tabla 2. Análisis químico (% masa) de los catalizadores Pt-Mo/MCM-41 a las diferentes proporciones.

Materiales	%Si	%O	%Pt	%Mo
0%Pt-Mo/MCM-41	33,18	54,55	0,00	13,01
0,50%PtMo/MCM-41	32,90	55,18	0,52	11,12
1%Pt-Mo/MCM-41	32,00	55,63	1,27	10,51
2%Pt-Mo/MCM-41	31,74	57,06	2,01	9,88

Por otro lado, se muestra la micrografía de barrido del material MCM-41 en la Figura 4. Se observa básicamente que el sólido presenta una morfología de partículas esféricas, característica de este tipo de materiales y de tamaño variado, desde unas pocas micras hasta conglomerados de tamaños superiores a los 5 μm .

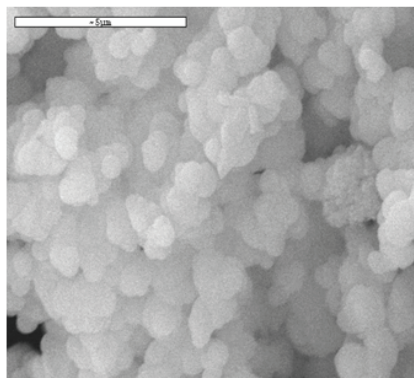


Figura 4. Microscopia electrónica de barrido del material MCM-41. Escala 5 μm

La Figura 5 muestra las micrografías de barrido de los catalizadores Pt-Mo sintetizados, donde se observan partículas con morfología diferente a la del material MCM-41 usado como soporte, con formas irregulares de tamaños superiores a 5 μm . Este resultado claramente sugiere que la presencia de Mo y Pt en los catalizadores produce un efecto en la morfología de los materiales, producto de la aparición de las nuevas fases impregnadas.

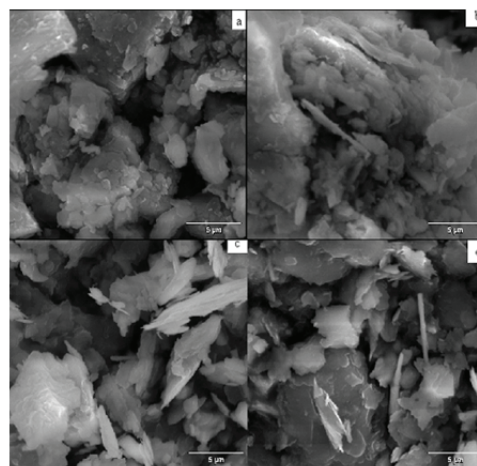


Figura 5. Microscopia electrónica de barrido de los catalizadores Pt-Mo/MCM-41 (a) 0%Pt, (b) 0,50% Pt, (c) 1% Pt y (d) 2% Pt

La Figura 6 muestra la micrografía de transmisión del soporte MCM-41. En ella se observa la estructura porosa característica del material, con arreglo de poros bien definidos, con la presencia de zonas más oscuras que podrían estar asociadas a la presencia de poros de menor tamaño.

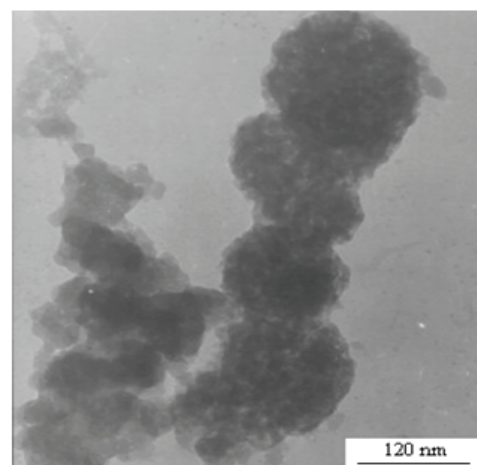


Figura 6. Microscopia electrónica de transmisión del soporte mesoporoso MCM-41

Por otro lado, la Figura 7 muestra las micrografías de transmisión de los catalizadores Pt-Mo. Aparte de la fase porosa del soporte, también se observan amplias zonas oscuras que podrían estar asociadas a la presencia de las fases activa y promotor en la estructura porosa.

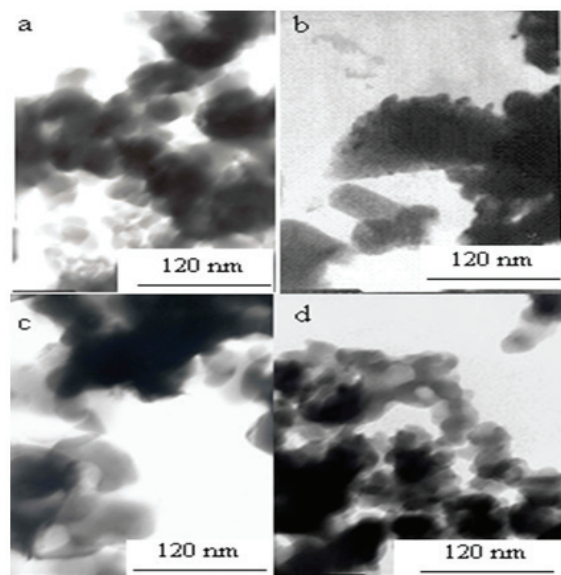


Figura 7. Microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores Pt-Mo/MCM-41 (a) 0%Pt, (b) 0,50% Pt, (c) 1% Pt y (d) 2% Pt

En la Figura 8 se observan los porcentajes de conversión en las pruebas catalíticas de hidrotratamiento realizadas para los materiales Pt-Mo. Se observa que para ambas reacciones hay, por lo general, una relación directa entre la cantidad de platino incorporado y la actividad catalítica, y en todos los casos los catalizadores con Pt tienen actividades superiores al catalizador sin el metal.

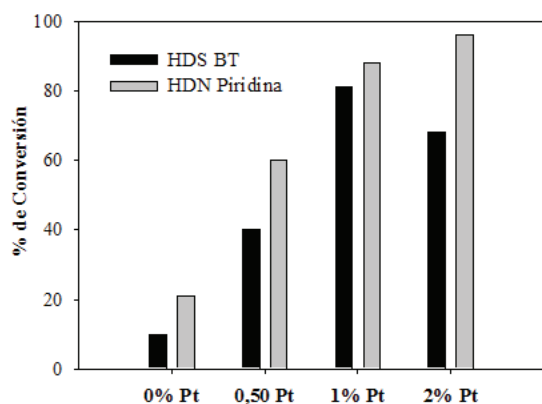


Figura 8. Porcentaje de conversión de HDS de benzotiofeno (BT) y HDN de piridina de los catalizadores Pt-Mo preparados

Para la reacción de HDN de piridina existe un dramático incremento en la actividad catalítica con la cantidad de Pt, desde un 21% de conversión del sólido sin platino hasta casi un 100% para el catalizador 2% Pt. Para esta reacción se apreció un claro incremento en la presencia de piperidina como producto de la reacción con la cantidad de platino en los sólidos, casi comparable con los porcentajes de los otros productos, 1-penteno y pentano. Aunque la presencia de piperidina como producto no podría ser tomado estrictamente como conversión en desnitrógenación, este resultado es consistente que la reacción se ve favorecida por catalizadores que promueven la hidrogenación de los sustratos nitrados. Por otro lado, en la reacción de HDS de benzotiofeno se observó un comportamiento similar a aquel observado en la reacción de HDN de piridina, pero en este caso se alcanza un valor máximo de conversión para el catalizador 1% Pt de un 81% y cae a 68% para el material 2% Pt. En todos los casos el producto principal fue etilbenceno (encima del 90% para cada catalizador), con una cantidad inferior de tetrahidrobenzotiofeno, pero la presencia de éste también estuvo íntimamente ligada a la cantidad de platino presente. Esto sugiere que la presencia del Pt también promueve la reacción de hidrogenación directa del sustrato sobre la de hidrogenólisis del enlace C-S. El hecho que la actividad catalítica disminuya para el catalizador 2% Pt podría estar relacionado a un posible entaponamiento de los poros o envenenamiento de los sitios activos, ambos por la presencia de coque.

CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores Pt-Mo soportados sobre MCM-41, con porcentajes en masa de platino 0, 0,50, 1 y 2%. Todos los catalizadores mantuvieron la naturaleza mesoporosa del soporte usado con una disminución del área específica de los sólidos con la cantidad de las fases impregnadas. Los catalizadores preparados fueron activos en las reacciones de hidrotratamiento estudiadas, observándose, generalmente, una relación directa entre la actividad catalítica y la cantidad de platino incorporado, promoviendo en todos los casos la hidrogenación del sustrato con la posterior hidroconversión catalítica, aunque en el caso de HDS de benzotiofeno puede ocurrir una desactivación del catalizador al aumentar la cantidad de Pt por encima del 1% por el posible envenenamiento por coque y entaponamiento de los poros.

AGRADECIMIENTOS

EBG agradece el financiamiento económico del FONACIT a través del Proyecto 2011001359.

REFERENCIAS

- BALDOVINO-MEDRANO, V.G., GIRALDO, S.A. & CENTENO, A. (2008). The functionalities of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in simultaneous HDS and HAD reactions. *Fuel*, 87(10-11), pp. 1917-1926.
- BECK, J., VARTULI, J., ROTH, W., LEONOWICZ, M., KRESGE, C., SCHMITT, K., CHU, C., OLSON, D., SHEPPARD, E., McCULLEN, S., HIGGINS, J. & SCHLENKER, J. (1992) *Journal American Chemical Society*. 114, 10834.
- BETANCOURT, P., RIVES, A., SCOTT, C.E. & HUBAUT, R. (2000). Hydrotreating of mixed vanadium-nickel sulphides A study of the synergetic effect. *Catalysis Today*, 57, pp. 201-207.
- CARRIÓN, M.C., MANZANO, B.R., JALÓN, F.A., MAIRELES-TORRES, P., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. & JIMENÉZ-LÓPEZ, A. (2006). Hydrogenation of tetralin over mixed PtMo supported on zirconium doped mesoporous silica: Use of polynuclear organometallic precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252, pp 31-39.
- GULKOVÁ, D., YOSHIMURA, Y & VÍT, Z. (2009). Mesoporous silica-alumina as support for Pt and Pt-Mo sulfide catalysts: Effect of Pt loading on activity and selectivity in HDS and HDN of model compounds. *Applied catalysis B: Environmental*, 87(3-4), pp 171-180.
- HERBST, K., BRORSON M. & CARLSSON, A. (2010). Hydrotreating activities of alumina-supported bimetallic catalysts derived from noble metal containing molecular sulfide clusters Mo₃S₄M' (M'=Ru, Rh, Ir, Pd, Pt). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 325(1-2), pp 1-7.
- JCPDS International Center for Diffraction Data. 1999. Power Diffraction File (PDF). 1999. PCPDFWIN v.2.02. Newtown Square, PA, USA. 19073.
- KRESGE, C., LEONOWICZ, M., ROTH, W., VARTULI, J. & BECK, J. (1992), Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, pp, 710-712.
- LÓPEZ C.M., ORTIZ, C., SAZO, V. & GARCÍA, L. (2011). Transformación de n-pentano sobre catalizadores de platino soportados en tamices moleculares mesoporosos SBA-15 con aluminio. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 26(3), pp 155-162.
- MERINO, L.I., CENTENO, A. & GIRALDO, S.A. (2000). Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM-Mo/ γ -Al₂O₃ (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), pp. 61-68.
- MOKAYA, R. Mesoporous materials, synthesis and properties. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 2002, 371-375.
- MUTHU KUMARAN, G., GARG, S., SONI, K., KUMAR, M., SHARMA, L.D., MURALI DHAR, G. & RAMA RAO, K.S. (2006). Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysis. I Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. *Applied Catalysis A: General*, 304, pp. 124-130.
- NAVARRO, R., PAWELEC, B., FIERRO, J.L.G. & VASUDEVAN, P.T. (1996). Dibenzothiophene hydrodesulfurization on silica-alumina-supported transition metal sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 148(1), pp. 23-40.
- PAÁL, Z., KOLTAI, T., MATUSEK, K., MANOLI, J.-M., POTVIN, C., MUHLER, M., WILD, U. & TÉTÉNYI, P. (2001). Sulfur uptake and exchange, HDS activity and structure of sulfided, Al₂O₃ supported MoO_x, PdMoO_x and PtMoO_x catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, pp. 1535-1543.
- PINZÓN, M.H., CENTENO, A. & GIRALDO, S.A. (2006). Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions. *Applied Catalysis A: General*, 302(1), pp. 118-126.
- SOSA, E., RODRÍGUEZ, P., AGUIRRE, F., BELANDRÍA, L., UZCÁTEGUI, A., GONZÁLEZ, G. & IMBERT, F. (2009). Hidroisomerización de n-pentano sobre Pt/H-BEA. *Avances en Química*, 4(1), pp. 25-36.

- SOUZA, M.J.B., GARRIDO-PEDROSA, A.M., CECILIA, J.A., GIL-MORA, A.M. & RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. (2015). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over PtMo/MCM-48 catalysts. *Catalysis Communications*, 69, pp. 217-222.
- WANG, J., LI, W.-Z., PEROT, G., LEMBERTON, J.L., YU, C.-Y., THOMAS, C. & ZHANG, Y.-Z. (1997). Study on the role of platinum in PtMo/Al₂O₃ for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Study in Surface Science and Catalysis*, 112, pp. 171-178.