

## EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES CARBURADOS DE NiMo Y CoMo SOPORTADOS SOBRE $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO

LUIS A. LOZANO, YRAIDA DÍAZ\* Y JOAQUÍN L. BRITO

Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela. e-mail: \*ygdiaz@ivic.gob.ve

Recibido: noviembre 2011

Recibido en forma final revisado: abril 2012

### RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto del pretratamiento de activación en catalizadores carburados de NiMo y CoMo soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción HDS del tiofeno a presión atmosférica. Se comparó la influencia de la activación bajo corriente de H<sub>2</sub> o de CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> por un lapso de dos horas a 300 °C. Las pruebas fueron aplicadas a los precursores oxidicos y luego de carburados y a catalizadores comerciales equivalentes en la reacción de HDS de tiofeno a 400 °C. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, fisisorción de N<sub>2</sub> (método BET) y análisis elemental. La caracterización de los sólidos sugiere la formación de fases mixtas mientras que los resultados de actividad indican que los pretratamientos estudiados ejercen influencias similares sobre la actividad de los carburos metálicos, observándose apenas un ligero aumento en la conversión del tiofeno cuando el sólido es activado con CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Palabras clave: Actividad HDS, Catalizadores, Carburos, Hidrodesulfuración.

### PRETREATMENT EFFECT ON NiMo AND CoMo CARBIDE CATALYSTS ACTIVITY FOR THE REACTION OF THIOPHENE HYDRODESULFURATION

#### ABSTRACT

It was studied the effect of pretreatment of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported NiMo and CoMo catalysts on thiophene HDS reaction at atmospheric pressure. Two activation procedures were compared: flow of either CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>, both of them at 300 °C for two hours. Both commercial and laboratory synthesized NiMo and CoMo oxidic and carbided catalysts were tested in the thiophene HDS reaction at 400 °C. All the samples were characterized by means of X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, physisorption of N<sub>2</sub> (BET method) and elemental analysis. Characterization suggest that there are mixed phases in the solids; on the other hand catalysts activity tests indicates that, for carbides the pretreatments studied do not have any major influence over thiophene conversion, although it is observed a slight improvement in the activity when the carbide catalyst are activated by CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas flow.

Keywords: Carbides, Catalysts, HDS activity, Hydrodesulfuration.

#### INTRODUCCIÓN

Entre los procesos más importantes llevados a cabo en la refinación del petróleo, se encuentran los que engloban el hidrotratamiento. Las reacciones de hidrotratamiento generan hidrocarburos libres de átomos contaminantes como el azufre y el nitrógeno, siendo de especial interés en Venezuela por el alto porcentaje de azufre presente en los crudos nacionales.

Las restricciones legales y ambientales cada vez más

severas respecto a las emisiones de azufre, han motivado la búsqueda de nuevos materiales, métodos de síntesis y tecnologías en general, que mejoren sustancialmente el desempeño de los catalizadores implementados para la reacción de hidrodesulfuración (HDS). Con estos fines se suele utilizar como molécula sonda, a escala de laboratorio, compuestos como el tiofeno y el dibenzotiofeno.

El azufre posee una gran afinidad con los metales de transición para adsorberse y posibilitar así la ruptura del enlace C-S (Bezverkhyy et al. 2009), lo que permite

eliminarlo de manera selectiva incluso en complejas mezclas que contengan compuestos aromáticos e insaturados. Los catalizadores utilizados actualmente en la industria de la refinación para obtener combustibles limpios son los sulfuros de esos metales; tradicionalmente se han utilizado sulfuros de molibdeno o tungsteno promovidos con cobalto o níquel (Homma et al. 2005). Estas fases bimetalicas se caracterizan por presentar un efecto sinérgico en la actividad catalítica, aumentando así la conversión de los compuestos sulfurados. Un problema con dichos catalizadores es que poseen baja actividad en el tratamiento de alimentaciones que contengan los compuestos de azufre más refractarios (Farang et al. 2003). En particular, se ha observado que la actividad de los catalizadores es inhibida de forma reversible incluso a bajas presiones parciales de  $H_2S$  (Farang et al. 2003).

En los últimos años, se ha estudiado la actividad de los carburos de los metales de transición correspondientes a los grupos 4, 5 y 6 (Hernández et al. 2009). Para muchas reacciones se ha observado que estos catalizadores carburados poseen mayor actividad (incluso semejante con metales nobles) en comparación a los sulfuros de los mismos metales, y son más resistentes a la inhibición por presencia del azufre (Da Costa et al. 2001). El método de síntesis consiste en exponer al óxido precursor a una parafina lineal y de bajo peso molecular en presencia de  $H_2$  y calor, con el fin de activar los enlaces H-C y promover la incorporación del carbono a la red cristalina del catalizador.

Independientemente del protocolo seleccionado para generar el carburo, el sólido final es inestable en presencia de oxígeno al punto de ser pirofórico, por lo cual se acostumbra a “pasivar” el catalizador, lo que involucra reemplazar superficialmente la fase carburada por una oxidica (Puello-Polo & Brito, 2010). Si se requiere utilizar el sólido en una reacción, será entonces necesario someterlo a una subsiguiente etapa de “activación”, durante la cual se busca reducir la capa de óxido que fue generada durante la pasivación. La forma más directa para lograrlo es con el empleo de una corriente de  $H_2$ . Sin embargo, bajo estas condiciones es posible que se pierda parte del carburo generado. Por otra parte, se conoce que en las primeras etapas de la reacción HDS con el empleo de precursores oxidicos se generan nuevos sitios activos sulfurados en la superficie del sólido (Farang et al. 2003), lo cual afecta directamente su actividad. Es entonces el objetivo de este trabajo, comparar el efecto de un tratamiento reductor y uno sulfurante en la activación de catalizadores carburados de NiMo y CoMo, para la reacción de HDS de tiofeno.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Síntesis de los catalizadores

#### Preparación de los óxidos precursores

Fueron sintetizados catalizadores bimetalicos de Ni-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  y Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , con composiciones nominales de 20 % de carga de fase metálica. Los precursores oxidicos de los catalizadores (NiMo y CoMo) se prepararon por el método de impregnaciones sucesivas. El soporte se obtuvo a partir de pastillas de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  molidas y tamizadas por un tamiz de 250  $\mu m$ .

Se realizó la primera impregnación con heptamolibdato de amonio  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O]$  y la segunda impregnación con el nitrato del promotor  $[Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$  o  $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$  para el Ni y Co, respectivamente]. La relación atómica Mo/promotor se mantuvo en 3/1. Durante la última etapa se secó el sólido en una estufa a 120 °C por un lapso de 15 h, y se calcinó a 500 °C por 5 h.

#### Tratamiento de carburación

Los materiales precursores fueron colocados en un reactor tubular de lecho fijo para ser sometidos a un tratamiento de carburación térmica, en el cual se expone el catalizador a un flujo de 20 %  $CH_4$  en  $H_2$  con un caudal de 100 ml/min, calentando a 3°/min desde 25 hasta 800 °C y manteniendo esta última temperatura por un lapso de 2 h.

Al terminar la reacción se procedió a la pasivación del material carburado, lo cual se realizó utilizando un flujo de 50ml/min de una mezcla de 1 %  $O_2$ /balance Ar durante un tiempo de 1 h luego de haber alcanzado temperatura ambiente.

#### Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (ATG-DTG), infrarrojo por transformada de Fourier (IR-FT), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de  $N_2$  (método BET) y análisis elemental (AE).

Los grupos funcionales característicos de los óxidos precursores fueron estudiados por IR-FT. Para este ensayo se diluyeron los materiales catalíticos en KBr para formar una solución sólida con una concentración en catalizador de 1 %  $m/m$ . A partir de la mezcla se obtuvo una pastilla translúcida para ser sometida al ensayo en un espectrómetro marca Nicolet modelo iS10.

Los patrones de DRX se obtuvieron con un difractor SIEMENS modelo D5005.

La temperatura de reducción de los materiales catalíticos se determinó por ATG-DTG en atmósfera reductora en un analizador Dupont 945, en el cual se sigue la variación de la masa del sólido con el aumento de la temperatura. Para este fin, se expone la muestra a un flujo de 100 mL/min de mezcla de 15%  $H_2$  v/v en  $N_2$ , mientras se calienta a una velocidad de 10 °C/min.

El área superficial específica de los catalizadores se calculó por el método de BET. La fisiorción de  $N_2$  de las muestras fue determinada en un equipo marca Quantacrom modelo QUANTASORB.

A partir de AE se determinaron las proporciones másicas de hidrógeno, nitrógeno y carbono presentes en los carburos metálicos empleando un analizador elemental Fisons EA 1108.

### Evaluación catalítica

Se evaluó el comportamiento catalítico de los sólidos en la reacción de HDS del tiofeno. Se compararon dos métodos de pretratamiento para la activación del catalizador, uno reductor, bajo corriente de hidrógeno contra otro sulfurante en una corriente de disulfuro de carbono/hidrógeno. Ambos procedimientos se realizaron con un flujo de 100 ml/min por un lapso de 2 h a 300 °C.

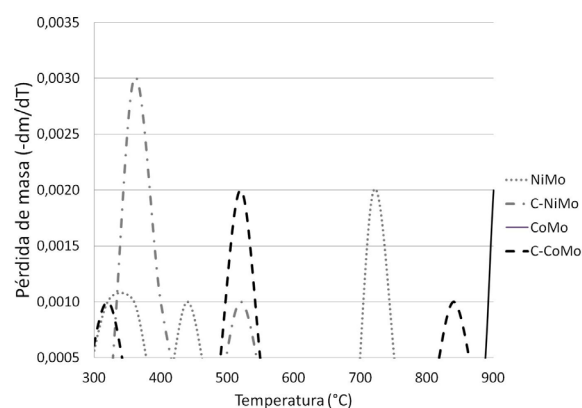
La reacción de HDS de tiofeno se llevó a cabo a 400 °C por un lapso no menor de 2 h para garantizar que el sistema alcanzara el estado estacionario. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases en un cromatógrafo VARIAN modelo 3700.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para facilitar la lectura de las tablas y figuras los compuestos serán nombrados de acuerdo a la codificación de la Tabla N°1.

### Análisis termogravimétrico

En la Figura 1 se muestra la primera derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura (DTG), obtenida a partir del ATG de los precursores oxidicos.



**Figura 1.** Análisis termogravimétrico en modo diferencial (DTG) de los precursores oxidicos en atmósfera reductora (10% v/v  $H_2$  en  $N_2$ )

Para el catalizador NiMo (·····) se observa en la Figura 1 que el pico más intenso se encuentra a 720 °C, lo que sugiere fuertes interacciones entre el Ni y el soporte (Al-Dalama & Stanislaus, 2011). Este catalizador exhibe un par de picos de menor intensidad en el rango de temperaturas de 300-450 °C, a las cuales se ha reportado que puede ocurrir la reducción de fases bimetalicas de NiMo (Qu et.

**Tabla 1.** Codificación de los Catalizadores

Código	Identidad
NiMo	Catalizador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NiMoC	Catalizador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carburado
CoMo	Catalizador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CoMoC	Catalizador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carburado
C-NiMo	Catalizador comercial de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C-NiMoC	Catalizador comercial de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carburado
C-CoMo	Catalizador comercial de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C-CoMoC	Catalizador comercial de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carburado

al. 2003), y reducción parcial del óxido de Mo (Brito et al. 1989). En cambio, para el catalizador comercial C-NiMo (---) se observa que el pico de mayor intensidad se encuentra alrededor de 400 °C, lo cual es un claro indicio de la existencia de una fase mixta principal de tipo NiMoO<sub>4</sub> (Brito et al. 1989).

Para el catalizador comercial C-CoMo (---), se aprecia una señal alrededor de los 500 °C, la cual se atribuye a la reducción de una fase mixta CoMoO<sub>4</sub>. Resulta interesante que el catalizador sintético de Co-Mo (□) comienza a mostrar la sección inicial de un pico de baja intensidad cerca de 900 °C (temperatura máxima de operación del equipo empleado), que puede estar asociado con la reducción incompleta del óxido CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Papadopoulou et al. 2004).

Se presume que la reducción total de las fases dispersas de Mo se completaría por encima de 800 °C, tal como se observa en los catalizadores comerciales estudiados y como ya ha sido reportado (Al-Dalama & Stanislaus, 2011; Brito et al. 1989).

### Infrarrojo por transformada de Fourier

A partir de los espectros de infrarrojo, es posible identificar los grupos funcionales presentes en los catalizadores oxidicos de NiMo y CoMo, así como los correspondientes a los catalizadores comerciales estudiados. En las Figuras 2 a 5 se presentan los espectros obtenidos.

Los espectros IR-FT presentan algunas frecuencias en común. Iniciando con la banda de [3700-3000] cm<sup>-1</sup> que corresponde al enlace O-H (Wade, 2006), lo que indica presencia de humedad en las muestras por contacto con el aire.

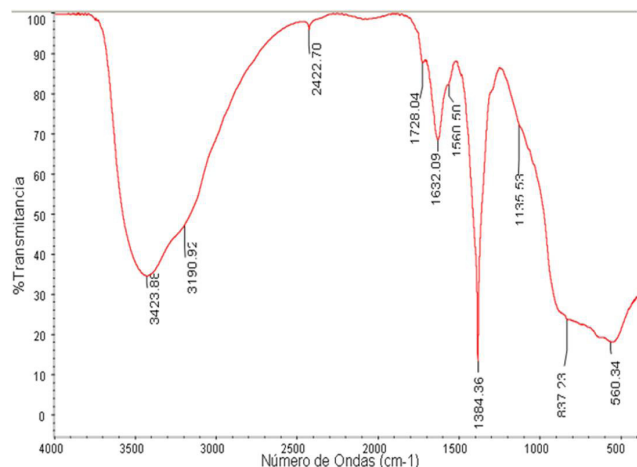


Figura 2. IR-TF de la muestra NiMo

Los rangos de [1000-800] y [750-500] cm<sup>-1</sup> son característicos de los enlaces del tipo Mo=O y Mo-O-Mo (Pouchert, 1986), esto da indicios acerca de la presencia de óxidos Mo en los precursores. Adicionalmente, todos los catalizadores presentan bandas en el rango [876-819] cm<sup>-1</sup> características de la especie MoO<sub>3</sub> (Kinugasa et al. 2008).

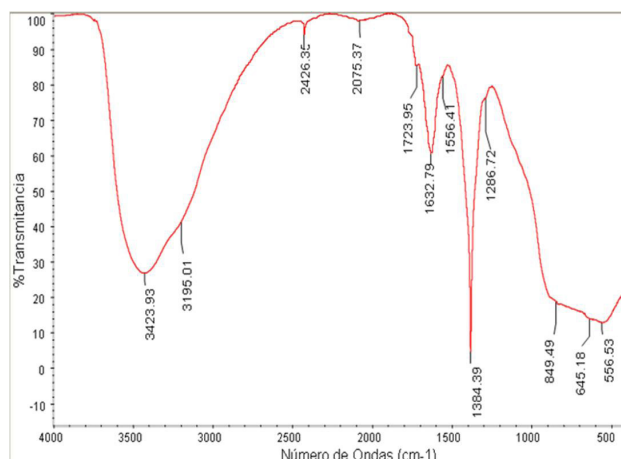


Figura 3. IR-TF de la muestra CoMo

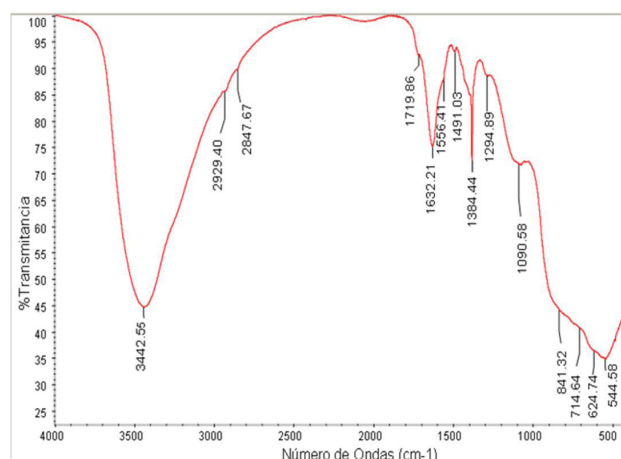


Figura 4. IR-TF de la muestra C-NiMo

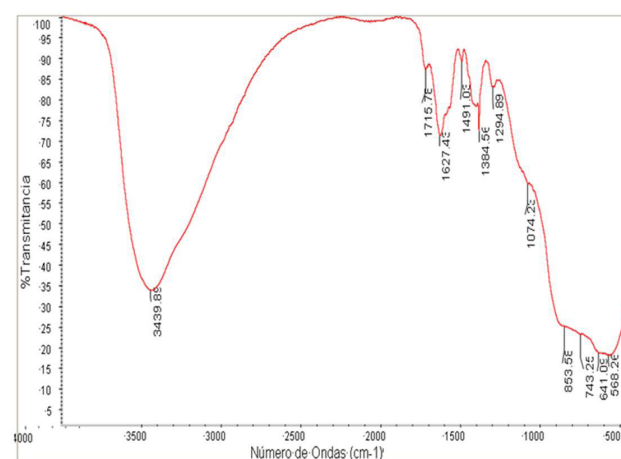


Figura 5. IR-TF de la muestra C-CoMo

Por otra parte, las bandas correspondientes al CoO que se encuentran entre [866-833] cm<sup>-1</sup> (Pouchert, 1986), están presentes en todas las muestras con cobalto analizadas. Sin embargo, las bandas alrededor de 800 cm<sup>-1</sup> son en general representativas de las interacciones metal-metal u óxido-metal, según lo publicado por Kinugasa (2008).

### Difracción de rayos X

En las Figuras 6 y 7 se muestran los patrones de difracción obtenidos para cada uno de los catalizadores. En la asignación de las fases se utilizó una base de datos de Difracción (The International Center of Diffraction Data, 1999). Todos los compuestos presentan patrones de difracción muy similares y, en general, se repiten tres valores de ángulos  $2\Theta = 37,93$ ;  $46,19$  y  $67,31$  característicos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleada como soporte (tarjeta JCPDS 48-0367).

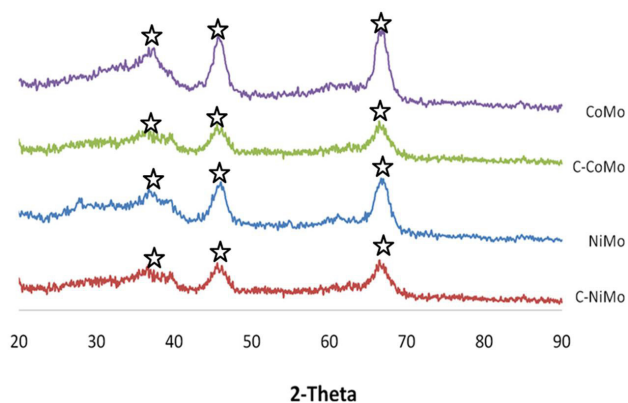


Figura 6. Difractogramas de NiMo, C-NiMo, CoMo y C-CoMo (☆)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

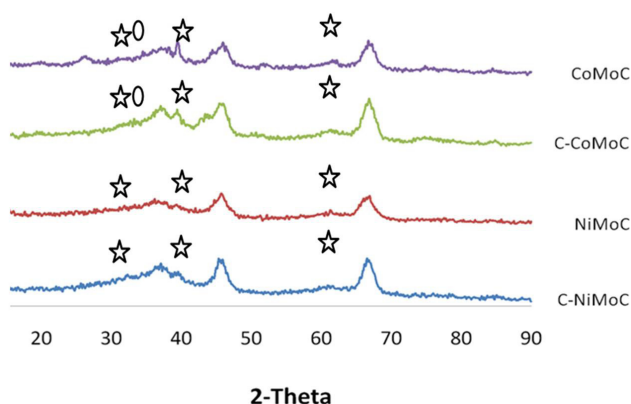


Figura 7. Difractogramas de NiMoC, C-NiMoC, CoMoC y C-CoMoC. (☆)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0)  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$

Si bien los picos más importantes están relacionados con la presencia de alúmina de baja cristalinidad, como era de esperarse en catalizadores cuyas fases activas se encuentran ampliamente dispersas en el soporte, estas anchas señales pueden enmascarar picos del resto de los compuestos que se hayan podido formar luego de la incorporación de la fase activa.

Fue posible identificar la fase mixta  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$  en los sólidos carburados de CoMo (sintetizado y comercial) gracias a las señales en los ángulos  $2\Theta = 40,51$  y  $43,08$  asociados con la tarjeta JCPDS 80-0338.

### Área superficial

Los resultados arrojados por la prueba de adsorción física de  $\text{N}_2$  por el método BET se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Medidas de área superficial

Catalizador	Área superficial específica [m <sup>2</sup> /g]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	214
NiMo	133
NiMoC	203
CoMo	193
CoMoC	148
C-NiMo	176
C-NiMoC	161
C-CoMo	206
C-CoMoC	183

En general los sólidos promovidos con Co poseen mayor área superficial que sus pares de Ni. Si bien las magnitudes son semejantes, es posible observar que las muestras de origen comercial poseen un área superficial ligeramente superior a sus homólogos sintetizados en laboratorio, siendo el catalizador con mayor área específica el C-CoMo.

En los materiales comerciales y en el sólido sintetizado de CoMo, el área se ve disminuida luego del procedimiento de carburación, en el que puede ocurrir sinterización debido a la elevada temperatura empleada, y cuyo efecto más relevante es la disminución del área superficial específica. En el caso de NiMo, el incremento del área BET podría asignarse a la formación de nanofibras/nanotubos de carbono, que se generan a elevadas temperaturas sobre catalizadores de Ni y poseen alta área superficial (Baker et al. 1975).

## Análisis elemental

En la Tabla 3 se presentan los resultados de AE obtenidos para los catalizadores carburados.

**Tabla 3.** Porcentajes máxicos de carbono e hidrógeno en las muestras de catalizadores carburados

Catalizador	C [% m/m]	H [% m/m]
NiMoC	5.858	0.757
CoMoC	7.519	0.928
C-NiMoC	0.642	1.091
C-CoMoC	0.667	0.947

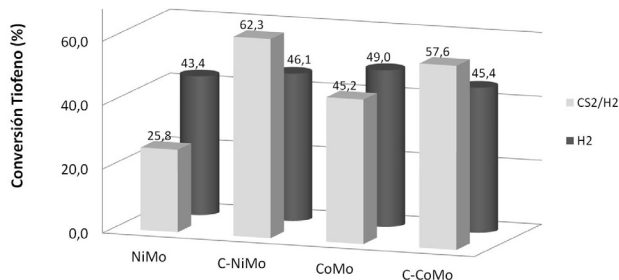
A través de los porcentajes máxicos de carbono es posible verificar que la carburación de los catalizadores ocurrió efectivamente. En todos los casos se evidencia la incorporación de carbono a los materiales, sin embargo la diferencia en cuanto a las proporciones es notable. Por estequiometría de los compuestos observados en el análisis DRX, se esperarían porcentajes de alrededor del 0.5% hasta el 1%, si se incorporase únicamente la cantidad necesaria de carbono para formar los carburos metálicos. En general esto se cumple para los catalizadores comerciales y con desviaciones importantes en los sólidos sintetizados.

Los porcentajes obtenidos en los sólidos sintéticos apoyan la hipótesis de la formación de carbón sobre el catalizador, pues las proporciones son muy superiores a lo esperado. Comparando las cantidades de carbono en los sólidos sintetizados, es posible validar el comportamiento del área superficial específica en el catalizador NiMo puesto que la formación de nanoestructuras de carbono aumenta el área superficial. Sin embargo, en el caso del catalizador CoMoC, pudo no haberse formado un sólido nanoestructurado, o bien éste sólido bloquea la estructura porosa del soporte.

## Evaluación catalítica

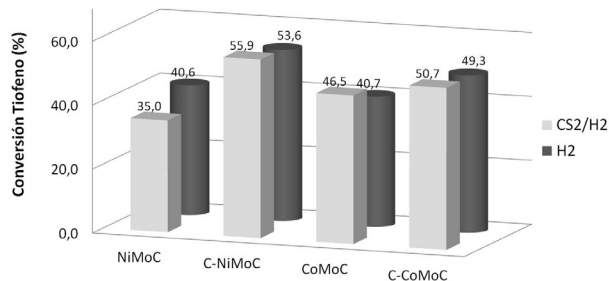
En las Figuras 8 y 9 se compara la conversión en el estado estacionario de los catalizadores estudiados. En ambas figuras la serie delantera corresponde a los catalizadores sometidos a pre tratamiento con CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, y la otra serie al pre tratamiento con H<sub>2</sub>.

Observando los resultados obtenidos para los precursores oxidicos en la Figura 8, se puede notar que en los catalizadores sintetizados el tratamiento con H<sub>2</sub> aumenta la conversión en el estado estacionario, de forma más importante en NiMo que en CoMo. Se aprecia además que independientemente del pretratamiento aplicado, los



**Figura 8.** Conversión de tiofeno en el estado estacionario de los óxidos precursores. Tratamiento sulfurante vs. reductor

catalizadores de CoMo tienden a ser más activos que sus pares de NiMo. De los sólidos sintetizados en el laboratorio el material que presenta mayor actividad es CoMo sometido al tratamiento con H<sub>2</sub>, lo cual ya se había observado en investigaciones previas (Puello-Polo & Brito, 2008).



**Figura 9.** Conversión de tiofeno en el estado estacionario de los carburos. Tratamiento sulfurante vs. reductor

Por otra parte, los catalizadores comerciales muestran un comportamiento inverso. El análisis por DRX sugiere la formación de fases monometálicas en los materiales sintetizados y de fases bimetálicas en los óxidos comerciales. Siendo ese el caso, es razonable inferir que los catalizadores bifásicos (CoMo o NiMo) son más activos en forma de sulfuros que en estado reducido; y contrastan con lo que se observaría en catalizadores monofásicos (Co, Ni ó Mo) los cuales los sulfuros son menos activos que los catalizadores reducidos.

En cuanto a los carburos, el efecto del tratamiento no parece afectar de manera tan importante la actividad catalítica.

En general, reducir estos materiales con H<sub>2</sub> aumenta la conversión en el estado estacionario, en comparación al tratamiento con CS<sub>2</sub>.

En relación con la Figura 9 se observa que la tendencia típica es que el proceso de carburación sólo modifica ligeramente la conversión de los sólidos en el estado estacionario, al menos para las condiciones de reacción estudiadas. Se puede apreciar que dependiendo del protocolo de activación la carburación cobra mayor importancia, ya que los catalizadores que son sometidos al tratamiento sulfurante son más activos para la reacción si están en forma de carburos. Trabajos previos sugieren que la superficies de los materiales carburados se sulfuran en condiciones moderadas de reacción y que esas fases superficiales sulfuradas son más activas que los carburos puros, incluso cuando son pre-reducidos (Puello-Polo & Brito, 2008).

La presencia del azufre en las primeras etapas de la reacción pudiera estar aumentando de forma importante el contenido de los sitios sulfurados en los carburos, lo que explicaría la paridad en los resultados obtenidos para los sólidos sintetizados en el laboratorio.

Otras investigaciones (Frag et al. 2003) muestran que la presencia de H<sub>2</sub>S (producto típico en la reacción de HDS) tiene un efecto dual de promoción e inhibición, generando nuevos sitios para la reacción a la vez que inhibe transitoriamente al catalizador. Puesto que los carburos son más estables a la desactivación (Da Costa et al. 2001) el efecto neto se traduce en un incremento de la actividad.

## CONCLUSIONES

Se estudió la influencia del pretratamiento (CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> vs. H<sub>2</sub>) para carburos metálicos de NiMo y CoMo. La actividad de los sólidos fue evaluada en conjunto con sus precursores oxídicos y con catalizadores de origen comercial, que tienen el mismo soporte e igual composición molar nominal.

La caracterización de los sólidos da indicios de la presencia de fases mixtas tanto en los catalizadores carburados como en sus precursores oxídicos. Esta observación se ve apoyada por los resultados de ATG en atmósfera reductora, donde los picos más importantes de los catalizadores comerciales se encuentran en el rango de 450 – 500 °C. DRX de los sólidos carburados de CoMo muestra dos señales que posiblemente están relacionadas con la fase bimetálica carburada. En el caso del análisis por AE, los resultados demuestran que el contenido de carbono es notablemente alto para las fases bimetálicas de los carburos, lo que podría explicarse por acumulación de carbón en la estructura del catalizador.

Los resultados de actividad catalítica muestran tendencias dispares entre los catalizadores comerciales y los sintetizados en el laboratorio. El efecto del pretratamiento para los precursores oxídicos indica que el tratamiento de prerreducción aumenta la conversión. Sin embargo, en los catalizadores carburados se evidencia que el efecto del pretratamiento no es tan importante y en general, la actividad es mejorada por la mezcla CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, lo cual se atribuye a un aumento del número de los sitios sulfurados.

## REFERENCIAS

- AL-DALAMA, K. & STANISLAUS, A. (2011). Temperature programmed reduction of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA. *Thermochimica Acta*. 520, pp. 67-74.
- BAKER, R.T.K., HARRIS, P.S., TERRY, S. (1975). Unique form of filamentous carbon. *Nature*. 253, pp. 37-39.
- BEZVERKHYY, I., SCHNEEFELD, S., SKRZYPSKI, J., BELLAT, J-P. (2009). Reaction of thiophene with mono- and bimetallic Ni-Co particles supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HDS activities of obtained sulfides. *Applied Catalysis A: General*. 371, pp. 199-204.
- BRITO, J.L., LAINE, J., PRATT, K.C. (1989). Temperature programmed reduction of Ni-Mo oxides. *Journal of Materials Science*. 24, pp. 425-431.
- DA COSTA, P., LEMBERTON, J-L., POTVIN, C., MANOLI, J-M., PEROT, G., BREYSSE, M., DJEGA-MARIADASSOU, G. (2001). Tetralin hydrogenation catalyzed by Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of H<sub>2</sub>S. *Catalysis Today*. 65, pp. 195-200.
- FARAG, H., SAKANISHI, K., KOUZU, M., MATSUMURA, A., SUGIMOTO, Y., SAITO, I. (2003). Dual character of H<sub>2</sub>S as promoter and inhibitor for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Catalysis Communications*. 4, pp. 321-326
- HERNANDEZ, I., MONCADA, M., GARCIA, E., DIAZ, Y., SERRANO, R., ARENAS, F., ALBORNOZ, A., BRITO, J.L (2009). Síntesis y caracterización de nitruros y carburos de metales de transición de los grupos 4, 5, y 6 (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo) para HDS de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S. *FARAUTE de Ciencias y Tecnología Vol. 4, N°2*, pp. 37-48.
- HOMMA, T., ECHARD, M., LEGLISE, J. (2005). Investigation of CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Relationship between H<sub>2</sub>S adsorption and HDS activity. *Catalysis Today*. 106, pp. 238-242.

KINUGASA, S., TANABE, K., TAMURA, T. (2008, ENERO 17). Spectral database for organic compounds SDBS. Extraído el 29 Noviembre, 2010 de [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi)

PAPADOPOULOU, CH., VAKROS, J., MATRALIS, H.K., VOYIATZIS, G.A., KORDULIS, CH. (2004). Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques. *Journal of Colloids and Interface Science.* 274, pp-159-166.

POUCHERT, C. (1986). *The Aldrich Library of FT-IR Spectra.* Aldrich Chemical Company, Inc. Ohio.

PUELLO-POLO, E. & BRITO, J L. (2008). Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 281, pp. 85-92.

PUELLO-POLO, E. & BRITO, J L. (2010). Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides. *Catalysis Today.* 149, pp 316-320.

QU, L-L., ZHANG, W-P., KOOYMAN, P., PRINS, R. (2003). MAS-NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports. *Journal of Catalysis.* 65, pp. 7-13.

THE INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA. *Powder Diffraction File.* Newtown. Square, P.A. 1999.

WADE, L. (2006) *Química Orgánica*, 3ra edición. Pearson-Prentice Hall, New York. pp. 1220.