



Catalizadores de Mo₂C and MoS₂ soportados en MCM-48 para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Freddy Imbert^{1*}, Leonel Contreras¹, Pedro Rodríguez¹, Marlin Villarroel¹, Claudio Lugo¹, Joaquín Brito²

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera-Mérida 5101, Venezuela.

²Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

(*) imbert@ula.ve

Recibido: 04/04/2014

Revisado: 27/06/2014

Aceptado: 07/08/2014

Resumen

Se prepararon catalizadores de Mo₂C y MoS₂ soportados sobre MCM-48. La fase activa fue incorporada sobre la superficie del material mesoporoso mediante dos métodos post-síntesis: a) la descomposición *in situ* de Mo(CO)₆ y simultánea sulfuración con azufre elemental a 250 °C y b) la carburación convencional del óxido de molibdeno con CH₄/H₂ a diferentes temperaturas (700 y 800 °C) y tiempos de carburación (1, 2 y 3 h), seguido de la sulfuración con azufre elemental a 250 °C. La síntesis del soporte MCM-48 y de las fases Mo₂C y MoS₂ fue exitosa. Mediante el método (a) se obtuvo la fase MoS₂, mientras que por el método (b) se obtuvo una mezcla de fases, en la cual la proporción de la fase MoS₂ depende de las condiciones de carburación del precursor, su mayor porcentaje se obtuvo a partir del precursor carburado 1 h a 700 °C. La actividad de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno dependió de la proporción de la fase MoS₂ presente. La presencia simultánea de las fases Mo₂C y MoS₂ mejora la estabilidad y la actividad por unidad de masa con respecto a la fase MoS₂ sola. Todos los catalizadores sintetizados en el presente trabajo son selectivos a la reacción de hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno a bifenilo.

Palabras claves: carburo; dibenzotiofeno; hidrodesulfuración; MCM-48; sulfuro de molibdeno.

Abstract

Mo₂C and MoS₂ catalysts supported on MCM-48 for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. A series of Mo₂C and MoS₂ catalysts supported on MCM-48 were synthesized. The active species were incorporated into the mesopore structure by two methods: a) *in situ* Mo(CO)₆ decomposition and simultaneous sulfuration of molybdenum with elemental sulfur at 250 °C and b) conventional carburation of molybdenum oxide with CH₄/H₂ mixture at 700 or 800 °C for 1, 2 or 3 h, followed by sulfuration with elemental sulfur at 250 °C. The syntheses of mesoporous material type MCM-48 and of Mo₂C were successful. The method (a) allowed MoS₂ formation, while in the method (b) a mixture of Mo₂C and MoS₂ was obtained, where the proportion of MoS₂ depended on the carburation conditions, its higher percentage was obtained from the sample carburated at 700 °C for 1 h. The catalyst activity in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene depended on the proportion of MoS₂ present. The simultaneous presence of both species Mo₂C and MoS₂ appears to enhance the catalytic activity per mass unit respect to MoS₂ alone. All catalyst samples were only selective to direct hydrodesulfurization of dibenzothiophene to biphenyl.

Keywords: carbide; Dibenzothiophene; Hydrodesulfurization; MCM-48; Molybdenumsulfide

Introducción

La economía de Venezuela depende en gran medida de la explotación y aprovechamiento eficiente de sus recursos naturales no renovables. El petróleo representa el pilar más importante sobre el cual se soporta la estructura económica de este país y en general de los países poseedores de petróleo. Por esto las actividades de investigación y desarrollo relacionadas con los procesos de su explotación y refinación son prioritarias y pertinentes, así como de interés académico, industrial y económico¹.

La hidrodesulfuración (HDS) profunda, es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios. A medida que el crudo es más pesado el contenido de contaminantes de azufre es mayor, y las moléculas que lo contienen son más refractarias. Por lo que los estudios para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores de HDS son de importancia estratégica, de máxima prioridad y pertinencia para el país.

Aun cuando se han logrado grandes avances con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales,

todavía sus actividades y selectividades son insuficientes para enfrentar las futuras exigencias que se impondrán a los combustibles en cuanto al contenido máximo permisible de aromáticos y azufre. Sin embargo, en la búsqueda de nuevos catalizadores para procesos de HDS, es conocido que los carburos formados por la incorporación de carbono a las redes cristalinas de los metales de transición conduce a materiales con carácter metálico, que poseen propiedades físicas y químicas únicas, tales como alto punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión^{2,3}. En la literatura^{4,5} se reporta un importante volumen de trabajos relacionados con la preparación y caracterización de las propiedades físicas y químicas de los carburos y nitruros de los metales de transición, puesto que ellos pueden ofrecer superficies catalíticamente estables en diversas condiciones de reacción, propiedades que los hacen ideales para ser utilizados en catálisis. Los materiales mesoporosos (tamaño de poro 2–50 nm) poseen altas áreas superficiales, porosidad, diversidad de topología de poro (hexagonal, cúbica, laminar, etc.) y distribución de tamaño de poro relativamente uniforme. Gracias a estas características los materiales mesoporosos ofrecen la posibilidad de ser empleados como soportes catalíticos para la transformación de cargas pesadas. Así, recientemente, se ha reportado en la literatura el uso de materiales tipo MCM-41, SBA-15, HMS y KIT-6⁶⁻¹². Partículas de Ni fueron preparadas y soportadas sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41 o Al-MCM-41 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$) mediante impregnación incipiente del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, se evaluó la desulfuración profunda de diesel en condiciones ambientales. Entre las formulaciones de los adsorbentes ensayadas, se encontró que 15%Ni-AlMCM-41 (30) presentó la capacidad de adsorción mas alta de tiofeno, benzotiofeno y de diesel comercial, lo cual se atribuyó a los sitios ácidos de Lewis y a la estructura de poro del sustrato¹³. Materiales alumino-silicatos mesoestructurados (MAS) fueron sintetizados a partir de nano-clusters de ZSM-5 y usados como soportes de catalizadores en el hidrot ratamiento de compuestos modelos y cargas reales¹⁴. Estos autores encontraron que la sulfidización fue mas alta para el catalizador NiMo soportado sobre MAS-16, también observaron que para este catalizador la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) fue máxima. Igualmente este catalizador dio una mayor conversión en HDS e hidrogenación (HDN) de gasóleo ligero (Light Gas Oil, LGO) que el catalizador clásico de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁴.

Debido a que las refinerías de nuestro país poseen un gran inventario de azufre elemental proveniente del proceso de desulfuración, proponemos el uso de este azufre elemental en la preparación de los catalizadores de desulfuración.

En este sentido, el presente estudio tiene como objetivo evaluar el desempeño catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, de las especies de MoS_2

soportadas sobre MCM-48 preparadas mediante dos rutas post-síntesis: a) la sulfuración directa del precursor de Mo con azufre elemental y b) la carburación del precursor de Mo seguida de su sulfuración con azufre elemental.

Parte experimental

Síntesis hidrotérmica del soporte MCM-48

La síntesis hidrotérmica del sólido mesoporoso MCM-48 se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado previamente¹⁵⁻¹⁷ usando como agente director de estructura el bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTMABr) (Merck, 98%), como fuente de silicio Aerosil 200 (Degussa, 99%) e hidróxido de sodio (J.T. Baker, 98%). La composición molar del gel de síntesis fue $\text{SiO}_2:0,38\text{Na}:0,175\text{CTMABr}:120\text{H}_2\text{O}$. El CTMABr fue disuelto en agua desionizada bajo agitación y luego la mezcla se calentó a 40 °C por 5 min, a continuación se adicionó el hidróxido de sodio y la sílice. El gel de síntesis fue transferido a un autoclave de acero inoxidable y se agitó por 2 h, luego se detuvo la agitación y se calentó a 150 °C por 4 h. El sólido obtenido al final de la síntesis fue filtrado y lavado con una mezcla 1:1 de agua desionizada y etanol. Posteriormente el material se secó en una estufa a 120 °C por 24 h. El material se calentó a 1°C/min desde temperatura ambiente hasta 520 °C, la calcinación se llevó a cabo por 10 h, bajo un flujo de oxígeno de 60 mL/min.

Preparación del sulfuro de molibdeno vía directa

La incorporación de molibdeno al material mesoporoso tipo MCM-48 se realizó mediante la descomposición y sulfuración simultánea del precursor de Mo, siguiendo la metodología reportada previamente¹⁷, mediante la descomposición de la cantidad apropiada del hexa-carbonilo de molibdeno $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Strem Chemicals, 99 %), para incorporar 15 % p/p de Mo a la cantidad deseada de MCM-48, se añadió la cantidad estequiométrica de azufre elemental (Merck, 99%) para la formación de MoS_2 ; luego estos componentes fueron transferidos a un autoclave al cual se adicionó heptano (J. T. Baker Chemical al 99,8%) empleado como solvente orgánico (50 mL por cada gramo de MCM-48) y se llevó a una presión de 100 psi de H_2 (AGA U.A.P). La mezcla resultante fue calentada desde temperatura ambiente hasta 250 °C, bajo agitación por un tiempo de reacción de 4 h. El sólido obtenido fue filtrado y secado durante 24 h a 120 °C. El sólido obtenido se codificó como $\text{MoS}_2\text{-SD}$ y fue almacenado en un desecador bajo vacío.

Preparación del sulfuro de molibdeno vía carburación

Incorporación de molibdeno sobre la MCM-48: la incorporación de molibdeno sobre el soporte se realizó siguiendo el protocolo descrito en la sección anterior, sin añadir el azufre elemental. El sólido así obtenido se codificó como $\text{Mo}/\text{MCM-48}$ y fue almacenado en un desecador bajo vacío.

Carburación por el método de convencional: la carburación del Mo/MCM-48 se realizó en un reactor tubular de cuarzo dotado con una frita porosa. Aproximadamente 2 g del sólido obtenido en la sección anterior, fueron carburados en un flujo de 100 mL/min. de la mezcla 20 vol % CH₄ en H₂, a dos temperaturas 700 y 800 °C por periodos de 1, 2 y 3 h, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Los sólidos obtenidos fueron codificados como: C71, C72, C73, C81, C82 y C83, donde por ejemplo C71 significa carburación convencional a 700 °C por una hora, C83 significa carburación convencional a 800 °C por 3 h. Los sólidos fueron almacenados bajo vacío.

Sulfuración del Mo₂C/MCM-48 con azufre elemental: La sulfuración de Mo₂C/MCM-48 se realizó de la siguiente manera: se pesó una cantidad específica del Mo₂C/MCM-48 y la cantidad estequiométrica de azufre elemental (Merck, 99%) para la formación de MoS₂, a continuación estos componentes fueron transferidos a un autoclave, donde se adicionó el solvente orgánico (heptano; J. T. Baker Chemical, 99,8%; 50 mL por cada gramo de Mo₂C/MCM-48) y se elevó a una presión de 100 psi con H₂ (AGA U.A.P). La mezcla resultante fue calentada desde temperatura ambiente hasta 250 °C, se mantuvo por un tiempo de reacción de 4 h, bajo agitación. Posteriormente fueron filtrados y secados durante 24 h a 120 °C. Los sólidos obtenidos fueron codificados como: C71-S, C72-S, C73-S, C81-S, C82-S y C83-S. Finalmente son almacenados bajo vacío.

Caracterización

Difracción de rayos-X de ángulos bajos ($2\theta = 1-7^\circ$): el sólido MCM-48 fue analizado en un equipo DRX marca Siemens D8 Advance, el generador fue operado a 35 kV y 35 mA, empleando la radiación K α de Cu de longitud de onda 1,5406 Å, barrido de 2θ comprendido entre 1 y 7°, a una velocidad de barrido de 0,1 °/min.

Difracción de rayos-X de ángulos convencionales ($2\theta=5-60^\circ$): el equipo utilizado para la caracterización por DRX a ángulos convencionales fue un difractor de polvo, que empleó una cámara Guinier Enraf Monius FR-552, alineada sobre una fuente de rayos X marca Philips PW 1130/90/96. Se empleó la radiación K α de Cu de longitud de onda 1,5406 Å, a una velocidad de 0,02 °C/min en un rango de barrido de 2θ comprendido entre 5 y 60°. El límite de detección del equipo es 1 %. Los patrones obtenidos fueron analizados empleando el programa X'Pert HighScore y comparados con los patrones de difracción de la base de datos PDF2¹⁸. El tamaño promedio de los dominios cristalinos fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer (1)¹⁹, que relaciona el tamaño del dominio cristalino en un sólido con el ensanchamiento del pico en el patrón de difracción

$$D=0,9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

donde D es el tamaño promedio del dominio cristalino (en nanómetros), el cual puede ser igual o menor al tamaño del grano, el factor de forma adimensional (0,9) depende de la forma de los cristallitos, λ es la longitud de onda de la radiación empleada ($\lambda= 1,5406 \text{ \AA}$ para la radiación K α del Cu), β es el ancho del pico a media altura, medido en radianes, corregido (luego de la substracción del ensanchamiento debido al instrumento) y el θ es el ángulo de Bragg. Para este cálculo se empleó el pico correspondiente a $hkl = 211$. Esta ecuación es aplicable a partículas nano-métricas inferiores a 100 nm y representa el extremo inferior del rango de partículas presentes, debido a que el ensanchamiento puede ser causado por muchos otros factores aparte del tamaño del dominio cristalino y al instrumento, como inhomogeneidad de la tensión, imperfecciones en la red cristalina, dislocaciones, fallas de apilamiento, microtensiones, límites de los granos, heterogeneidad química, etc.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT): Los espectros fueron tomados con un espectrómetro IR-FT marca Perkin Elmer Precisely, modelo Spectrum 400 dotado de un ATR. En cada análisis se tomó una pequeña porción de los sólidos y se trituró con la finalidad de homogenizar las muestras.

Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría diferencial (TGD): los análisis termogravimétricos se realizaron en un analizador térmico marca TA Instruments, modelo SDT Q600. Las condiciones de análisis utilizadas fueron: un flujo de arrastre de aire sintético a una velocidad de 100 mL/min y una rampa calentamiento de 10 °C/min hasta 600 °C.

Área superficial: el método usado fue el de punto único, basado en la adsorción física de nitrógeno en la superficie sólida, a la presión relativa $P/P_0 = 0,1$. Las mediciones de área superficial se realizaron en un sortómetro marca Quantachrom, modelo QuantaSorb® Jr. Sorption system. QSJR-2. Todas las muestras fueron pretratadas antes del análisis por 3 h a 350 °C, a un flujo de N₂ de 80 mL/min, para eliminar la humedad y cualquier compuesto adsorbido de la atmósfera. Los cálculos del área superficial se realizaron mediante la ecuación BET por el método de punto único, el peso de la muestra fue $\approx 0,3$ g.

Microscopía electrónica de barrido (MEB) y de dispersión de energías de rayos-X (EDX): El análisis químico y morfológico de los catalizadores obtenidos fue realizado mediante MEB-EDX, usando para ello un equipo marca Hitachi modelo S2500, acoplado a una interfase THERMO NORAN SYSTEM SIX para la captura de las imágenes y el análisis químico elemental mediante EDX. El grado de sulfuración X (%) se calculó empleando la ecuación (2):

$$\frac{\left(\frac{S (\% \text{ atómico})}{2}\right) \times 100}{\text{Mo} (\% \text{ atómico})} = X (\%) \quad (2)$$

Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración (HDS) se llevaron a cabo en reactores de pyrex, de lecho fijo, en corriente continua con flujo descendente, a una temperatura de reacción de 350 °C, con una masa de catalizador de 0,2 g. La mezcla de 1% dibenzotiofeno (DBT) (Aldrich, 98%) en n-decano (Sigma, >99%), y con 1% p/p de tolueno (Sigma >99%) como patrón interno, se inyectó mediante una bomba de desplazamiento positivo que permite variar la velocidad de inyección. El flujo de la mezcla fue de 3 mL/h y el tiempo de contacto de 2,8 g×h×mol⁻¹. Como gas portador en la reacción se empleó hidrógeno H₂ (AGA, UAP) con una velocidad de flujo de 20 mL/min (P_{H₂} de salida del cilindro fue de 50 psi). La presión total del sistema fue 1 atmósfera. En estudios previos hechos en nuestro laboratorio se determinaron las condiciones apropiadas para comparar el desempeño catalítico en esta reacción con nuestro sistema¹⁷. Las muestras fueron pre-tratadas desde temperatura ambiente hasta 450 °C en flujo de nitrógeno N₂ (AGA, UAP) de 30 mL/min durante 1 h. Los productos fueron recolectados en viales mediante el uso de un condensador que se mantuvo a 0 °C, a la salida del cual se colocó una trampa de NaOH al 30 %, para capturar el H₂S formado²⁰.

El análisis de los productos de reacción se realizó cada 10 min de reacción, en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 dotado de un detector de ionización a la llama (FID) y una columna capilar PONA. La estabilidad catalítica de los sólidos fue evaluada según la ecuación (3):

$$\text{Estabilidad} (\%) = \text{Convers. a } t_{\text{máx}} \times 100 / \text{Convers. a } t_{\text{mín}} \quad (3)$$

$t_{\text{máx}}$ = 300 min y $t_{\text{mín}}$ = 10 min representan el tiempo máximo y mínimo de reacción, respectivamente.

Discusión de resultados

Síntesis del soporte

En la figura 1 se muestra el DRX de ángulos bajos ($2\theta=1-7^\circ$) del material mesoporoso sintetizado hidrotérmicamente.

El patrón de DRX obtenido experimentalmente (figura 1) coincide inequívocamente con el del mesoporoso reportado en la literatura¹². Los máximos de difracción ubicados en $2\theta = 2,50^\circ$ y $2,80^\circ$ con los índices de Miller 211 y 220 , respectivamente, corroboran el éxito de la síntesis del sólido tipo MCM-48.

Las figuras 2a y 2b muestran los perfiles TGA del soporte MCM-48 antes y después de la remoción del surfactante (CTMABr), respectivamente. La curva de TGA (línea verde) representa el porcentaje de la pérdida de masa en función de

la temperatura y la curva de DTG (línea azul) representa la derivada de la anterior. El rango de barrido para cada gráfica fue desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

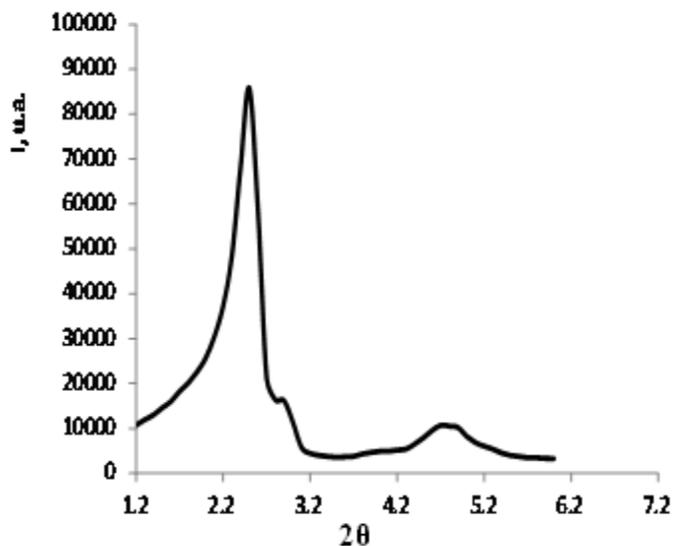


Fig. 1: Patrón de DRX a ángulos bajos de MCM-48.

En la figura 2a se observan los perfiles de TGA-DTG del sólido MCM-48 antes de calcinar, es decir, obtenidos inmediatamente al finalizar la síntesis hidrotérmica. Se observan dos procesos fundamentales: el primero, correspondiente a la desorción de agua físisorbida y la descomposición del agente surfactante aproximadamente entre 30 y 260 °C, que representa el 38 % de la masa inicial en la muestra; y el segundo, ubicado aproximadamente entre 260 y 340 °C, asociado a la remoción de residuos del surfactante, ocluido debido a la tortuosidad de la estructura de los poros del sólido MCM-48, correspondiente a un 20 % de la masa inicial. De manera que, el total de material volátil (agua mas productos de la descomposición del surfactante) es de 58 % de la masa inicial y 42 % de la masa inicial es el material libre de volátiles.

Así, las pérdidas de masa en el primer y segundo paso corresponden a 65 % y 35 % del total de volátiles, respectivamente. En la Figura 2b se muestran las curvas de TGA-DTG del sólido MCM-48 calcinado con flujo de O₂, en un reactor de cuarzo desde temperatura ambiente hasta 520 °C. Durante el proceso se observó sólo un proceso, ubicado entre 30 y 100 °C, relacionado con la desorción de agua físicamente adsorbida (9,23 %). El pico correspondiente a la descomposición del surfactante, empleado como agente director de la estructura del sólido MCM-48, está ausente, evidenciando la eficiencia del proceso utilizado para su remoción.

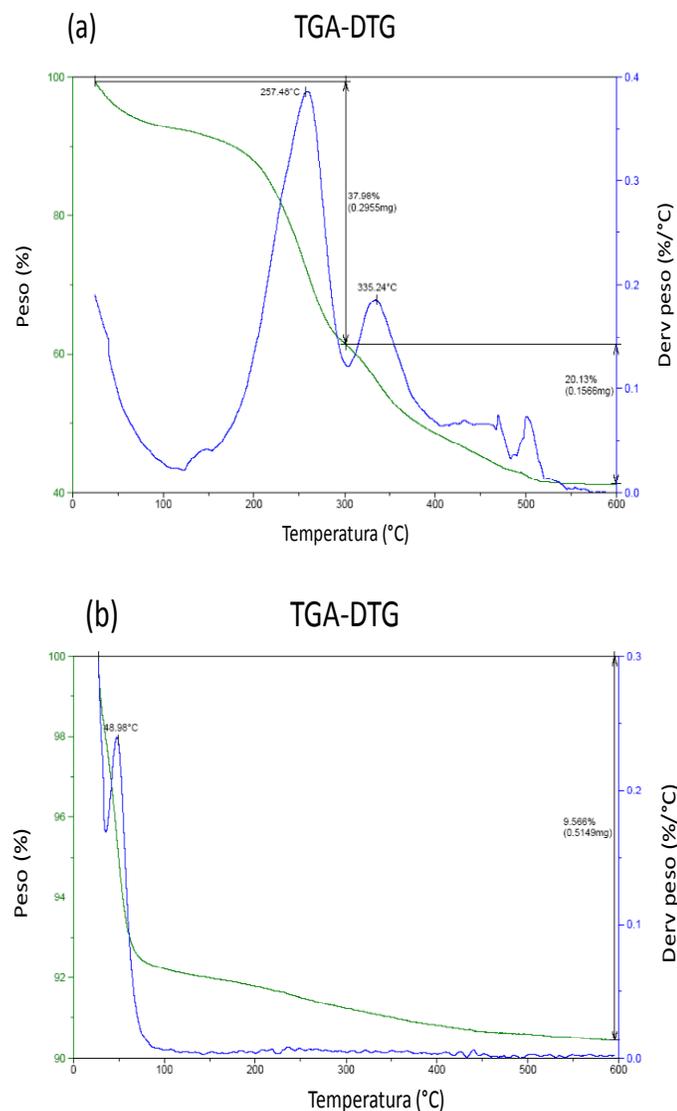


Fig. 2: TGA (línea verde)-DTG (línea azul) del soporte MCM-48: a) antes y b) después de calcinar.

Síntesis del carburo de molibdeno

En la figura 3 se muestra el patrón de difracción de rayos-X típico de los sólidos $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MCM-48}$ sintetizados mediante carburación. Los máximos de difracción, para cada uno de los patrones, tienen la misma posición en 2θ independientemente de las condiciones utilizadas.

Las fases cristalinas fueron identificadas empleando la base de datos PDF2 de la ICDD (ficha N° 01-077-0720)¹⁸, manejada a través del programa X'Pert HighScore®. La concordancia de las líneas azules con los máximos de difracción registrados para los sólidos sintetizados, indica la presencia de una sola fase cristalina de fórmula Mo_2C , sin impurezas. El ancho de los picos indica que el tamaño de los cristales de carburo de molibdeno está en el orden de las nano-partículas. El diámetro promedio de las

partículas del carburo de molibdeno, fue evaluado a través de la ecuación de Scherrer¹⁹, los datos obtenidos por este método se presentan en la tabla 1.

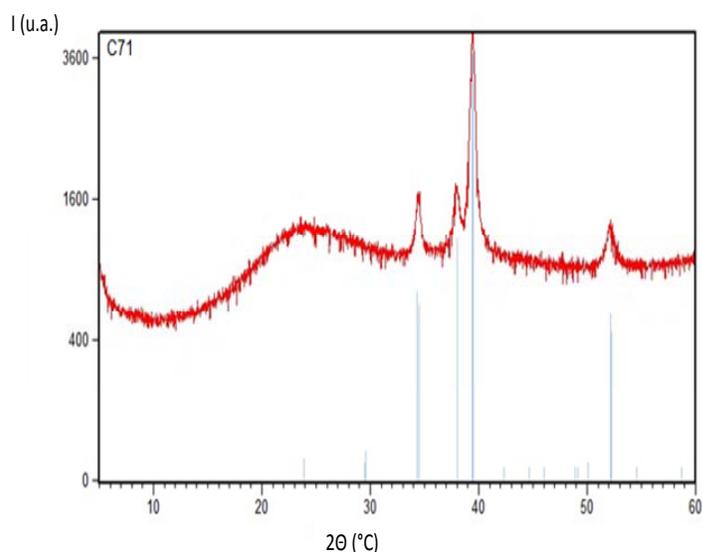


Fig. 3: Patrón de difracción de rayos-X del sólido $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MCM-48}$ carburado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h (C71) (línea roja) y patrón de referencia del Mo_2C (líneas azules)¹⁸.

Tabla 1: Tamaño promedio de los dominios cristalinos (D (nm)) del carburo de molibdeno.

Código	C71	C72	C73	C81	C82	C83
D (nm)	10,9	11,1	11,4	12,4	12,8	13,1

Los promedios del tamaño de partículas del carburo de molibdeno se encontraron en un rango estrecho entre 10,9 y 13,1 nm (tabla 1), notándose un ligero aumento del tamaño de las partículas a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de carburación, posiblemente como consecuencia de un proceso de sinterización. En la figura 4 se muestra la intensidad del pico $d_{211} = 2,3\text{ \AA}$ de los carburos sintetizados en función del tiempo de carburación a las temperaturas estudiadas. Este comportamiento es consistente con los resultados reportados por Lobos y col.²², para carburos mono-metálicos de vanadio y niobio preparados a diferentes temperaturas entre 800 y $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ y tiempos de reacción entre 1 y 5 h, quienes observaron mediante medidas de DRX una marcada influencia del tiempo y la temperatura de carburación sobre la cristalinidad. Sin embargo, la influencia de estos parámetros sobre la cristalinidad de carburos mono-metálicos de molibdeno y tungsteno fue menos notable. En nuestro caso, a medida que aumenta el tiempo y la temperatura de carburación, aumenta la cristalinidad del carburo de molibdeno.

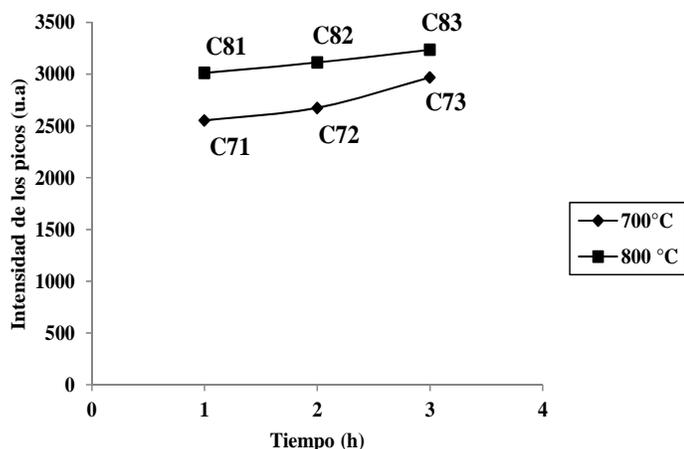


Fig. 4: Intensidad del pico $d_{211}=2,3\text{\AA}$ vs. tiempo y temperatura de carburación de los sólidos $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MCM-48}$ sintetizados por el método de carburación convencional.

Sulfuración del carburo de molibdeno.

En la figura 5 se muestra el difractograma de rayos-X típico de los sólidos obtenidos mediante la sulfuración del carburo soportado sobre MCM-48. Específicamente, representa el difractograma de rayos-X de la muestra C71-S (línea roja) comparado con el de la base de datos cristalográfica ICCD (ficha N° 01-077-0720)¹⁸ del X'Pert High Score® (2004). Como se puede observar, el patrón de la muestra sulfurada es exactamente igual al de los carburos iniciales; es decir, no se observaron nuevas fases en las condiciones utilizadas durante la sulfuración.

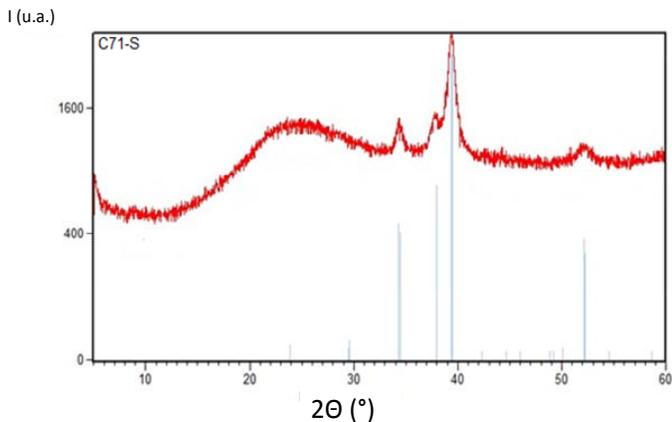


Fig. 5: Patrón de difracción de rayos-X del sólido (C71-S) obtenido mediante la sulfuración del carburo (línea roja) y patrón del Mo_2C de referencia (líneas azules)¹⁸.

La ausencia de señales pertenecientes al sulfuro de molibdeno sugiere que esta fase se encuentra en poca proporción en comparación a las demás fases o que se encuentra altamente dispersa, formando cristalitas cuyas dimensiones son inferiores a ~ 3 nm, límite de detección de la técnica de caracterización empleada²³. El diámetro promedio de las partículas del carburo de molibdeno

después de la sulfuración, fue evaluado a través de la ecuación de Scherrer, los datos obtenidos por este método se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Tamaño promedio de los dominios cristalinos (D(nm)) del carburo de molibdeno después del proceso de sulfuración.

Código	C71-S	C72-S	C73-S	C81-S	C82-S	C83-S
D (nm)	10,2	10,7	10,9	11,8	12,4	12,6

Se observa la tendencia, anteriormente mencionada, de un ligero aumento del tamaño de las partículas a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de carburación. Las distintas muestras de carburo de molibdeno sulfurado presentan tamaños promedio de partícula en un rango estrecho entre 10,2 a 12,6 nm (tabla 2). Se observó que la sulfuración reduce en promedio un 4 % el tamaño de partícula de la fase del carburo. En la figura 6 se muestra la intensidad de los picos de los carburos de molibdeno sulfurados en función del tiempo y la temperatura de carburación. La sulfuración disminuye en promedio un 20 % la intensidad de los picos de la fase del carburo. Este resultado junto con la disminución del tamaño de partícula refleja que las muestras están parcialmente sulfuradas, indicando la dificultad para sulfurar estos carburos en las condiciones utilizadas en este trabajo. A este respecto, Albiter y col.²⁴, reportan una dependencia de la temperatura de activación y el grado de sulfuración en el caso de “nano-rodillos” de MoS_2 . Por otro lado, Huirache-Acuña y col.²⁵, observaron diferencias en el grado de cristalización y la actividad catalítica de nanoestructuras de WS_2 al modificar las condiciones de activación.

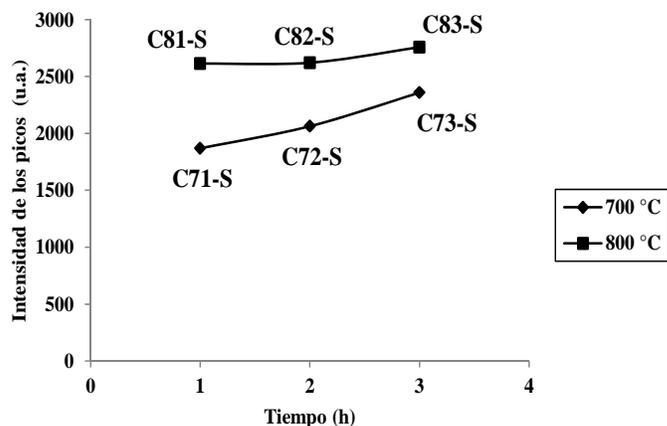


Fig. 6: Intensidad de los picos del difractograma de los carburos después de la sulfuración vs. tiempo y temperatura de carburación.

Sulfuración directa

La gráfica del patrón de difracción de rayos-X del catalizador se muestra en la Figura 7.

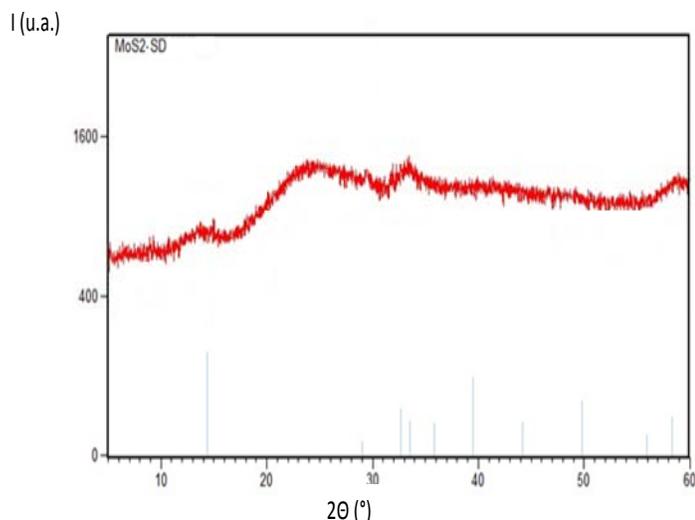


Fig. 7: Patrón del sólido MoS₂/MCM-48 obtenido mediante la sulfuración directa (MoS₂-SD) (línea roja) y patrón de MoS₂ (líneas azules).

La ausencia de picos bien definidos del MoS₂ indica su alta dispersión. La alta dispersión del disulfuro de molibdeno se debe a que el hexacarbonilo de molibdeno se descompone fácilmente, liberando efectivamente los átomos de molibdeno que se distribuyen sobre toda el área superficial del sólido¹⁷. El diámetro promedio de las partículas del disulfuro de molibdeno resultó ser de ≈ 5 nm, evaluado mediante la ecuación de Scherrer (ec. 1).

Los valores de las áreas superficiales específicas (ASE) de los sólidos sintetizados se presentan en la tabla 3. Se obtuvo un ASE de 1.070 m²/g para el soporte MCM-48, lo que concuerda con lo reportado por otros métodos de síntesis convencionales vía hidrotérmica^{15,17}. Por otro lado, se observó, para la muestra de MoS₂-SD, una notable disminución del área superficial con respecto al sólido mesoporoso de partida (tabla 3), lo cual fundamentalmente se debe a que en esta muestra el soporte constituye el ~ 75 % y la fase soportada constituye un ~ 25 % de la masa final.

Las ASE de las muestras carburadas a 700 °C por 1 y 2 h mostraron un ligero aumento de 6,5 %. Por el contrario, las ASE de las muestras carburadas a mayor temperatura y por un tiempo prolongado presentaron una marcada disminución, como se aprecia para los sólidos C73, C81, C82 y C83 en la tabla 3. El decrecimiento del área superficial podría ser consecuencia de un colapso parcial del sistema de poros, producido por las elevadas temperaturas utilizadas durante la carburación.

En la figura 8 se muestra la evolución del área superficial específica para los sólidos carburados y sulfurados, en función del tiempo y la temperatura de carburación. La

figura 8 ilustra que la tendencia del área superficial de los carburos se mantiene después de sulfurar, notándose una disminución importante de los valores de las áreas superficiales a medida que aumenta la temperatura y/o el tiempo de la carburación, lo cual está acompañado del aumento de cristalinidad y tamaño de cristal de los carburos.

Tabla 3: Área superficial de los sólidos sintetizados

Muestra	Área Superficial (m ² /g)	Muestra	Área Superficial (m ² /g)
MCM-48	1070	MoS ₂ -SD	798
C71	1141	C71-S	918
C72	1139	C72-S	864
C73	665	C73-S	416
C81	894	C81-S	638
C82	524	C82-S	312
C83	486	C83-S	298

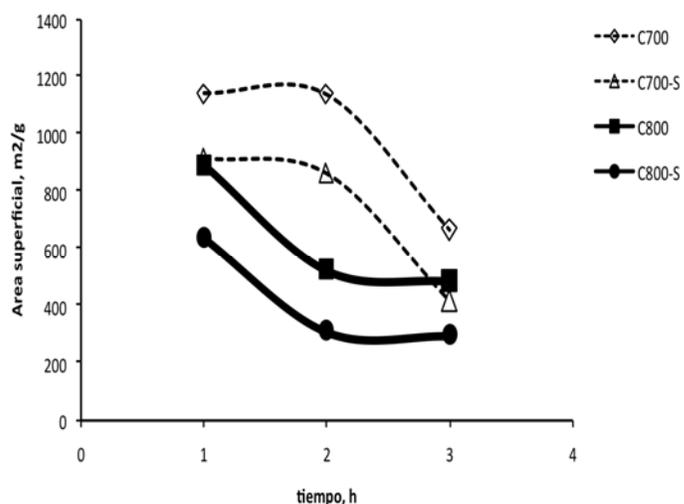


Fig. 8: Área superficial vs. tiempo a diferentes temperaturas de carburación de los carburos antes y después de sulfurados.

Es de suma importancia señalar, que las áreas superficiales de estos catalizadores son mayores que las de los catalizadores convencionales, utilizados en la industria petrolera, los cuales poseen áreas superficiales cercanas a 206 m²/g²⁶.

La figura 9 muestra el espectro IR-FT desde 4.000 – 380 cm⁻¹ para el soporte MCM-48 (curva azul). La banda a 3420 cm⁻¹ es característica de los grupos silanoles (Si – OH) que se encuentran libres o débilmente enlazados por medio de puentes de hidrógeno. Se presenta una elevada absorción en la región de 1.059 cm⁻¹ originada por el estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si y otra banda de intensidad baja en 809 cm⁻¹ que está asociada a las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si, de la sílice mesoporosa. Estos espectros son similares a los reportados en la literatura^{27,28}.

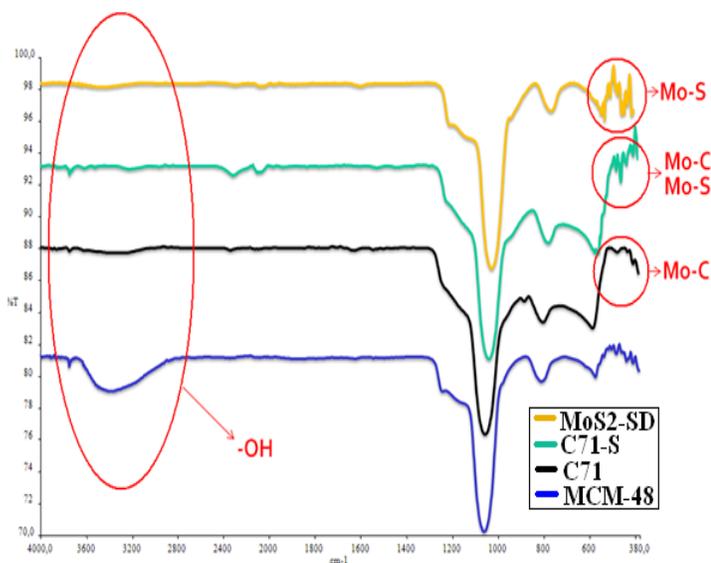


Fig. 9: Comparación de los espectros infrarrojos de los sólidos MCM-48, C71, C71-S y MoS₂-SD.

En la figura 9 se comparan los espectros IR-FT de los materiales obtenidos en las diferentes etapas: soporte (MCM-48), Mo₂C/MCM-48 a 700 °C por 1 h (C71), material sulfurado (C71-S) obtenido a partir del carburo anterior y del sólido MoS₂/MCM-48 a partir de la sulfuración directa (MoS₂-SD). Básicamente se puede observar que disminuye la intensidad de las bandas en la región de los Si-OH a 3.420 cm⁻¹, debido a la deshidroxilación de los grupos silanoles del soporte mesoporoso durante la carburación a altas temperaturas. Las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-C se encuentran ubicadas²⁹ en la zona de 400-550 cm⁻¹, por lo que se solapan con las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-S, que se encuentran ubicadas³⁰ en la región de 510-560 cm⁻¹, por lo que la identificación de estas fases por este método no es viable.

En la figura 10 se presentan las micrografías de MEB del sólido mesoporoso MCM-48 de partida, la del sólido obtenido mediante descomposición-sulfuración simultánea *in situ* del Mo(CO)₆ y las de los sólidos obtenidos mediante la

sulfuración del carburo. En la figura 10(A) se presenta el sólido mesoporoso de partida MCM-48 con una morfología predominantemente esférica, aunque también se observan partículas hexagonales y otras de forma irregular. Al comparar la micrografía del sólido obtenido vía descomposición-sulfuración simultánea (figura 10B) con la del material mesoporoso de partida (figura 10A) se puede observar que la morfología es similar, lo que representa otro indicio de que la fase activa (MoS₂) efectivamente se encuentra dispersa en el soporte¹⁷. En cuanto a los sólidos obtenidos mediante la sulfuración del carburo, se pudo observar que la morfología del catalizador cambia con el tiempo y/o la temperatura de carburación. En particular, cuando el flujo del carburante se mantiene por 1 ó 2 h a 700 °C, se observa una leve sinterización de las partículas del soporte (figuras 10C y 10D), este proceso se acentúa en la medida que aumenta el tiempo y la temperatura de carburación (figuras 10E a 10H).

La composición química elemental se determinó mediante EDX. Para el catalizador (MoS₂-SD), obtenido vía sulfuración directa, se observó una relación atómica S/Mo de aproximadamente 2, lo que significa que la mayor parte de la fase activa del catalizador se encuentra como MoS₂, lo cual coincide con los resultados de DRX. Los resultados obtenidos de los carburos sulfurados (promedio de tres regiones seleccionadas al azar de cada muestra) indican que la sulfuración fue parcial (tabla 4); en consecuencia, la mayor parte del molibdeno se encuentra como Mo₂C, coincidiendo de nuevo con los resultados de DRX. El grado de sulfuración X (%) se calculó empleando la ecuación (2).

Se observó un mayor grado de sulfuración para los catalizadores C71-S y C72-S; es decir, en los sólidos obtenidos a menor temperatura y tiempo de carburación. En general, se nota una leve tendencia en el grado de sulfuración a aumentar a tiempos cortos y bajas temperaturas de carburación lo que parece sugerir que se obtiene mayor grado de sulfuración de los carburos menos cristalinos.

Tabla 4: Composición química de los catalizadores obtenidos mediante la sulfuración de los respectivos carburos.

Muestra	S (% atómico)	Mo (% atómico)	X (%)
C71-S	2,24	3,17	35,33
C72-S	2,02	3,08	32,79
C73-S	1,12	3,05	18,36
C81-S	1,81	3,22	28,11
C82-S	1,75	3,21	27,26
C83-S	1,33	2,92	22,70

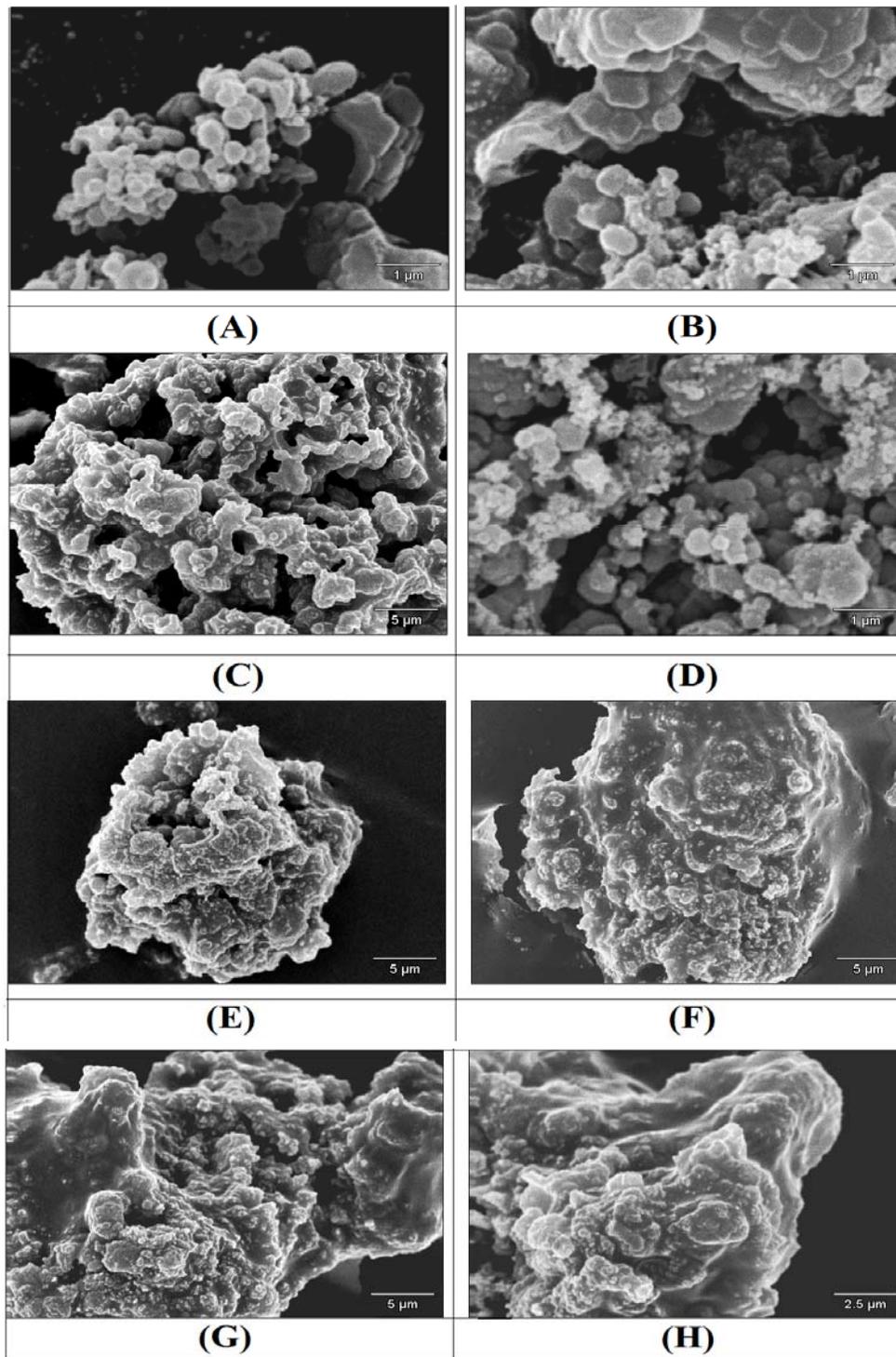


Fig. 10: Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (A) MCM-48, (B) MoS₂-SD, (C) C71-S, (D) C72-S, (E) C73-S, (F) C81-S, (G) C82-S, (H) C83-S

Pruebas catalíticas

Estudio del efecto del tiempo y temperatura de carburación sobre la conversión

Los resultados de conversión de DBT en función del tiempo de reacción se muestran en las figuras 11 y 12. Con

el objeto de determinar cómo afectan las condiciones de carburación de los sólidos a la actividad catalítica, se ha graficado la serie de catalizadores sulfurados a partir de los carburos obtenidos a 700 y 800 °C por periodos de 1, 2 y 3 h (figura 11).

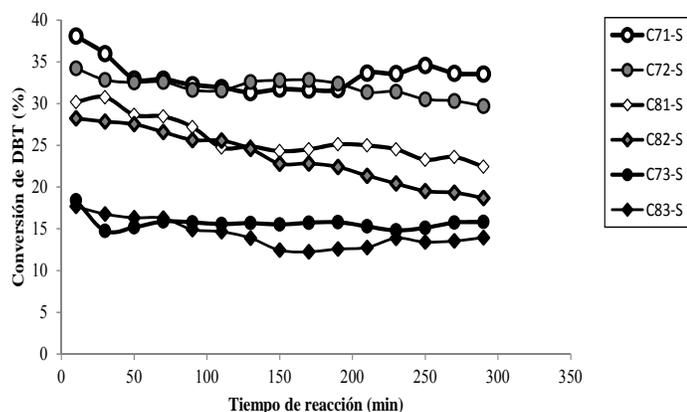


Fig. 11: Efecto del tiempo (1, 2 y 3 h) y temperatura (700 y 800 °C) de carburación en la reacción de HDS.

En la figura 11 se observa que la conversión de DBT aumenta según disminuye el tiempo y la temperatura de carburación. Este efecto del tiempo y la temperatura de carburación sobre la actividad catalítica pueden estar asociados a propiedades tales como el área superficial y el grado de sulfuración, ya que los materiales que presentaron mayores valores de área superficial (MoS₂-SD, C71-S y C81-S) también exhibieron mayores porcentajes de conversión, al menos al inicio de la reacción. En la figura 11 se observa una mayor actividad catalítica para los sólidos C71-S y C72-S. El orden de las actividades de los catalizadores guarda estrecha relación con el grado de sulfuración de los mismos. Además, se puede apreciar que la actividad de los catalizadores se mantiene constante o disminuye ligeramente con el tiempo de reacción, lo cual refleja una mínima desactivación de los catalizadores.

En la figura 12, se muestra el comportamiento del sólido MoS₂-SD, el cual alcanzó una conversión de 49% que se mantiene estable en función del tiempo de reacción.

Es notable que las pruebas catalíticas revelan la alta actividad en hidrodesulfuración del catalizador de Mo soportado sobre el material mesoporoso tipo MCM-48 preparado mediante la sulfuración directa o mediante la carburación seguida desulfuración, los cuales presentaron conversiones que se ubican por encima de las registradas en la literatura para un catalizador de molibdeno soportado sobre MCM-41³¹. En este trabajo los autores reportaron una conversión acumulada a las 8 h de trabajo < 10%. El experimento catalítico se llevó a cabo en reactor tipo slurry agitado operando en modo batch, a 300 °C y una presión de H₂ de 72 atm, con una carga de 0,47 g de DBT disuelto en 40 mL de hexadecano y 0,15 g del catalizador de Mo. Previo a la reacción el catalizador fue sulfurado *ex situ* a 400 °C por 4 h en corriente de 15 % v/v de H₂S en H₂ a presión atmosférica.

En la figura 13 se muestra la relación entre los porcentajes de conversión de DBT y el grado de sulfuración de todos los sólidos, notándose el aumento lineal de los valores de con-

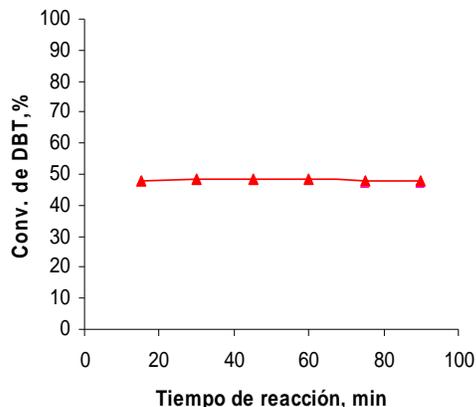


Fig. 12: Comportamiento catalítico de MoS₂-SD en la reacción de HDS de DBT

versión a medida que se incrementa el grado de sulfuración de los catalizadores. Todos los catalizadores obtenidos por sulfuración del carburo, independientemente de las condiciones de carburación, caen en una misma línea, cuya pendiente representa el TOF (turn over frequency, actividad por unidad de masa de sulfuro). Para esta serie de datos el valor calculado es 366 mmol g⁻¹ h⁻¹ (milimoles de DBT convertidos por gramo de sulfuro en el catalizador por hora). El sólido MoS₂-SD aún cuando está totalmente sulfurado tiene una conversión ligeramente superior al mejor de los sólidos carburados parcialmente sulfurados (figura 13).

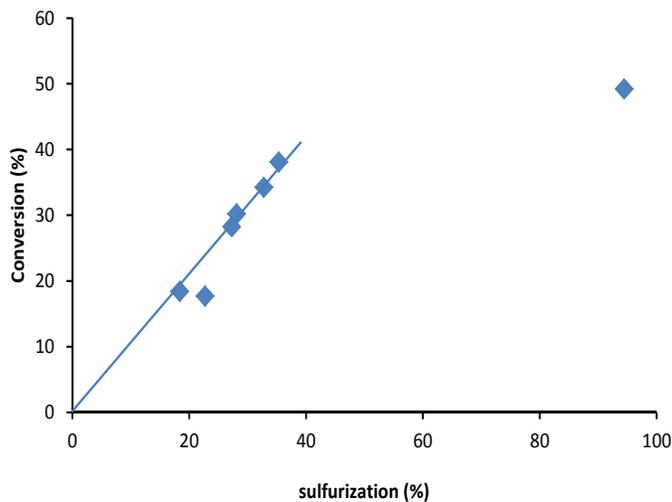


Fig. 13: Conversión inicial de DBT vs el grado de sulfuración de los sólidos en la reacción de HDS de DBT.

La mayor actividad observada para los catalizadores parcialmente sulfurados puede ser consecuencia de un efecto de sinergia entre la fase del carburo y la del sulfuro que potencia la actividad de este último.

Estabilidad catalítica

En la figura 14 se compara la estabilidad catalítica de los sólidos, evaluada según la ecuación (3).

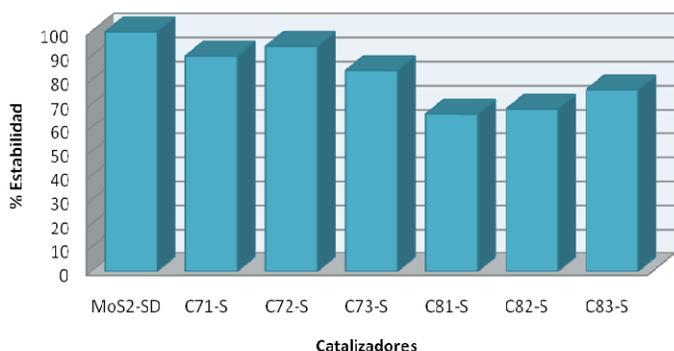


Fig. 14: Estabilidad catalítica de los catalizadores.

Se puede observar, en líneas generales, que la conversión de los sólidos obtenidos mediante la sulfuración del carburo se mantiene a lo largo del tiempo de reacción, siendo más estables que el sólido obtenido mediante la sulfuración directa. Por otra parte, los sólidos carburados a 700 °C son más estables que los sólidos carburados a 800 °C. El sólido obtenido mediante la sulfuración directa resultó más estable que los preparados vía carburación.

Selectividad

La reacción de HDS de DBT dió origen al compuesto bifenilo (BF), como único producto de reacción, vía hidrodesulfuración directa^{17,32}, siguiendo el esquema de reacción de la figura 15. La molécula del dibenzotiofeno se adsorbe inicialmente por el átomo de S, luego lo pierde vía hidrogenólisis^{33,34}, obteniéndose así un 100 % de selectividad a bifenilo, ya que éste no es hidrogenado a ciclohexilbenceno (CHB) sobre estos catalizadores. Tampoco se observaron productos de la hidrogenación del DBT previa a la HDS, lo cual resulta lógico, dado que se está trabajando a baja presión relativa de hidrógeno (~1 atm), verificándose así que solo ocurre la hidro-desulfuración directa (DDS) de DBT, y que las reacciones de hidrogenación están ausentes.

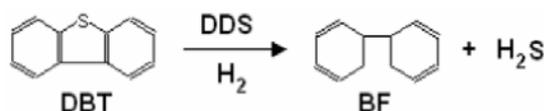


Fig. 15: Reacción de hidrodesulfuración directa (DDS) del DBT.

Conclusiones

La síntesis del soporte tipo MCM-48 fue exitosa y el proceso de eliminación del agente director de estructura fue adecuado.

Para todas las condiciones empleadas de carburación se obtuvo la fase Mo₂C. La cristalinidad y el tamaño del dominio cristalino incrementan ligeramente con la temperatura y el tiempo de carburación.

La sulfuración con azufre elemental de los carburos fue parcial, obteniéndose una mezcla de las fases Mo₂C y MoS₂, dispersas en el interior de los canales del soporte MCM-48.

La proporción de la fase MoS₂ depende de las condiciones de carburación del carburo precursor. El mayor porcentaje de MoS₂ se obtuvo a partir del precursor carburado 1 h a 700 °C.

La sulfuración directa con azufre elemental del precursor de Mo no carburado condujo exclusivamente a la formación de la fase MoS₂.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. La actividad de los catalizadores dependió de la proporción de la fase MoS₂ presente. La presencia de las fases mixtas Mo₂C y MoS₂ mejora la estabilidad catalítica y la actividad por unidad de masa de MoS₂. Todos los catalizadores sintetizados en el presente trabajo son exclusivamente selectivos a la reacción de hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno a bifenilo.

Agradecimientos

Agradecimientos al CDCHT por el financiamiento a través del proyecto C-1805-12-08-F y al FONACIT por el financiamiento a través del proyecto G-2000001537. También agradecemos a las siguientes instituciones, al Instituto de Ciencias de La Tierra (ICT) de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV) por los patrones de difracción de rayos-X de bajo ángulo, al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes por los patrones de difracción de rayos-X de ángulos convencionales, al Laboratorio de Espectroscopia Molecular de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes por los espectros de IRFT, al LAQUEM Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, por las micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido y los análisis de EDX.

Referencias

1. E García, Y González, Y Díaz, A Alborno, J Brito. Síntesis de catalizadores a base de nitruros y carburos de Nb y Mo para la hidrodesulfuración de tiofeno. *Rev. Fac. Ing., UCV*, **24(1)**, 107-116 (2009).
2. J Chirinos, R Maldonado, Y Díaz, J Brito. Evaluación de carburos de Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre carbón activado para la hidrodesulfuración de tiofeno. *Rev. Fac. Ing., UCV*, **20(4)**, 55-60 (2005).
3. R Fruhberger, J Chen. Modification of the surface reactivity of Mo (100) upon carbide formation. *Surf. Sci.*, **342**, 38-46 (1996).
4. S Oyama. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catal. Today*, **15**, 179-200 (1992).
5. RJ O'Brien, L Xu, XX Bi, PC Eklund, BH Davis. Fischer-Tropsch synthesis and XRD characterization of an iron carbide catalyst synthesized by laser pyrolysis. In ST Oyama (Ed). *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*. Blackie. Glasgow 362-374 (1996).
6. P Yuan, J Liu, Y Li, Y Fan, G Shi, H Liu, X Bao. Effect of pore diameter and structure of mesoporous sieve supported catalysts on hydrodesulfurization performance. *Chem. Eng. Sci.*, **111**, 381-389 (2014).

7. MÁ Calderón-Magdaleno, JA Mendoza-Nieto, TE Klimova. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds. **Catal. Today**, **220–222**, 78–88 (2014)
8. H Wu, A Duan, Z Zhao, D Qi, J Li, B Liu, G Jiang, J Liu, Y Wei, X Zhang. Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent. **Fuel**, **130**, 203–210 (2014)
9. FJ Méndez, A Llanos, M Echeverría, R Jáuregui, Y Villasana, Y Díaz, G Liendo-Polanco, MA Ramos-García, T Zoltan, JL Brito. Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization. **Fuel**, **110**, 249–258 (2013)
10. M Hussain, SK Song, SK Ihm. Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 by the seed crystallization and its application as a catalyst support for hydrodesulfurization. **Fuel**, **106**, 787–792 (2013)
11. H Song, J Wang, Z Wang, H Song, F Li, Z Jin. Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni₂P/Ti-MCM-41 catalyst. **J. Catal.**, **311**, 257–265 (2014)
12. TA Zepeda, A Infantes-Molina, JN Díaz de León, S Fuentes, G Alonso-Núñez, G Torres-Otañez, B Pawelec. Hydrodesulfurization enhancement of heavy and light S-hydrocarbons on NiMo/HMS catalysts modified with Al and P. **Appl. Catal. A: Gen.**, **484**, 108–121 (2009).
13. F Subhan, BS Liu. Acidic sites and deep desulfurization performance of nickel supported mesoporous AlMCM-41 sorbents. **Chem. Eng. J.**, **178**, 69–77 (2011)
14. S Mohanty, K Chandra Mouli, K Soni, J Adjaye, AK Dalai. Catalytic hydrotreatment using NiMo/MAS catalysts synthesized from ZSM-5 nano-clusters. **Appl. Catal. A: Gen.**, **419–420**, 1–12 (2012)
15. E García. Síntesis y modificación de sólidos mesoporosos tipo MCM-48 mediante la incorporación de ácido tungsteno-fosfórico. Trabajo Especial de Grado (licenciatura). Universidad de Los Andes (2007).
16. E García, P Rodríguez, A Lobo, P. Hoffman, A Uzcategui, M Villarroel, H Del Castillo, S González Cortes, FE Imbert. Isomerización de m-xileno sobre MCM-48 impregnada con ácido tungsteno-fosfórico. **Av. Quím.**, **5(2)**, 99–105 (2010).
17. J Rondón. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48. Trabajo Especial de Grado (MSc). Universidad de Los Andes (2009).
18. International Centre for Diffraction Data. Ficha N° 01-077-0720. PDF2-2004.
19. JI Langford, AJC Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **J. Appl. Cryst.**, **11**, 102–113 (1978).
20. L Contreras Dávila. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo preparados vía carburación y soportados sobre MCM-48. Trabajo Especial de Grado (licenciatura). Universidad de Los Andes (2012).
21. A Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chem. Rev.**, **97**, 2373–2419 (1997).
22. P Lobos, A Martínez, F Arenas, J Brito. Síntesis y caracterización de carburos de metales de transición. **Rev. Latinoam. Metal. Mater.**, **20 (1)**, 74–78 (2000).
23. HP Klug, L Alexander. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley-Interscience, New York (1974).
24. MA Albiter, R Huirache-Acuña, F Paraguay-Delgado, JL Rico, G Alonso-Núñez. Synthesis of MoS₂ nanorods and their catalytic test in the HDS of Dibenzothiophene. **Nanotechnology**, **17**, 3473–3481 (2006).
25. R Huirache-Acuña, F Paraguay-Delgado, MA Albiter, L Alvarez-Contreras, EM Rivera-Muñoz, G Alonso-Núñez. Synthesis and Characterization of WO₃ and WS₂ hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur removal. **J. Mater. Sci.**, **44**, 4360–4369 (2009).
26. C Turbay. Estudio de catalizadores bimetalicos CoMo modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puros de óxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrodesulfuración. Tesis de Licenciatura. Universidad de Oriente (2009).
27. A Jentys and JA Lercher. Techniques of zeolite characterization in H Van Bekkum, EM Flanigen, PA Jacobs and JC Jansen (Eds). Introduction to zeolite science and practice. 2da Edición Elsevier Amsterdam, 351(2001).
28. ML Hair. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, 80 (1967).
29. A Brisdon. Inorganic Spectroscopic Methods. Oxford, New York, 20 (1978).
30. A Muller, W Jaegermann, J Enemark. Disulfur Complexes. **Coord. Chem. Rev.**, **46**, 245 (1982).
31. T Klimova, M Calderón, J Ramirez. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. **Appl. Catal. A: Gen.**, **240**, 29–40 (2003).
32. M Houalla, D Broderick, A Sapre, N Nag, V De Beer, B Gates, H Kwart. Hydrodesulfurization of Methyl-substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by sulfide Co-Mo/ γ -Al₂O₃. **J. Catal.**, **61**, 523 (1980).
33. C Song, K Madhusudan. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. **Appl. Catal. A: Gen.**, **176**, 1–10 (1999).
34. B Yoosuk, J Kim, C Song, C Ngamcharussrivichai, P Prasassarakich. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Catal. Today**, **130**, 14–23 (2008).