

Influencia de ácidos orgánicos en la reactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Influence of organic acids on the reactivation of NiMo/Al₂O₃ catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene

Grey Castellar-Ortega ^{(1)*}, Leidy Guzman-Mendoza ⁽²⁾, Esneyder Puello-Polo ⁽²⁾

(1) Magíster Ciencias Químicas, Universidad Autónoma del Caribe, Grupo de Investigación Interdisciplinario de Ciencias Básicas

(2) Químico, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales

(2) PhD Químico, docente investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales.

grey.castellar@uac.edu.co

Cite this article as: G. Castellar-Ortega, L. Guzman, E. Puello-Polo "Influencia de ácidos orgánicos en la reactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno",

Prospectiva, Vol. 24 N° 2 2026

Recibido: 20/11/2025 / Aceptado: 09/04/2026

RESUMEN

Este estudio evaluó la reactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) mediante tratamientos con EDTA y ácido glutámico (GLU). El catalizador tratado con GLU presentó el área específica más alta (159 m²/g) y volumen de poro de 0.298 cm³/g, favoreciendo el transporte de reactivos. El catalizador con EDTA mostró 97 m²/g y 0.229 cm³/g, pero con mayor microporosidad (18 m²/g). El regenerado alcanzó 251 m²/g y 0.249 cm³/g. HRTEM reveló mejor dispersión de MoS₂ en los tratados: N = 2.30 (EDTA), N = 2.63 (GLU), frente a N = 3.36 en el regenerado. La dispersión (D) también fue mayor: 0.41 (EDTA) vs. 0.27 (regenerado). En actividad catalítica, NiMo/Al₂O₃-(EDTA) logró 83% de conversión y 81.3% de selectividad DDS, superando al de GLU (29%, 79.9%) y al regenerado (41%, 63.7%). El catalizador gastado solo alcanzó 27% de conversión y 58.3% de selectividad DDS. Los resultados confirman que el tratamiento con agentes quelantes mejora la textura y la dispersión de MoS₂, lo que incrementa la exposición de sitios activos y potencia las rutas de desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD). Estos cambios estructurales y texturales explican las diferencias en rendimiento observadas entre los distintos tratamientos.

Palabras claves: hidrodesulfuración, NiMo/Al₂O₃, agente quelante, catalizador gastado, regeneración, EDTA, GLU.

ABSTRACT

This study evaluated the reactivation of NiMo/Al₂O₃ catalysts for the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) using EDTA and glutamic acid (GLU) as chelating treatments. The catalyst treated with GLU exhibited the highest specific surface area (159 m²/g) and pore volume (0.298 cm³/g), favoring reactant transport. The EDTA-treated catalyst showed lower values (97 m²/g and 0.229 cm³/g), but with higher microporosity (18 m²/g), enhancing internal accessibility. The regenerated catalyst had a surface area of 251 m²/g and pore volume of 0.249 cm³/g. HRTEM analysis revealed better MoS₂ dispersion in the chelated samples: average stacking numbers were N = 2.30 (EDTA) and N = 2.63 (GLU), compared to N = 3.36 for the regenerated catalyst. Dispersion (D) was also higher for EDTA (0.41) than for the regenerated sample (0.27). In catalytic activity, NiMo/Al₂O₃-(EDTA) achieved the highest DBT conversion (83%) and selectivity towards the direct desulfurization (DDS) route (81.3%), followed by the GLU-treated catalyst (29%, 79.9%) and the regenerated one (41%, 63.7%). The spent catalyst only reached 27% conversion and 58.3% DDS selectivity. These results demonstrate that chelating treatments enhance textural and structural properties, promoting better MoS₂ edge exposure and improving DDS and hydrogenation (HYD) pathways, thus boosting overall HDS performance.

Keywords: Hydrodesulfurization, NiMo/Al₂O₃, Chelating agent, Spent catalyst, Regeneration, EDTA, GLU.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas ocho décadas, el petróleo ha sido la principal fuente de energía a nivel mundial, desempeñando un papel fundamental en la producción de combustibles. Sin embargo, su uso generalizado ha generado importantes preocupaciones ambientales, principalmente debido a la emisión de gases tóxicos como los óxidos de azufre (SO_x), que no solo dañan el ecosistema, sino que también provocan la degradación de equipos industriales. En respuesta a estos desafíos, la hidrodesulfuración (HDS) ha surgido como un proceso clave en el refinamiento, orientado a minimizar los niveles de azufre en los combustibles derivados del petróleo, contribuyendo así a la producción de fuentes de energía más limpias y respetuosas con el medio ambiente[1].

A nivel industrial, se han venido desarrollando distintas tecnologías de desulfuración orientadas a cumplir con normativas ambientales y técnicas cada vez más estrictas para los combustibles, además de reducir los impactos negativos de la contaminación atmosférica[2]. Entre ellas, la hidrodesulfuración (HDS) destaca por su eficiencia, ya que permite transformar compuestos organosulfurados en sulfuro de hidrógeno (H₂S) e hidrocarburos mediante reacciones catalíticas que ocurren a altas temperaturas y presiones de hidrógeno[1]. Este proceso emplea catalizadores heterogéneos, comúnmente NiMo o CoMo soportados en γ -Al₂O₃, cuya aplicación se ha incrementado debido a la creciente necesidad de producir combustibles con bajo contenido de azufre y procesar cargas más pesadas. No obstante, una de las principales limitaciones es la desactivación del catalizador, entendida como la pérdida progresiva de su actividad o selectividad. Este fenómeno representa un desafío importante en la operación continua de unidades de HDS, haciendo necesario implementar estrategias de regeneración o sustitución de los catalizadores[2].

Dado el uso intensivo de catalizadores en la industria y los inconvenientes derivados de su desactivación, se hace necesario explorar estrategias de manejo que sean ambientalmente responsables. Una de las alternativas más viables es la regeneración de catalizadores gastados, ya que permite reutilizar los materiales activos[3], [4], reducir los costos de operación y minimizar la disposición de residuos en vertederos [5].

Sin embargo, los métodos convencionales de regeneración, como la oxidación térmica o los tratamientos químicos posteriores, aunque inicialmente eficaces, suelen presentar una rápida pérdida de actividad tras pocas semanas de operación continua[6]. Esto ha motivado la búsqueda de métodos más eficientes y sostenibles. En años recientes, ha cobrado interés el empleo de agentes quelantes orgánicos como alternativa innovadora para la regeneración. Entre los compuestos más estudiados se destacan el ácido

etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido cítrico (AC) y ácido glutámico (GLU), por su capacidad para remover impurezas sin dañar la fase activa del catalizador[7], [8].

En general, los agentes quelantes se emplean para favorecer la formación de sitios activos tipo II en catalizadores, al formar complejos estables con los metales de transición presentes. Esta interacción reduce la afinidad entre el metal y el soporte, lo que contribuye a una mejor dispersión de las fases activas sobre la superficie del catalizador. Se ha observado que, durante la etapa de preparación, estos agentes pueden modificar la distribución del Ni, Co y Mo, optimizando su configuración estructural. Diversas investigaciones han reportado mejoras significativas en el desempeño de catalizadores desactivados para HDS al incorporar quelantes, lo que respalda su potencial como estrategia eficaz en la regeneración de catalizadores previamente usados[7].

En este escenario, el uso de agentes quelantes ha mostrado alta eficacia en la regeneración de catalizadores NiMo/Al₂O₃, especialmente aquellos aplicados en la remoción de compuestos poliaromáticos sulfurados. En Colombia, la Resolución 40103 de 2021 impone un límite máximo de 10 ppm de azufre en combustibles, lo que exige tecnologías catalíticas más eficientes y sostenibles[9]. En respuesta a esta necesidad, el presente estudio evaluó el impacto de distintos agentes quelantes en la regeneración de catalizadores NiMo-S/Al₂O₃, enfocándose en su desempeño durante la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, con el fin de mejorar su actividad y efectividad en la reducción de compuestos con azufre.

En este escenario, el uso de agentes quelantes ha mostrado alta eficacia en la regeneración de catalizadores NiMo/Al₂O₃, especialmente aquellos aplicados en la remoción de compuestos poliaromáticos sulfurados[10]. En Colombia, la Resolución 40103 de 2021 impone un límite máximo de 10 ppm de azufre en combustibles [11], lo que exige tecnologías catalíticas más eficientes y sostenibles [1]. En respuesta a esta necesidad, el presente estudio evaluó el impacto de distintos agentes quelantes en la regeneración de catalizadores NiMo-S/Al₂O₃, enfocándose en su desempeño durante la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, con el fin de mejorar su actividad y efectividad en la reducción de compuestos con azufre.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de precursores catalíticos NiMo/Al₂O₃

Se utilizó Al₂O₃ mesoporosa sintetizada en el laboratorio como soporte[12], la cual fue co-impregnada por exceso de volumen de poro con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Merck, 99%, 20% p/p Mo) y nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Merck, 98%) en proporción Ni/(Ni+Mo) = 0.3, durante 2 h a temperatura ambiente en un rotavaporador. Posteriormente, se eliminó el solvente, se secó a 110 °C por 12 h y finalmente se calcinó a 450 °C durante 4 h[12].

2.2 Síntesis de catalizadores gastados de NiMo/Al₂O₃

La sulfuración ex situ del precursor catalítico (1.0 g) se realizó en un reactor de lecho fijo y flujo continuo a 400 °C y presión atmosférica, utilizando un flujo de 0.3 cm³/min de CS₂ (2% vol/heptano) junto con 60 cm³/min de H₂ durante 4 horas. Posteriormente, los catalizadores sulfurados fueron sometidos a un tratamiento de envejecimiento acelerado en laboratorio, alimentando una mezcla de 5000 ppm de S compuesta por tiofeno (C₄H₄S, Merck, ≥ 99%) y benzotiofeno (C₈H₆S, Merck, ≥ 98%) con H₂ (60 cm³/min) durante 240 horas a 400 °C y presión atmosférica [13]. Este tiempo de operación fue seleccionado con el propósito de simular un estado avanzado de desactivación catalítica bajo condiciones controladas, representativo de catalizadores de HDS severamente envejecidos, permitiendo reproducir de manera acelerada los principales fenómenos asociados al uso prolongado, tales como deposición de coque, pérdida parcial de azufre activo y reorganización estructural de las fases metálicas, sin pretender reproducir exactamente condiciones industriales reales [14].

2.3 Tratamiento con ácidos orgánicos de catalizadores gastados de NiMo/Al₂O₃

Se trataron 1.0 g de catalizador NiMo/Al₂O₃ gastado con 50 mL de gasolina corriente durante 12 h [3], [14]; seguido de filtrado y secado al aire por otras 12 h. Luego, el sólido fue calcinado a 400 °C durante

4 h. Posteriormente, se realizó una co-impregnación por exceso de volumen de poro utilizando soluciones acuosas de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o ácido glutámico (GLU) en una relación molar Ni/(quelante) = 1.2 a temperatura ambiente durante 2 h [15], [16]. Tras la eliminación del solvente, el sólido fue secado a 110 °C por 12 h [17], completando así el procedimiento de tratamiento previo a su regeneración.

Los catalizadores tratados con agentes quelantes se identificaron como NiMo/Al₂O₃-(AQ), donde AQ es el tratamiento hecho al catalizador (CG: gastado, CR: regenerado, EDTA: ácido etilendiaminotetraacético y GLU: ácido glutámico).

2.4 Técnicas de caracterización

La caracterización textural se realizó mediante el análisis de área superficial específica (S_{BET}) utilizando un equipo Micromeritics 3FLEX™ y el método Brunauer–Emmett–Teller (BET), a partir de datos de fisisorción de nitrógeno a 77 K. Para determinar el volumen de poro y la distribución de tamaños micro y mesoporosos, se aplicaron los métodos t-plot y Barrett–Joyner–Halenda (BJH) [18]. La morfología y estructura cristalina de los catalizadores se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), usando un equipo JEOL modelo JEM-2100 con filamento de LaB6 operado a 200 kV. Se evaluaron 200 cristalitos de MoS₂ por muestra (franjas negras en forma de hilo con una separación de 0,65 nm, característica de los planos basales (002)), utilizando el software Gatan Digital Micrograph, midiendo longitud, grado de apilamiento, relación borde/esquina y dispersión de las fases activas [19], [20]. Por su parte, el análisis por difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las fases cristalinas presentes en las muestras en polvo, empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II con radiación CuK α (λ = 1.54056 Å) operado a 30KV y 15mA; el ángulo de barrido fue de 2 θ = 5-75° a tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de adquisición de 0.08°/s. La identificación de fases se realizó mediante comparación con la base de datos JCPDS [21].

2.5 Medidas de actividad catalítica de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno utilizando catalizadores gastados de NiMo/Al₂O₃ tratados con agentes quelantes

Previo al ensayo de hidrodesulfuración (HDS), se sulfuró ex situ 1.0 g de precursor catalítico (NiMo/Al₂O₃ gastado tratado con agentes quelantes) en un reactor de lecho fijo, utilizando un flujo de 0.3 cm³/min de CS₂ (2% vol./heptano) y 60 cm³/min de H₂ a 400 °C durante 4 horas. Para el ensayo HDS, se colocaron 20 mL de una solución de dibenzotiofeno en hexadecano (C₁₂H₈S, Merck, $\geq$ 98%, 500 ppm de S) junto con 200 mg de catalizador en un reactor batch TGYF-C-100 mL. El sistema se purgó tres veces con nitrógeno a temperatura ambiente y se presurizó con H₂ hasta 3.5 MPa. La mezcla reacción se calentó gradualmente hasta 300 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas bajo agitación constante. La conversión de dibenzotiofeno y la formación de productos se monitorearon mediante cromatografía de gases (GC-2014, Shimadzu) con detector de ionización de llama (FID) y columna capilar BP5 (30 m), utilizando estándares comerciales de Sigma-Aldrich para el análisis cualitativo y cuantitativo [13].

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

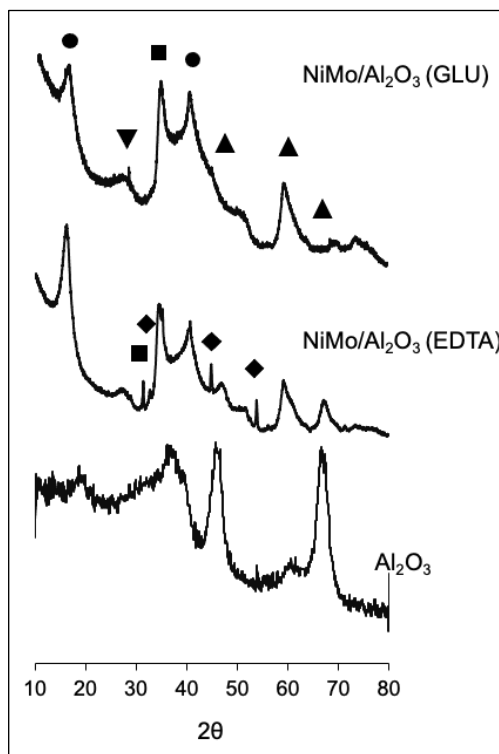
3.1 Análisis por DRX de catalizadores NiMo/Al₂O₃-(AQ)

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores sulfurados NiMo/Al₂O₃-(AQ). Los difractogramas revelan señales características del soporte γ -Al₂O₃, localizadas en 2 θ = 67.1°, 60.7°, 45.9° y 37.6° [21], lo cual confirma su estabilidad estructural tras el dopaje con agentes quelantes (JCPDS 00-010-0425) [21]. Adicionalmente, se identificaron picos correspondientes a NiMoO₄ (2 θ = 26.7°, JCPDS 00-045-0142) y MoO₃ (2 θ = 30.6° y 33.2°, JCPDS 01-076-1003) [21], lo que sugiere la presencia de óxidos residuales. Independientemente del quelante utilizado, se detectaron señales de MoS₂ a 2 θ = 14.1° y 39.6° (JCPDS 03-065-0160), confirmando la formación de la fase activa sulfurosa. También se evidenció la formación de Ni₃S₂, con picos a 2 θ = 31.2°, 43.8° y 54.9° (JCPDS 00-044-1418) [21]. Es importante señalar que las señales asociadas a Ni₃S₂, NiMoO₄ y

MoO₃ presentan intensidades bajas, próximas al nivel de fondo, indicando baja cristalinidad o alta dispersión de estas fases.

Figura 1. DRX de los catalizadores y soportes: NiMo/Al₂O₃-(AQ). Al₂O₃ (▲), NiMoO₄ (6), MoO₃ (■), MoS₂ (●), Ni₃S₂ (◆).

Figure 1. XRD of the catalysts and supports: NiMo/Al₂O₃-(AQ). Al₂O₃ (▲), NiMoO₄ (6), MoO₃ (■), MoS₂ (●), Ni₃S₂ (◆).



3.2 Propiedades texturales de catalizadores NiMo/Al₂O₃-(AQ)

El análisis de las propiedades texturales reveló diferencias notables entre el catalizador regenerado NiMo/Al₂O₃-(R) y aquellos regenerados con tratamiento adicional mediante agentes quelantes como EDTA y ácido glutámico. Estas variaciones estructurales afectan directamente la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos, impactando su desempeño en la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Los catalizadores son predominantemente mesoporosos, como lo indican las isothermas de adsorción-desorción de tipo IV (ver Figura 2), según la clasificación IUPAC [18], con lazos de histéresis H2(b) a presiones relativas intermedias y altas ($P/P^0 > 0.5$), típicos de materiales con poros tipo cuello de botella [18]. Las propiedades texturales se detallan en la Tabla 1 y muestran una tendencia de variación en el siguiente orden:

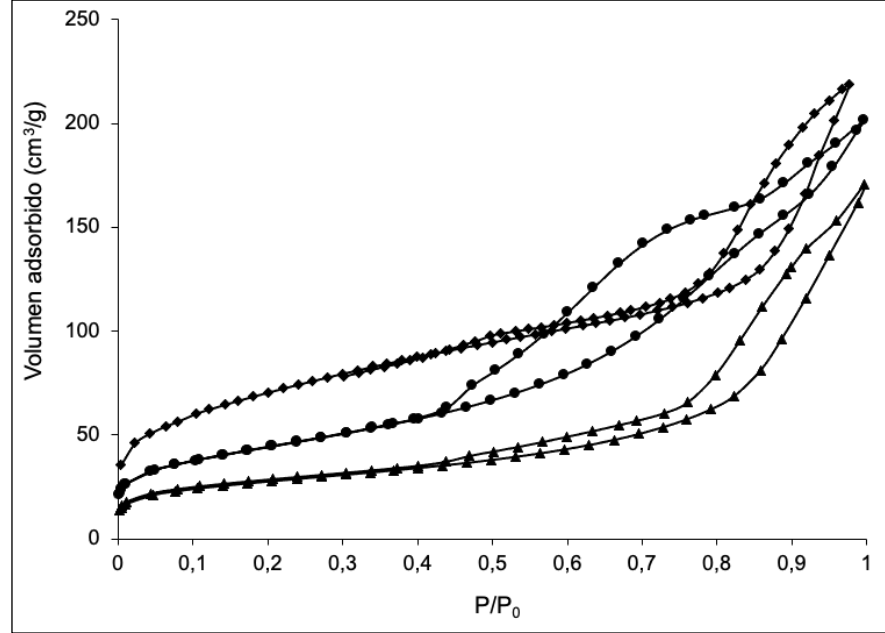
Área específica (m²/g): NiMo/Al₂O₃-(EDTA) < NiMo/Al₂O₃-(Glutámico) < NiMo/Al₂O₃-(CR).

Volumen de poros (cm³/g): NiMo/Al₂O₃-(EDTA) < NiMo/Al₂O₃-(CR) < NiMo/Al₂O₃-(Glutámico).

Diámetro de mesoporos (nm): NiMo/Al₂O₃-(GLU) < NiMo/Al₂O₃-(CR) < NiMo/Al₂O₃-(EDTA).

El catalizador NiMo/Al₂O₃-(R) alcanzó la mayor área superficial (251 m²/g) y un volumen de poro intermedio (0.249 cm³/g). Su distribución bimodal de diámetros (3.9 y 11.7 nm) indica buena accesibilidad a los sitios activos, facilitando la difusión de moléculas grandes [12]. No obstante, al no incluir tratamiento quelante, su regeneración depende únicamente del efecto térmico, lo que puede limitar la recuperación de fases catalíticas inactivas [15].

Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores NiMo/Al₂O₃-(AQ). NiMo/Al₂O₃-(EDTA) (▲), NiMo/Al₂O₃-(CR) (◆), NiMo/Al₂O₃-(GLU) (●).
Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms for the catalysts NiMo/Al₂O₃-(AQ). NiMo/Al₂O₃-(EDTA) (▲), NiMo/Al₂O₃-(CR) (◆), NiMo/Al₂O₃-(GLU) (●).



El tratamiento con EDTA dio lugar a un catalizador con una disminución notable en el área específica (97 m²/g) y en el área externa (79 m²/g) respecto a los demás materiales evaluados. No obstante, presenta una distribución bimodal de poro (3.6 y 11.6 nm) y un volumen de poro intermedio (0.229 cm³/g). Un aspecto relevante es su alta microporosidad (18 m²/g), la mayor entre todos los catalizadores analizados. Este aumento sugiere una posible redistribución de las fases activas hacia regiones microporosas, lo cual podría favorecer la interacción con moléculas pequeñas en los sitios catalíticos [15]. esta microestructura podría restringir el acceso de compuestos voluminosos, como el dibenzotiofeno (DBT), afectando así la eficiencia en reacciones de hidrodesulfuración.

Tabla 1. Análisis textural para los catalizadores NiMo/Al₂O₃-(AQ).
Table 1. Textural analysis for the catalysts NiMo/Al₂O₃-(AQ).

Catalizador	Adsorción-Desorción de N ₂			S _{micro}	S _{ext}
	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	D _p (nm)		
NiMo/Al ₂ O ₃ -(CR)	251	0.249	3.9/11.7	5	246
NiMo/Al ₂ O ₃ -(EDTA)	97	0.229	3.6/11.6	18	79
NiMo/Al ₂ O ₃ -(GLU)	159	0.298	3.5/4.9	9	150

S_{BET}: área específica BET, *S_{ext}*: área externa, *S_{micro}*: área microporosa, *D_p*: diámetro de poro, *V_T*: volumen total de poros.

El catalizador modificado con ácido glutámico mostró propiedades texturales intermedias, con un área específica de 159 m²/g, el mayor volumen de poro entre los materiales estudiados (0.298 cm³/g) y un diámetro de poro relativamente pequeño (3.5/4.9 nm). Además, presentó una alta área externa (150 m²/g), lo que es consistente con una buena dispersión de las fases activas y un acceso favorable

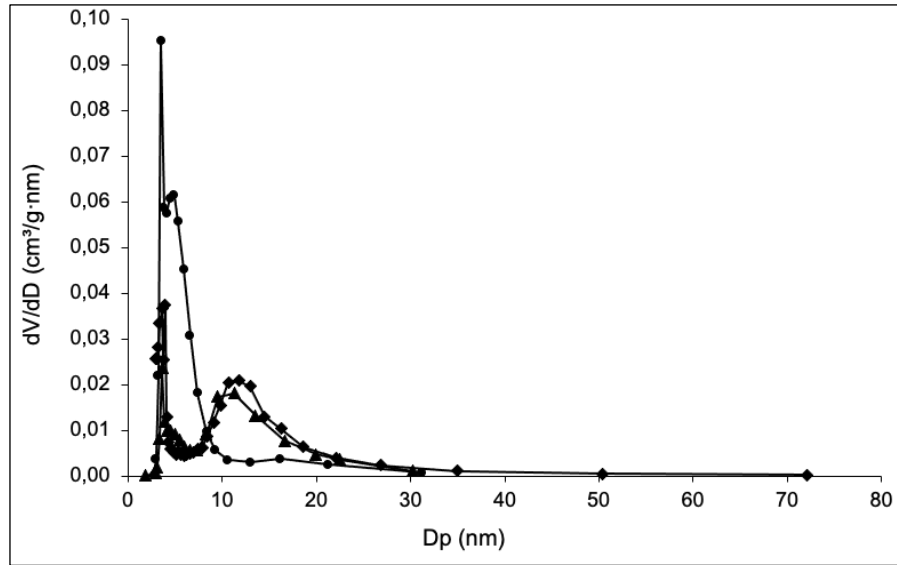
para moléculas de mayor tamaño. Su microporosidad fue de 9 m²/g, inferior a la del catalizador tratado con EDTA, lo que refuerza la idea de una menor densidad de poros estrechos y mayor accesibilidad general hacia los sitios activos [12], [16].

Por su parte, el catalizador regenerado, sin tratamiento con agentes quelantes, presentó la mayor área específica (251 m²/g) y área externa (246 m²/g), junto con un volumen de poro de 0.249 cm³/g y una distribución de diámetros bimodal (3.9/11.7 nm). Su baja área microporosa (5 m²/g) sugiere una estructura más abierta y favorable para la difusión de reactivos de mayor tamaño.

Según la Figura 3, la distribución de tamaños de poro para los soportes y catalizadores se encuentra dentro del rango mesoporoso, de acuerdo con la clasificación IUPAC [18]. la presencia de estructuras bimodales y las variaciones entre áreas internas y externas sugieren que los tratamientos con agentes quelantes, en particular EDTA y ácido glutámico, influyen de forma importante en la accesibilidad textural y podrían mejorar el contacto entre las fases activas y los compuestos sulfurados durante la reacción.

Figura 3. Distribución del tamaño de poros para los catalizadores NiMo/Al₂O₃-(AQ). NiMo/Al₂O₃-(AQ). NiMo/Al₂O₃-(EDTA) (▲), NiMo/Al₂O₃-(CR) (◆), NiMo/Al₂O₃-(GLU) (●).

Figure 3. Pore size distribution for the catalysts NiMo/Al₂O₃-(AQ). NiMo/Al₂O₃-(AQ). NiMo/Al₂O₃-(EDTA) (▲), NiMo/Al₂O₃-(CR) (◆), NiMo/Al₂O₃-(GLU) (●).



3.3 Análisis HRTEM de catalizadores NiMo/Al₂O₃-(AQ)

La longitud promedio (L) y el número de capas apiladas (N) de los cristalitos se determinaron mediante mediciones manuales de al menos 200 cristalitos de MoS₂ por muestra, empleando el software Gatan Digital Micrograph, y los valores fueron calculados utilizando la Ecuación 1 correspondiente al análisis estructural [19].

$$L(\text{or } N) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i M_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i)} \quad (1)$$

donde M_i representa la longitud de la lámina (L) o el número de capas apiladas (N) de una unidad de MoS₂, y x_i representa la cantidad de láminas o apilamientos que caen dentro de un rango específico de longitud o número de capas apiladas. La fracción promedio de átomos de Mo situados en la superficie de los bordes de los cristales de MoS₂ (f_{Mo}) se empleó como un indicador de la dispersión de la fase activa; este coeficiente se determinó utilizando la Ecuación 2, bajo el supuesto de que los cristales de MoS₂ son hexágonos ideales [22].

$$f_{\text{Mo}} = \frac{\text{Mo}_{\text{edge}}}{\text{Mo}_{\text{total}}} = \frac{\sum_{i=1}^t (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^t (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad (2)$$

El numerador representa la cantidad de átomos en la superficie activa (Mo_{edge}), mientras que el denominador corresponde al número total de átomos de Mo en el cristal (Mo_{total}); t denota el número de capas en las partículas de MoS_2 , y n_i representa la cantidad de átomos de Mo en un borde, deducida a partir de la longitud promedio L utilizando la Ecuación 3. Por otro lado, según Li et al.[20], la relación entre los átomos en los bordes y en las esquinas de una lámina de MoS_2 (f_e/f_c)_{Mo} puede calcularse mediante la Ecuación 4.

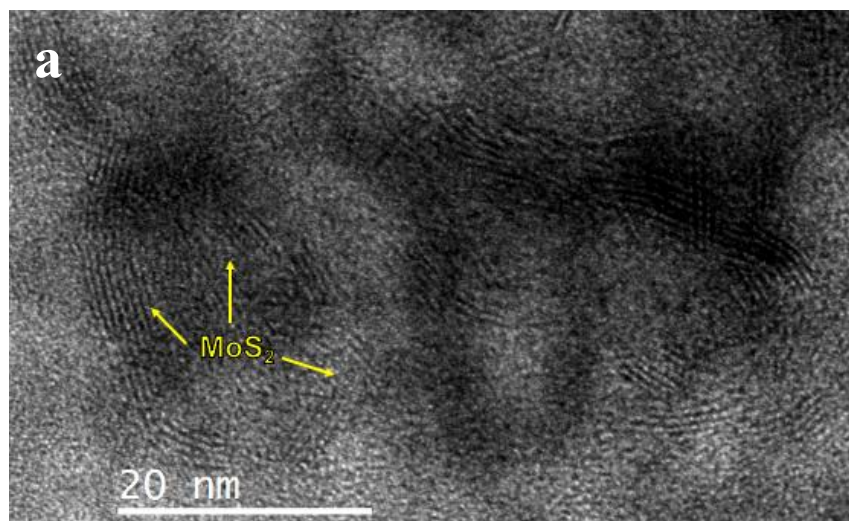
$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (3)$$

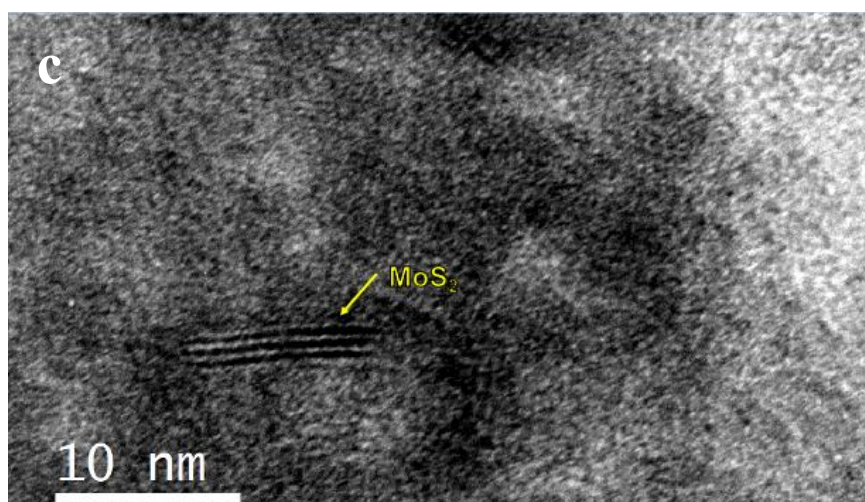
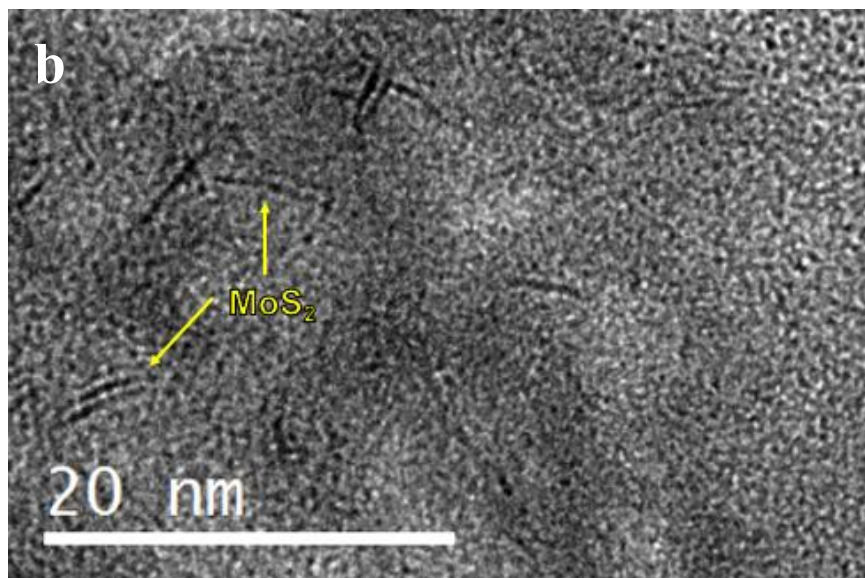
$$\left(\frac{f_e}{f_c}\right)_{\text{Mo}} = \frac{\text{Mo}_{\text{edge}}}{\text{Mo}_{\text{corner}}} = \frac{10 \times \left(\frac{L}{3.2}\right) - 3}{2} \quad (4)$$

El estudio morfológico de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(EDTA) y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(Ácido Glutámico) reveló que parámetros obtenidos mediante HRTEM, como la longitud promedio de las pilas (L), el número de capas apiladas (N), la relación de átomos de Mo en sitios de borde y esquina (f_e/f_c) y la dispersión de la fase activa (D), son determinantes en la configuración estructural del MoS_2 presente en estos sistemas (ver Figura 4a–c y Tabla 2). Estos atributos morfológicos inciden directamente en la proporción relativa de átomos de molibdeno expuestos en bordes, esquinas o vértices, los cuales se calcularon aplicando el modelo geométrico de Kasztelan[19].

En el caso del catalizador tratado con EDTA, se observó una longitud de pila de 3.61 nm y un número de apilamiento de 2.30, lo que está asociado con una mayor fragmentación y dispersión de la fase activa, beneficiando su accesibilidad. Asimismo, la relación f_e/f_c fue de 4.14, menor que la del catalizador sin tratar (5.46), lo cual indica una mayor exposición de sitios activos en los bordes. Finalmente, su dispersión (D) fue de 0.32, lo que refleja una distribución más uniforme del MoS_2 en la superficie del soporte, condición favorable para mejorar la actividad catalítica del sistema[12].

Figura 4. Micrografía HRTEM. a) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(EDTA) y c) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(GLU).
Figure 4. HRTEM micrograph. a) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(EDTA) and c) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(GLU).





El catalizador NiMo/Al₂O₃ sin tratamiento presentó la mayor longitud de pilas ($L = 4.46$ nm) y el número de apilamientos más alto ($N = 3.36$), lo que indica una fase activa más gruesa y con menor accesibilidad. Aunque mostró la relación f_e/f_c más elevada (5.46), reflejando una alta proporción de átomos de Mo en sitios de borde, su dispersión ($D = 0.27$) fue la más baja entre los catalizadores, lo que apunta a una distribución menos eficiente de los sitios activos sobre el soporte.

El catalizador NiMo/Al₂O₃-(Ácido Glutámico) mostró una longitud de pilas de 3.49 nm y un número de apilamientos de 2.63, valores similares a los observados en el sistema tratado con EDTA, lo que indica una estructura igualmente delgada. Su dispersión ($D = 0.33$) fue ligeramente superior, lo que es consistente con una mayor distribución de la fase activa. No obstante, presentó la relación f_e/f_c más baja (3.95), indicando una menor exposición de átomos de Mo en sitios de borde catalíticamente activos.

Tabla 2. Morfología de la fase activa de MoS₂ en los catalizadores NiMoS/Al₂O₃-(AQ) por HRTEM.
Table 2. Morphology of the active phase of MoS₂ in NiMoS/Al₂O₃-(AQ) catalysts by HRTEM.

Catalizador	L (nm)	N	f_e/f_c	D
NiMo/Al ₂ O ₃ -(R)	4.46	3.36	5.46	0.27
NiMo/Al ₂ O ₃ -(EDTA)	3.61	2.30	4.14	0.32
NiMo/Al ₂ O ₃ -(GLU)	3.49	2.63	3.95	0.33

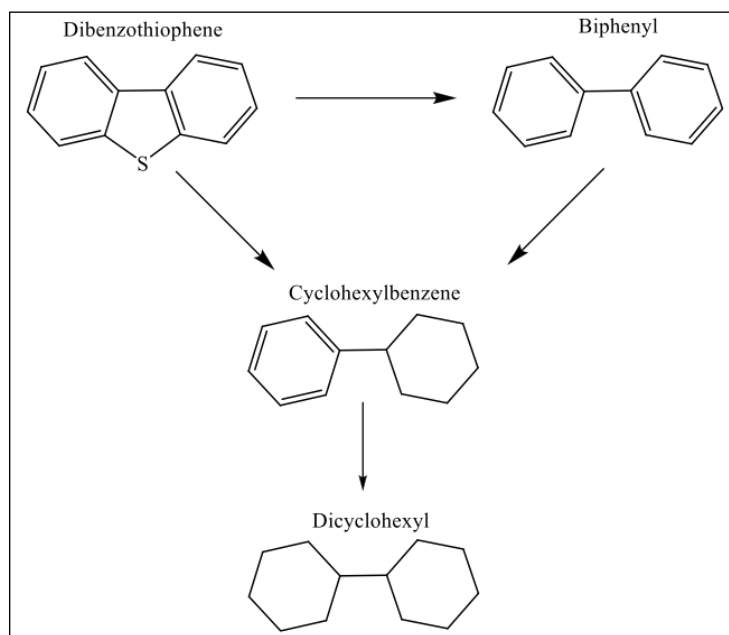
Los resultados indican que la longitud de pilas, el número de apilamientos y la dispersión de la fase activa son factores clave en la organización estructural del MoS₂. Estas variables influyen directamente en la accesibilidad y disponibilidad de los sitios activos, afectando el desempeño catalítico de los materiales evaluados.

3.4 Actividad HDS en los catalizadores NiMoS/Al₂O₃-(AQ)

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno utilizando los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃-(EDTA) y NiMo/Al₂O₃-(GLU), bajo las condiciones propuestas en este trabajo, presentó el siguiente mecanismo de reacción para productos mayores al 5% de rendimiento, el cual se presenta en la figura 5[12]:

Figura 5. Mecanismo de reacción HDS en catalizadores NiMoS/Al₂O₃-(AQ).

Figure 5. HDS reaction mechanism in NiMoS/Al₂O₃-(AQ) catalysts.



En la figura 5 es claro observar que se presentan dos rutas, una de hidrogenación, y otra de desulfuración. Ahora bien, tomando en cuenta estas rutas y las ecuaciones 1 al 3 se obtienen las siguientes tendencias como sigue (ver figura 6 y tabla 3):

%DDS: NiMo/Al₂O₃-(R) < NiMo/Al₂O₃-(GLU) < NiMo/Al₂O₃-(EDTA).

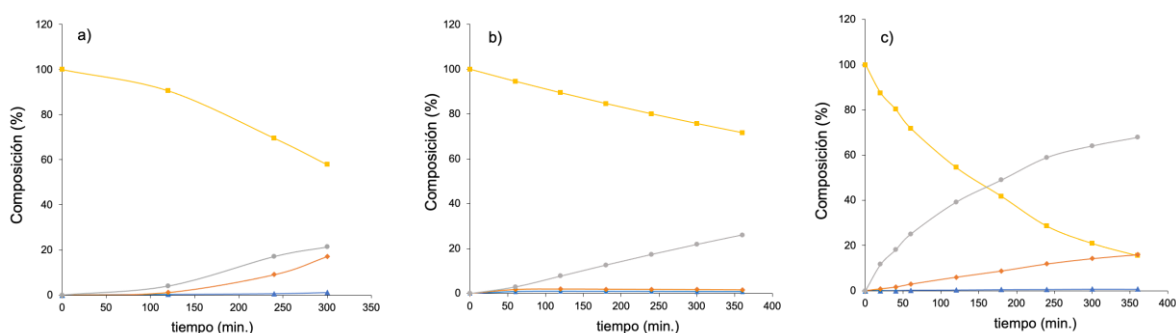
%HYD: NiMo/Al₂O₃-(EDTA) < NiMo/Al₂O₃-(GLU) < NiMo/Al₂O₃-(R).

%HDS: NiMo/Al₂O₃-(GLU) < NiMo/Al₂O₃-(R) < NiMo/Al₂O₃-(EDTA).

La actividad catalítica de los sistemas NiMo/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) puede interpretarse correlacionando sus propiedades texturales y estructurales, obtenidas por HRTEM, con los resultados de conversión, rendimiento y selectividad. Los modelos Rim-Edge y Brim ayudan a explicar las vías catalíticas DDS y HYD, considerando la naturaleza y accesibilidad de los sitios activos involucrados en cada mecanismo.

Figura 6. Composición de reactivos y productos para HDS de DBT en catalizadores NiMoS/Al₂O₃-(AQ). a) NiMo/Al₂O₃-(R), b) NiMo/Al₂O₃-(GLU) y c) NiMo/Al₂O₃-(EDTA). DBT (■), BP (●), CHB (◆), DCH (▲).

Figure 6. Composition of reagents and products for HDS of DBT on NiMoS/Al₂O₃-(AQ) catalysts. a) NiMo/Al₂O₃-(R), b) NiMo/Al₂O₃-(GLU) and c) NiMo/Al₂O₃-(EDTA). DBT (■), BP (●), CHB (◆), DCH (▲).



Los catalizadores modificados con EDTA y ácido glutámico presentan propiedades texturales y estructurales mejoradas en comparación con los catalizadores gastados y regenerados, lo que se traduce en un mejor desempeño en la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). El material tratado con EDTA exhibió un área específica de 97 m²/g, volumen de poro de 0.229 cm³/g y un diámetro bimodal de poros de 3.6/11.6 nm. Su notable microporosidad (18 m²/g) sugiere buena adsorción de moléculas pequeñas en sitios rim y brim. En cuanto a su estructura, mostró un bajo número de capas apiladas (N = 2.30), alta dispersión (D = 0.32) y longitud de pila reducida (L = 3.61 nm). Además, presentó una relación fe/fc de 4.14, reflejando una destacada exposición de sitios activos tipo borde, promoviendo la ruta DDS bajo el modelo Rim-Edge. Estas características explican su alta conversión (83%) a las 6 horas y su selectividad dominante hacia DDS (81.3%), con mínima formación de productos HYD (18.7%).

Por su parte, el catalizador tratado con ácido glutámico presentó una mayor área superficial (159 m²/g), el volumen de poro más alto (0.298 cm³/g) y un diámetro bimodal más estrecho (3.5/4.9 nm), además de un área externa significativa (150 m²/g), lo que refleja buena accesibilidad. A nivel estructural, mostró N = 2.63, D = 0.33, y una relación fe/fc de 3.95. Aunque estas propiedades son favorables, la menor exposición de sitios tipo borde podría favorecer una mayor participación de la ruta HYD, en detrimento parcial de la DDS[13].

Tabla 3. Conversión, rendimiento y selectividad HDS de DBT en catalizadores NiMoS/Al₂O₃-(AQ).

Table 3. Conversion, yield and HDS selectivity of DBT in NiMoS/Al₂O₃-(AQ) catalysts.

Catalizador	Conversión (%)			Composición productos (%) al 20% conversión			Selectividad (%)		DDS/HY D
	2h	4h	6h	BP	CHB	DCH	DDS	HYD	
NiMo/Al ₂ O ₃ -(G)	7	19	41	18	2.0	0.5	41,7	58,3	0.7
NiMo/Al ₂ O ₃ -(R)	50	55	55	12	8.0	0.5	54.8	45,2	1.2
NiMo/Al ₂ O ₃ -(EDTA)	45	69	83	12	9.0	0.5	81.3	18.7	4.0
NiMo/Al ₂ O ₃ -(GLU)	11	20	29	17	2.0	1.0	79.9	20.1	4.0

HYD: hidrogenación, DDS: desulfuración, BP: bifenilo, CHB: ciclohexilbenceno, DCH: biciclohexilo.

A diferencia de los catalizadores tratados con quelantes, el material regenerado mostró mejoras texturales respecto al catalizador gastado, alcanzando una superficie específica de 251 m²/g, un volumen de poros de 0.249 cm³/g y una distribución bimodal de diámetros (3.9/11.7 nm), junto con un área externa predominante (246 m²/g). No obstante, desde el punto de vista estructural, presentó un mayor número de capas apiladas (N = 3.36) y baja dispersión de la fase activa (D = 0.27), lo que limita la exposición de sitios catalíticos tipo borde. Como resultado, alcanzó una selectividad hacia DDS del 63.7% y 36.3% hacia HYD, evidenciando el papel crítico de las propiedades estructurales en la actividad catalítica.

En contraste, el catalizador gastado presentó las propiedades texturales más desfavorables ($S_{\text{BET}} = 148 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_T = 0.249 \text{ cm}^3/\text{g}$) y la menor fracción de bordes activos expuestos, lo que se reflejó en una baja conversión del 41% y una selectividad DDS de solo 58.3%.

En conjunto, los tratamientos con EDTA y ácido glutámico evidencian un impacto positivo en la redistribución y accesibilidad de las fases activas, optimizando características clave como la dispersión y exposición de sitios rim y brim, esenciales para mejorar la eficiencia en las rutas DDS e HYD [13].

4. CONCLUSIONES

Después de los resultados obtenidos se concluye que:

- 4.1 El análisis por DRX confirmó la estabilidad estructural del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en todos los catalizadores, independientemente del agente quelante utilizado. Además, se identificaron fases activas como MoS_2 , Ni_3S_2 y óxidos tipo $\text{NiMoO}_4/\text{MoO}_3$, cuya presencia es esencial para la actividad catalítica. La baja intensidad de las señales correspondientes a Ni_3S_2 y las fases óxidas indica una alta dispersión de las fases activas, condición favorable para maximizar el contacto entre reactivos y sitios catalíticos activos.
- 4.2 El catalizador regenerado mostró la mayor área específica ($251 \text{ m}^2/\text{g}$) y superficie externa ($246 \text{ m}^2/\text{g}$), pero con baja microporosidad ($5 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que favorece la difusión externa, aunque podría limitar la interacción con reactivos en sitios internos.
- 4.3 Los catalizadores tratados con agentes quelantes mostraron propiedades complementarias: EDTA ofreció alta microporosidad ($18 \text{ m}^2/\text{g}$) y poros bimodales, mientras que el ácido glutámico presentó mayor volumen de poro ($0.298 \text{ cm}^3/\text{g}$) y alta área externa ($150 \text{ m}^2/\text{g}$), permitiendo la difusión.
- 4.4 El análisis HRTEM reveló que los catalizadores tratados con EDTA y ácido glutámico presentan menor apilamiento de MoS_2 ($L = 3.61$ y 3.84 nm ; $N = 2.30$ y 2.63), lo que favorece la exposición de los bordes activos.
- 4.5 El catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(EDTA)}$ mostró alta selectividad hacia DDS (81.3%) y baja formación de HYD (18.7%), atribuible a su estructura bien dispersa y a la óptima exposición de bordes activos, claves para la actividad desulfurante.
- 4.6 El catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ácido Glutámico)}$ mostró alta dispersión de MoS_2 y buen equilibrio entre sitios rim y bordes activos, favoreciendo la ruta DDS, aunque con selectividad menor (79.9%) y mayor formación de productos HYD (20.1%) que el EDTA.
- 4.7 El catalizador gastado mostró alta actividad en HYD (41.7%) y baja selectividad DDS (58.3%) por sinterización, mientras que el regenerado mejoró la selectividad DDS (63.7%), aunque con contribución significativa a HYD (36.3%), pese a propiedades texturales similares.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Atlántico a través del proyecto CB859-CIS2024; Franklin Méndez por asesoría y servicio técnico en DRX, sorptometría y HRTEM.

6. Bibliografía

- [1] I. Babich, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, 82(6), 607-631, 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
- [2] A. Pimerzin, A. Roganov, A. Mozhaev, K. Maslakov, P. Nikulshin, y A. Pimerzin, "Active phase transformation in industrial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrotreating catalyst during its deactivation and rejuvenation with organic chemicals treatment", *Fuel Processing Technology*, 173, 56-65, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.01.008.
- [3] C. Bartholomew, y M. Argyle, "Advances in Catalyst Deactivation and Regeneration", *Catalysts*, 5(2), 949-954, 2015, doi: 10.3390/catal5020949.

- [4] J. G. Téllez Romero, P. Sarabia-Bañuelos, S. Hernández-González, y V. A. Nolasco-Arizmendi, "Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos", *Mundo Nano*, 14(26), 1e-16e, 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69642.
- [5] P. Dufresne, "Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling", *Applied Catalysis A: General*, 322, 67-75, 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.01.013.
- [6] N.-Q. Bui, C. Geantet, y G. Berhault, "Maleic acid, an efficient additive for the activation of regenerated CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts", *Journal of Catalysis*, 330, 374-386, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.07.031.
- [7] C. E. Santolalla-Vargas *et al.*, "Effect of trimesic acid as chelating agent in sulfided CoMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst for hydrodesulfurization of straight-run gas oil", *Catalysis Today*, 349, 244-255, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.02.010.
- [8] J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, J. Escobar-Aguilar, C. Angeles-Chavez, J. Navarrete-Bolaños, y E. López-Salinas, "Upgrading HDS activity of MoS₂ catalysts by chelating thioglycolic acid to MoO_x supported on alumina", *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 106-117, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.011.
- [9] MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA y MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE, *RESOLUCIÓN 40103 DE 2021*. 2021, p. 26. [En línea]. Disponible en: https://gestornormativo.creg.gov.co/gestor/entorno/docs/resolucion_minminas_40433_2021.htm
- [10] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catalysis Today*, 86(1-4), 211-263, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00412-7.
- [11] Ministerio de Minas y Energía y Ministerio de de ambiente y desarrollo sostenible, Ministerio de Minas y Energía; Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 40103 de 2021: Parámetros y requisitos de calidad del combustible diésel (ACPM), gasolinas y biocombustibles en Colombia. Bogotá, Colombia. 2021. Available online: <https://www.minenergia.gov.co> <https://www.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2022/03/Resolucion-40103-2021-minminas.pdf> (accessed on 8 March 2026).
- [12] E. Puello-Polo *et al.*, "Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Performance Over Hierarchically Porous NiMoS(Si,Zr)/Al₂O₃ Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(19), 8553-8565, 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.3c03242.
- [13] E. Puello-Polo, P. Betancourt, y F. J. Méndez, "Enhanced hydrotreating performance of hierarchical NiMo-S/Al₂O₃ catalysts through ZrO₂ incorporation and template-driven structural modulation", *Catalysis Today*, 443, 114973, 2025, doi: 10.1016/j.cattod.2024.114973.
- [14] H. Al-Sheeha, M. Marafi, V. Raghavan, y M. S. Rana, "Recycling and Recovery Routes for Spent Hydroprocessing Catalyst Waste", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(36), 12794-12801, 2013, doi: 10.1021/ie4019148.
- [15] S. Badoga, K. C. Mouli, K. K. Soni, A. K. Dalai, y J. Adjaye, "Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil", *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 67-84, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.015.
- [16] D. Hu *et al.*, "The effect of chelating agent on hydrodesulfurization reaction of ordered mesoporous alumina supported NiMo catalysts", *Petroleum Science*, 19(1), 321-328, 2022, doi: 10.1016/j.petsci.2021.11.005.
- [17] M. Ayala-G, E. Puello P, P. Quintana, G. González-García, y C. Diaz, "Comparison between alumina supported catalytic precursors and their application in thiophene

- hydrodesulfurization: $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoOx}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conventional systems", *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(124), 102652-102662, 2015, doi: 10.1039/C5RA17695F.
- [18] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [19] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, y J. P. Bonnelle, "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis*, 13(1), 127-159, 1984, doi: 10.1016/S0166-9834(00)83333-3.
- [20] M. Li, H. Li, F. Jiang, Y. Chu, y H. Nie, "The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts", *Catalysis Today*, 149(1-2), 35-39, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.03.017.
- [21] International Centre for Diffraction Data, "International Center for Diffraction Data® (ICDD®), Powder Diffraction File, ICDD, Newtown Square, Philadelphia".
- [22] E. J. M. Hensen *et al.*, "The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles", *Journal of Catalysis*, 199(2), 224-235, 2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3158.