

# Catalysts sulphide Fe-Mo supported in Zn-hydroxyapatites and its application in thiophene hydrodesulfurization reaction

Carlos Felipe Linares<sup>a</sup>, Edith Figueredo<sup>\*,a,b</sup> y Freddy Ocanto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

<sup>b</sup>Laboratorio de Calidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

**Abstract.-** Hydroxiapatites with variable Ca-Zn amounts were synthesized as a new support of hydrotreating catalysts. Then, these supports were impregnated with Mo, as active phase, and Fe as promoter. After that, solids were calcined at 400 °C. These catalytic precursors were characterized by different physicochemical techniques such as: X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and specific area measurements by BET method. Finally, these catalysts were employed in the reaction of hydrodesulfurization of thiophene. Results showed low catalytic activity values possibly due to the low presence of the octahedral molybdate or these solids. Identified phases by XRD were: ferrimolybdate ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_3,9\text{O}_{14,7}10,5\text{H}_2\text{O}$ ), ferric molybdate ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ), calcium zinc phosphate ( $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ) and calcium molybdate or scheelite ( $\text{CaMoO}_4$ ).

**Keywords:** hydrotreating; hydroxyapatites; thiophene.

## Catalizadores sulfurados Fe-Mo soportados en Zn-hidroxiapatitas y su aplicación en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

**Resumen.-** Se sintetizaron hidroxiapatitas con contenido Ca-Zn variable, como un nuevo soporte de catalizadores de hidrotratamiento. Estos soportes, luego fueron impregnados con Mo, como fase activa, y Fe, como promotor. Posteriormente los sólidos fueron calcinados a 400 °C. Estos precursores catalíticos fueron caracterizados por técnicas fisicoquímicas tales como: difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y medidas de área específica por el método BET. Finalmente, estos catalizadores fueron empleados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, obteniéndose valores bajos de actividad catalítica, posiblemente debido a la poca presencia de molibdeno octaédrico en dichos sólidos. Las fases identificadas por DRX fueron: ferrimolibdito ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_3,9\text{O}_{14,7}10,5\text{H}_2\text{O}$ ), molibdato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ), fosfato de calcio y cinc ( $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ) y Molibdato de calcio o scheelita ( $\text{CaMoO}_4$ ).

**Palabras claves:** hidrotratamiento; hidroxiapatita; tiofeno.

Recibido: febrero 2018

Aceptado: junio 2018

### 1. Introducción

Las reacciones de hidrotratamiento suelen llevarse a cabo, generalmente, en presencia de catalizadores Co-Mo o Ni-Mo soportados en alúmina para la remoción de heteroátomos provenientes de compuestos orgánicos presentes en el crudo. Con la finalidad de proteger el ambiente,

muchos países han adoptado normas y leyes que regulan la cantidad de heteroelementos permitidos en las fracciones del petróleo así como sus consecuentes emisiones a partir de la combustión [1]. Actualmente, los trabajos en hidrotratamiento están orientados a modificar el soporte utilizado tradicionalmente ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o sustituirlo por otros [2], debido a que son poco efectivos para las cargas de petróleo procesadas. Así, nuevos materiales mesoporosos [3], carbones, hidrotalcitas [4] e hidroxiapatitas son prometedores de resultados interesantes.

\*Autor para correspondencia:

Correo-e: emfigueredo@gmail.com (Edith Figueredo)

En este sentido, una alternativa la

constituye el uso de hidroxiapatita fosfocálcica ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), perteneciente a la familia cristalográfica de las apatitas, compuestas por isomorfos que poseen una misma estructura hexagonal. Esta investigación plantea el uso de hidroxiapatita como soporte catalítico, promovidas con Fe y Mo como fases activas; anteriormente se pensaba que el hierro mostraba poca participación como promotor; sin embargo, estudios realizados determinaron que los sulfuros de hierro son fases activas en procesos de hidrodeshidrogenación de crudos pesados [5]. Por otra parte un efecto sinérgico fue observado en reacciones de HDT; cuando el sulfuro de niobio era promovido con hierro [6].

En estudios previos la hidroxiapatita fue estudiada como soporte catalítico en catalizadores sulfurados CoMo, y NiMo para la reacción de HDS de tiofeno, los resultados arrojaron que el catalizador CoMo/Hap (0% Zn) resultó ser más activo en comparación con el catalizador comercial CoMo/ $\gamma$ -alúmina [7]; mientras que en catalizadores sulfurados NiMo, se encontró que presentaron mayor actividad los que contenían cantidad variable en cinc que el catalizador comercial [8].

El propósito de esta investigación fue sintetizar hidroxiapatitas de contenido Ca-Zn variable como un nuevo soporte de catalizadores de reacciones de hidrodeshidrogenación, con el fin de mejorar el uso de los catalizadores convencionales soportados en  $\gamma$ -alúmina.

## 2. Materiales y métodos

### *Síntesis del soporte utilizando el método de coprecipitación*

Los soportes de hidroxiapatita sustituida por cinc fueron sintetizados por el método propuesto por Miyaji [9]. Se preparó una disolución acuosa de fósforo [P] 0,06 M, a partir del fosfato ácido de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) (disolución A). Después, una disolución acuosa  $[\text{Ca} + \text{Zn}] = 0,1$  M (disolución B) fue preparada disolviendo acetato de calcio dihidratado ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y acetato de cinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en agua destilada, para las siguientes composiciones

porcentuales molares en Zn: 0, 3, 6, 9, 12 y 15. Luego 100 mL de la disolución B fueron añadidos a 100 mL de la disolución A con agitación vigorosa. El pH de la disolución fue ajustado a 8 con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 1 M y la disolución fue mantenida con agitación constante a una temperatura de 90 °C por 5 h. Por último, se filtró al vacío y el producto se secó en una estufa a 100 °C por 10 h. Los soportes sintetizados fueron impregnados con las sales de hierro [sulfato ferroso de amonio hexahidratado ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Fisher Scientific, 99 %] y heptamolibdato de amonio [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Riedel de Haën, 99 %] por el método de humedad incipiente con una relación atómica Fe: Mo (1: 3), y una concentración de trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) del 15 %. Los sólidos secos se calcinaron en una atmósfera de aire a 400 °C por 4 h.

### *Caracterización de los sólidos*

Los sólidos sintetizados, y los precursores catalíticos fueron caracterizados mediante las técnicas de: difracción de rayos X de polvo (Siemens CuK ( $\alpha$ ): 1,54060 Å), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) utilizando KBr como agente dispersante, los espectros fueron registrados en un espectrómetro Shimadzu 8400 S, en el intervalo de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , superficie específica (Quantachrome) usando  $\text{N}_2$  como gas adsorbente y reducción a temperatura programada (TPD/TPR Chemisorb Analyzer 2900) bajo una corriente gaseosa de  $\text{H}_2/\text{He}$  al 10 % en  $\text{H}_2$ , usando un flujo de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

### *Pruebas de actividad catalítica*

Los precursores catalíticos fueron sometidos a la reacción de hidrodeshidrogenación de tiofeno. Previo a la reacción, 200 mg del sólido fueron colocados en un reactor de vidrio y sulfurados por 2 h utilizando  $\text{CS}_2$ /heptano (10 mL/h) como agente sulfurante al 10 % v/v junto con una corriente de  $\text{H}_2$  (100 mL/min) a 400 °C. Luego de sulfurados los sólidos, la temperatura de reacción fue ajustada a 280 °C. Se fijó un flujo de  $\text{H}_2$  en 0,25 mL/s y se pasó por el reactor una carga de tiofeno/heptano al 10 % m/m en tiofeno a una velocidad de 1

mL/h. Los productos de reacción se inyectaron en forma gaseosa en un cromatógrafo de gases Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con detector FID usando una columna capilar (5 % bifenilo y 95 % de dimetilsilano) de 30 m de longitud y un diámetro interno de 0,25 mm.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización de los soportes sintetizados y de los precursores catalíticos

**Difracción de rayos X (DRX).** La Figura 1 señala los difractogramas de las muestras de las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas. Estos difractogramas muestran picos intensos correspondiente a los planos: (211), (002), (132), (300), (222) y (213) los cuales son representativos de las estructuras hidroxiapatitas (JCDPS 09-0432) [9]. No se identificaron otras fases adicionales. Adicionalmente y en forma general, a medida que el contenido de Zn aumenta, la intensidad de los picos disminuye y comienza a hacerse más anchos. Una excepción, lo constituye el difractograma con un 15 % Zn, el cual resultó ligeramente mayor que el difractograma con 12 % Zn, lo cual pudiese deberse a errores experimentales.

Por otro lado, la Figura 2 muestra los difractogramas correspondiente a las muestras seleccionadas de los precursores catalíticos: FeMo/Hap(0 %Zn), FeMo/Hap(6 %Zn) y FeMo/Hap(15 %Zn) calcinadas a 400 °C. Para la muestra FeMo/Hap (0 %Zn), se identificaron las siguientes fases: hidroxiapatita, scheelita  $\text{CaMoO}_4$  (JPDCS 77-2238), ferrimolibdito  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3,9\text{O}_{14,7}10,5\text{H}_2\text{O}$  (JPDCS 15-0289) y óxido de hierro y molibdeno  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (JPDCS 20-0526). La scheelita se forma por la reacción a alta temperatura entre el Ca, que migra fuera de la estructura de la hidroxiapatita, y el heptamolibdato de amonio impregnado.

La fase ferrimolibdito, así como la fase óxido de hierro y molibdeno, posiblemente se formaron por la reacción a altas temperaturas entre el heptamolibdato de amonio y la sal de Mohr utilizadas en el proceso de impregnación de los sólidos. Para las muestras con contenido de cinc se identificó, adicionalmente, la fase fosfato de calcio y cinc  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$  (JPDCS 48-1196) [8].

La fase ferrimolibdito, así como la fase óxido de hierro y molibdeno, posiblemente se formaron por la reacción a altas temperaturas entre el heptamolibdato de amonio y la sal de Mohr utilizadas en el proceso de impregnación de los sólidos. Para las muestras con contenido de cinc se identificó, adicionalmente, la fase fosfato de calcio y cinc  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$  (JPDCS 48-1196) [8].

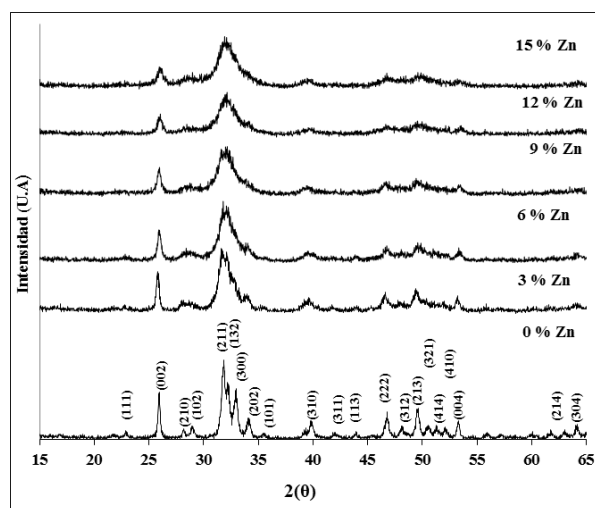
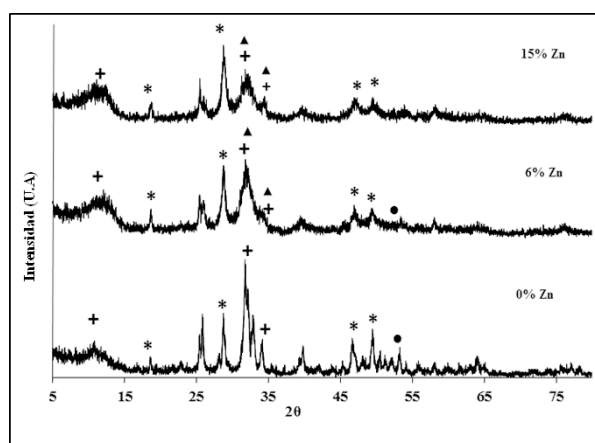


Figura 1: Difractogramas de las muestras sintetizadas para diferentes composiciones molares de Zn.



- \*: Fase scheelita  $\text{CaMoO}_4$ .
- +: Fase ferrimolibdito  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3,9\text{O}_{14,7}10,5\text{H}_2\text{O}$ .
- : Fase óxido de hierro y molibdeno  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .
- ▲: Fase fosfato de calcio y cinc  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$

Figura 2: Difractogramas de las muestras FeMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C.

La fase ferrimolibdito, así como la fase óxido de hierro y molibdeno, posiblemente se formaron

por la reacción a altas temperaturas entre el heptamolibdato de amonio y la sal de Mohr utilizadas en el proceso de impregnación de los sólidos. Para las muestras con contenido de cinc se identificó, adicionalmente, la fase fosfato de calcio y cinc  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$  (JPDCS 48-1196) [8].

En cuanto al tamaño del cristal, en la Tabla 1 se observa, que el soporte tipo Hap 0% Zn, presentó el mayor tamaño granulométrico de cristal en comparación con los demás soportes. A medida que aumenta el contenido de cinc en el sólido, se observa una disminución del tamaño granulométrico de cristal, para los soportes 6, 9 y 12% Zn. Este resultado es concordante con lo observado en los difractogramas de estas muestras, en donde se aprecia que la intensidad de los picos disminuye y comienzan a hacerse más anchos, cuando las muestras contienen cinc. Según Miyaji [9], el tamaño granulométrico de los cristallitos es más pequeño a medida que el contenido de Zn incrementa.

En el caso, de la hidroxiapatita con un 15% Zn, el tamaño granulométrico fue superior, inclusive a la hidroxiapatita con 6% Zn, siendo concordante con lo observado en los patrones de DRX. No tenemos una explicación clara para este resultado, pero errores experimentales pudiese estar involucrados.

Tabla 1: Tamaño de los cristales de los soportes sintetizados y de los precursores calcinados a 400 °C usando la ecuación de Scherrer.

Hap	Tamaño de los cristales ( $\pm 0,1$ ) (nm)	
	Hidroxiapatita (Hap) sintetizada	FeMo/Hap calcinadas a 400 °C
0% Zn	19,4	12,0
6% Zn	9,2	7,8
9% Zn	9,0	5,3
12% Zn	8,4	4,9
15% Zn	10,2	5,0

Para las muestras calcinadas, se puede observar la disminución del tamaño de los cristales a medida que aumenta el contenido de cinc en el sólido. Este resultado es concordante con lo observado en los difractogramas de rayos X del soporte de estas muestras, en donde se aprecia que las señales se

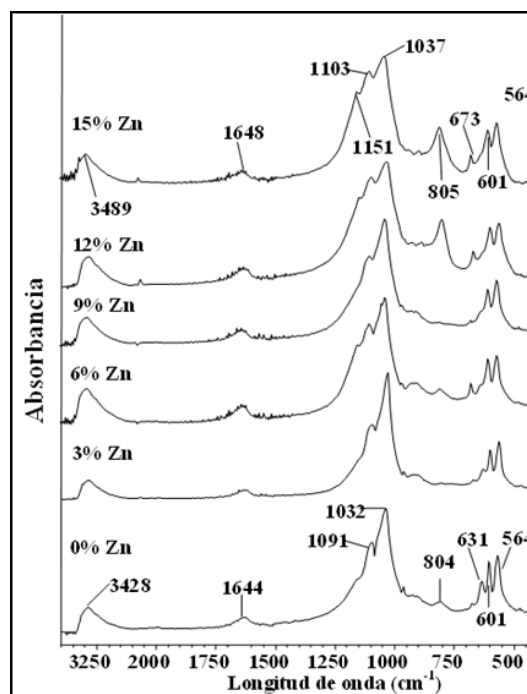


Figura 3: Espectros FTIR de las muestras FeMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas.

hacen más anchas al incrementarse el contenido de cinc en las mismas.

*Espectroscopia de infrarrojo (IR-FT).* En la Figura 3 se muestran las bandas de  $\text{PO}_4^{3-}$  alrededor de 1101, 1032, y 564  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden a los modos de vibración  $\mu_3$  y  $\mu_4$  de este anión [10]. Además, se observa la banda a 805  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la fase scheelita [11]. Esta fase fue también determinada mediante DRX. La intensidad de esta banda se incrementa ligeramente a medida que incrementa el contenido de Zn. Esta fase de  $\text{CaMoO}_4$  pudiese disminuir el contenido de especies de Mo octaédrico útiles para la reacción de HDS debido a su difícil reducción. También se observan bandas alrededor de 632, 3420 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras sintetizadas y calcinadas a 400 °C, las cuales se corresponden con las moléculas de agua adsorbida o los grupos  $\text{OH}^-$  de la hidroxiapatita.

La banda a 1091  $\text{cm}^{-1}$  puede ser adjudicada a los aniones  $\text{HPO}_4^{2-}$ , los cuales, generalmente pueden generar una banda menos intensa a 875  $\text{cm}^{-1}$  que pudiese estar solapada con la banda a 916  $\text{cm}^{-1}$  adjudicada a los aniones fosfatos [11, 12].

*Superficie específica.* En la Tabla 2, se reportan los datos de la superficie específica, en general estos resultados arrojaron un aumento de la superficie específica a medida que la fracción de Zn se incrementa en la estructura de la hidroxiapatita, hasta alcanzar un máximo en la superficie específica para un contenido de Zn de 6 % molar; por consiguiente debería tener una mayor actividad en las reacciones de HDS.

Luego la superficie específica tiende a estabilizarse a mayores contenidos de Zn. Estos resultados parecieran indicar que el tamaño de los cristales se hace más pequeño a medida que se incrementa el contenido de Zn hasta un cierto contenido en Zn, tal como se confirmó mediante los resultados obtenidos por DRX e FT-IR.

Tabla 2: Área específica por el método BET, obtenida para las muestras FeMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C.

Sólidos	Área específica por el método BET ( $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ )
FeMo/Hap(0 % Zn)	75
FeMo/Hap (3 % Zn)	74
FeMo/Hap(6 % Zn)	106
FeMo/Hap (9 % Zn)	95
FeMo/Hap (12 % Zn)	85
FeMo/Hap (15 % Zn)	99

*Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR).* En la Figura 4, se presenta el resultado de los análisis de reducción a temperatura programada de los precursores catalíticos FeMo/Zn-hidroxiapatitas calcinados a 400 °C. En todos los perfiles fue posible observar dos señales perfectamente distinguibles: una señal “A” que aparece entre 500 y 700 °C, y otra señal “B” que aparece entre 700 y 1100 °C.

Estas señales están relacionadas con las especies de molibdeno reducibles. Según Lee, [13] el primer pico puede ser asignado a las especies octaédricas de Mo reducible, y el segundo pico, puede ser adjudicado a especies tetraédricas de Mo más difíciles de reducir. No se descarta, que este último pico esté acompañado por especies de fosfato las cuales pueden ser también reducibles

a fosfito [14]. Para el precursor FeMo/alúmina, se destacan estos picos bien pronunciados: uno bien definido y con un alto consumo de H<sub>2</sub> a 500 °C y uno ancho a 733 °C. Se observa que el pico correspondiente a las especies octaédricas presentó mayor consumo de hidrógeno que aquel señalado para las especies tetraédricas. La señal “A” identificada para el precursor soportado en alúmina comercial se redujo a temperaturas menores que aquellos mostrados en la señal “B”, el cual se redujo a temperaturas muy similares a los observados en FeMo/alúmina. La razón de que estas señales aparezcan a temperaturas menores en la alúmina, es debido a las interacciones metal-soporte más débiles que aquellas observadas en la hidroxiapatita. Para los precursores FeMo/Zn-hidroxiapatitas, la señal “A” se observó entre 570 y 700 °C y la señal “B” entre 750 y 1100 °C. A medida que aumenta el contenido de cinc, la temperatura de reducción de la señal “A”, correspondiente al molibdeno octaédrico, responsable de la actividad catalítica en los catalizadores de HDS, es desplazada a temperaturas mayores haciéndolo más difícil de reducir.

*Pruebas catalíticas.* En la Figura 5 se muestra la actividad específica (mol de tiofeno convertido/h\*g) obtenida una vez alcanzado el estado estacionario del sistema en estudio. Se observa que el catalizador de 0 % Zn posee la más alta actividad, por otro lado a medida que aumenta el contenido de cinc en la estructura de la hidroxiapatita, la tendencia general es la disminución de la actividad catalítica, a excepción del catalizador de 6 % Zn.

Los resultados reflejan el compromiso entre la superficie específica y la relación entre los sitios de Mo tetraédricos y los octaédricos; así el catalizador con 0 % en cinc, aunque tiene una relación A/B menor, en comparación con el catalizador a 3 %, presenta una mayor actividad.

Hecho que se resalta con el catalizador al 6 %, el cual, aunque presenta una relación A/B cercana a 1, al tener la mayor superficie específica, se refleja en una mayor actividad. Es posible que para este catalizador en particular presente una composición óptima de los componentes

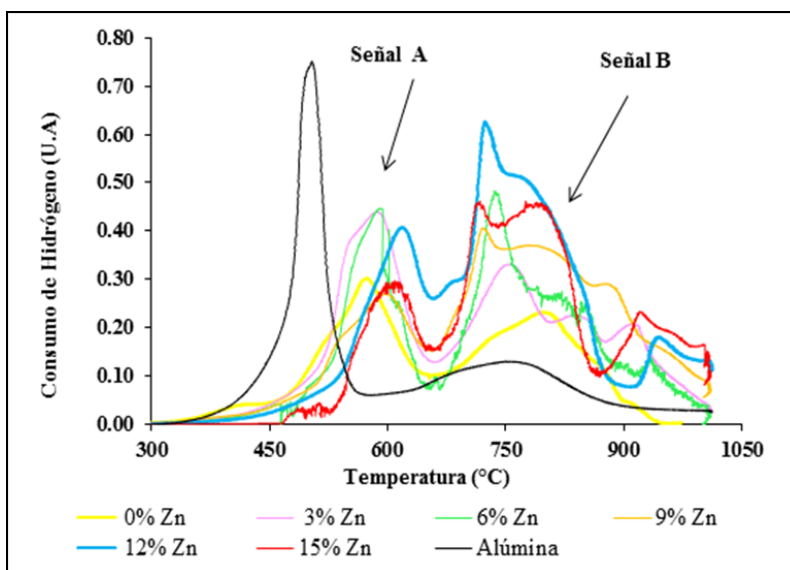


Figura 4: Perfiles de TPR de las muestras FeMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas.

de la mezcla [15]. Luego, y a medida que se incrementó el contenido de Zn, se observa una disminución progresiva de la actividad catalítica debido al aumento de las especies octaédricas del molibdeno. Este comportamiento podría estar relacionado con una mayor proporción de las fases ferrimolibdito  $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3.9}\text{O}_{14.7}10.5\text{H}_2\text{O}$ , óxido de hierro y molibdeno  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , las cuales disminuyen la concentración de la fase activa, afectando la actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno.

#### 4. Conclusiones

Los soportes de hidroxiapatita sustituida con cinc desde 0 hasta 15 por ciento molar, fueron posible sintetizarlos con la metodología empleada. Los precursores catalíticos impregnados con la sal de Mo y la sal de Fe, después de la calcinación a 400 °C, mostraron la presencia de las siguientes fases:  $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3.9}\text{O}_{14.7}10.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$  y  $\text{CaMoO}_4$ . A medida que se incrementó el contenido de Zn en el soporte, se observó una disminución progresiva de la actividad catalítica. Estos sólidos, resultaron pocos activos a la reacción de HDS de tiofeno estudiada.

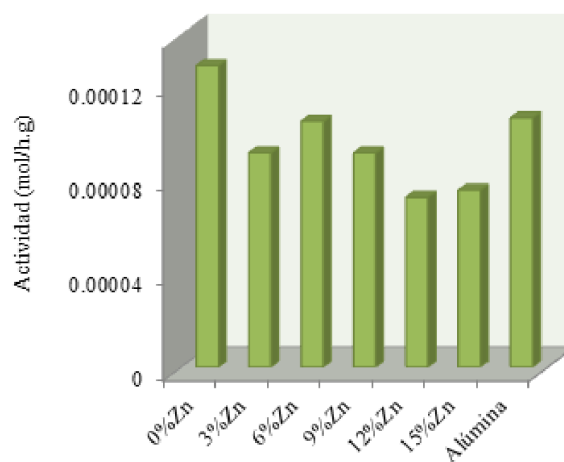


Figura 5: Actividad de los catalizadores FeMo/Zn-hidroxiapatitas en la reacción HDS de tiofeno calcinados a 400°C en función del contenido de Zn.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Fonacit PAE N° 2011000797, por el apoyo financiero.

#### 5. Referencias

- [1] Christian Marcilly. Evolution of refining and petrochemicals: what is the place of zeolites. *Oil & gas science and technology*, 56(5):499–514, 2001.
- [2] G. Alvez, R. García, R. Arriagada, and R. Cid. Arcillas pilareadas II. Hidrodesulfuración de tiofeno

- sobre catalizadores Ni, W soportados sobre arcillas pilareadas. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 44(3):337–344, 1999.
- [3] Brenda Ledesma and Andrea Beltramone. *Catalizadores de Ir soportados en materiales mesoporosos. Para reacciones de HDT*. Editorial Académica Española, 2017.
- [4] V. C. Mujica and C. F. Linares. Effect of the synthesis method of Ni-Al hydrotalcites as support of CoMo catalysts in hydrotreatment reactions. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 41(1):41–49, 2018.
- [5] F. Gonzalez-Jimenez, H. Constant, R. Iraldi, E. Jaimes, and M. Rosa-Brussin. Mössbauer study of hydrodemetallization clay catalysts of heavy oils: Role of pyrrhotites. *Hyperfine Interactions*, 28(1-4):927–930, 1986.
- [6] Luis Lippolis and Miguel Ángel Luis. Reacciones de HYD del 2MN, HDS de DBT y competitiva en condiciones de baja severidad empleando sulfuros máxicos mixtos de Fe-Nb no frescos. *Revista Ingeniería UC*, 17(1):61–72, 2010.
- [7] B. García, G. González, F. Ocanto, and C. F. Linares. CoMo/Zn-hydroxyapatites as catalysts for the hydrodesulfurization reaction of thiophene. *Indian Journal of Chemical Technology*, 19(6):403–408, 2012.
- [8] Carlos F. Linares, Edith Figueredo, Domingo Peraza, Gema González, and Freddy Ocanto. Efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores NiMo/Zn-hidroxiapatitas en la reacción de hidrodesulfurización de tiofeno. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34(1):66–75, 2014.
- [9] Fumiaki Miyaji, Yoshiteru Kono, and Yoko Suyama. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite. *Materials Research Bulletin*, 40(2):209–220, 2005.
- [10] Ursula Spadavecchia and Gema González. Obtención de hidroxiapatita nanométrica para aplicaciones médicas. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 22(4):37–44, 2007.
- [11] Y. Saih, M. Ait Chaoui, A. Ezzamarty, and M. Lakhdar. Based CoMo sulphided catalysts supported on hydroxyapatite: Dimethyldisulphide (DMDS) hydrogenolysis. *Catalysis Communications*, 2(2):81–87, 2001.
- [12] Ilaria Cacciotti, Alessandra Bianco, Mariangela Lombardi, and Laura Montanaro. Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: synthesis, thermal stability and sintering behaviour. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(14):2969–2978, 2009.
- [13] Jung Joon Lee, Heeyeon Kim, and Sang Heup Moon. Preparation of highly loaded, dispersed  $MoS_2/Al_2O_3$  catalysts for the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1-2):171–180, 2003.
- [14] J. Guerra, J. Brito, G. González, R. Villalba, M. Pagano, and J. Sánchez. Uso catalítico de hidroxiapatitas sustituidas con vanadato y molibdato en hds de tiofeno. In *XXI Simposium Iberoamericano de Catálisis*, Málaga, España, 2008.
- [15] Edith María Figueredo Ruiz. *Hidroxiapatitas Ca-Zn: un nuevo soporte en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno*. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2016.