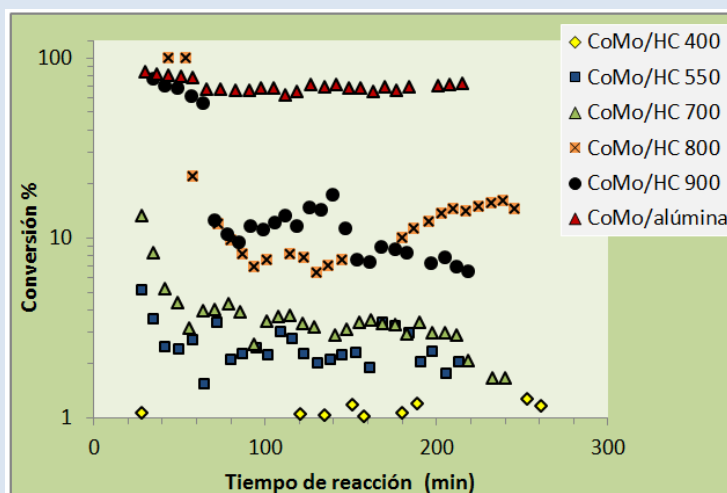


EFECTO DE LA CALCINACIÓN DE HIDROCALUMITAS COMO SOPORTE DE CATALIZADORES SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Carlos F. Linares^{1,*}, Jessica Delgado^{1,2}, María Baamonde^{1,2}, Ruth Álvarez^{1,3}, Freddy Ocanto¹, M. Carolina Corao¹, Paulino Betancourt⁴, Joaquín Brito⁵

- 1: Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Carabobo. 2: Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. 3: Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad de Carabobo. 4: Centro de Catálisis, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. 5: Laboratorio de Superficies, Centro de Química, IVIC.

* e-mail: clinares@uc.edu.ve



RESUMEN

Se sintetizó la hidrocálumita, un sólido doble laminar compuesto por Ca y Al, utilizando el método de co-precipitación en medio básico (pH= 11). Este sólido fue luego calcinado entre 400 y 900°C, y caracterizado por diversas técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y medidas de área superficial BET a fin de determinar las fases presentes y sus parámetros estructurales. Luego, dichos soportes fueron impregnados con Mo y Co como fase activa y promotor respectivamente. Finalmente, los catalizadores fueron probados en la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno como reacción modelo. Los resultados demostraron que la actividad catalítica de estos sólidos depende de la temperatura de calcinación del soporte, siendo el más activo el catalizador calcinado a 800°C.

Palabras Claves: Hidrocálumita, Calcinación, Caracterización, Tiofeno.

EFFECT OF HYDROCALUMITE CALCINATION AS CATALYST SUPPORT ON THIOPHENE HYDRODESULFURIZATION REACTION

ABSTRACT

A Ca and Al lamellar double solid, hydrocalumite, was synthesized by using the co-precipitation method in a basic medium (pH =11). Then, this solid was calcined between 400 and 900°C, and characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), Fourier-Transformed infrared spectroscopy (FT-IR) and surface area measurements (BET) to determine different phases and structural parameters. After that, supports were impregnated with Mo and Co solutions as active phase and promoter respectively. Finally, catalysts were tested in the thiophene hydrodesulfurization as model reaction. Results showed that catalytic activity depend on calcination temperature of support. Catalytic support more active was that calcined at 800°C.

Keywords: Hydrocalumite, Calcination, Characterization, Thiophene

1. INTRODUCCIÓN

La composición del crudo varía de un lugar a otro, inclusive de un pozo a otro, generalmente el porcentaje en peso se consigue dentro de los siguientes intervalos: 84-87% C, 11-14 % H, 0,2 % N, 0-2 % S [1]. De estos componentes, los más perjudiciales para la vida y el ambiente son los óxidos de nitrógeno y el azufre, ya que al combinarse con el vapor de agua, forman ácido nítrico y sulfúrico formando la denominada lluvia ácida [2, 3].

Uno de los procesos más importante llevados a cabo a gran escala es la refinación del petróleo, donde éste se convierte en productos de alto interés como: LPG, gasolina, gas-oil, kerosene, diesel y otros [3].

Durante el proceso de refino, las diferentes corrientes obtenidas del proceso de destilación, deben ser posteriormente purificadas por varios procesos a fin de cumplir con las legislaciones ambientales. De allí que el hidrotratamiento se posiciona como un método efectivo capaz de remover heteroátomos como S, N, O y metales, así como la hidrogenación de moléculas aromáticas [2, 3].

Para llevar a cabo el hidrotratamiento, es necesario emplear hidrógeno como reactivo y un catalizador apropiado. Para dar una idea de la importancia del hidrotratamiento, el mercado de catalizadores usado en este proceso representa un 10% de la venta anual de catalizadores [4, 5].

En Venezuela, el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables (MARNR), preocupados por el deterioro progresivo que sufre nuestro planeta, crearon una serie de leyes, que permiten legislar en materia ambiental. Los límites para el SO₂ es de 80 µg/m³ y de 20 µg/m³ para el H₂S para un período de medición de 24 horas. Para fuentes fijas de contaminación atmosférica, el límite es de 4200 µg/m³ para el SO₂ en procesos de craqueo catalítico y de 5 µg/m³ para el H₂S en tanques de almacenamiento de productos provenientes de conversión profunda [6].

Los catalizadores más utilizados en hidrotratamiento son CoMo y NiMo sulfurados soportados sobre Al₂O₃, aunque este soporte tiene una gran actividad inicial, durante la reacción, es desactivado, ya que los heteroátomos y los metales de los crudos se depositan en los poros del soporte, reduciéndose así

la actividad catalítica [7].

En los últimos años, se han incrementado las investigaciones en cuanto al desarrollo de nuevos catalizadores que permitan remover a futuro, los contaminantes hasta el límite de concentración deseado, de manera, que los combustibles usados en la industria y en los automóviles, contengan un mínimo porcentaje de azufre, para evitar producir emisiones nocivas al ambiente sin alterar las características del combustible.

Un soporte que ha sido muy poco estudiado, pero cuyo comportamiento resulta de gran interés, es la hidrocalumita ([Ca₂Al(OH)₆](NO₃)_x·xH₂O, HC). Su estructura es muy similar a la hidrotalcita [Mg₆Al₂(OH)₁₆](CO₃)₄·4H₂O. La estructura de la hidrocalumita está basada en láminas tipo brucita corrugadas con un arreglo ordenado de los iones Ca²⁺ y M³⁺, hepta y hexa coordinado respectivamente en una relación fija Ca²⁺/M³⁺ 2:1. Para el caso de los iones Ca²⁺, el séptimo enlace corresponde a una molécula de agua de la intercapa. La combinación de iones di y tri Valente, origina una carga neta positiva que debe ser compensada por un anión ubicado entre las capas de la brucita[8].

En este tipo de soporte existe una combinación Ca-Al, que podría permitir emplearlo como un catalizador en reacciones básicas o como un soporte catalítico en reacciones de hidrotratamiento [9].

Recientemente, en investigaciones realizadas con catalizadores Co(Ni)Mo/hidrocalumita, se determinó que los precursores CoMo presentaron mayor conversión que los precursores NiMo. El precursor catalítico NiMo/HC que presentó la menor área superficial específica, alcanzó una conversión muy baja en la reacción de HDS de tiofeno [10].

Por otra parte, López et al. [9] estudiaron la hidrocalumita como catalizador en la reacción de isomerización del doble enlace del 1-buteno, encontrando que la temperatura de calcinación tiene un marcado efecto en la formación de fuertes sitios básicos, sin desactivación apreciable.

Bajo estas circunstancias, esta investigación busca el desarrollo de estructuras tipo hidrocalumita variando la temperatura de calcinación, de manera que pueda ser utilizada como soporte catalítico en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de la hidrocalumita (HC).

La hidrocalumita fue sintetizada siguiendo el método de co-precipitación previamente reportado por López et al.[9]. Una solución acuosa de Ca/Al se preparó disolviendo 11,90 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 14,90 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua destilada. Esta solución se añadió lentamente sobre una solución de 25 mL de NaOH (25 g) bajo agitación constante usando un agitador magnético y atmósfera inerte. Se mantuvo un pH de 11 durante la reacción de síntesis.

La mezcla resultante se reflujo usando un baño de glicerina a 80 °C por 12 h. Transcurrido el tiempo, la solución se filtró y un sólido blanquecino se recuperó y se lavó con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Este sólido se secó a 100 °C por 18 h.

El sólido fue dividido en cinco partes iguales y calcinados a 400, 550, 700, 800 y 900°C en una mufla por 4h usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min denominándolas como HC 400, HC 550, HC 700, HC 800 y HC 900 respectivamente.

2.2 Impregnación de la hidrocalumita.

Todas las porciones calcinadas fueron posteriormente impregnadas con Mo como fase activa y Co como promotor en función de su mayor actividad en la reacción de hidrodesulfuración [7]. La impregnación se llevó a cabo usando el método de humedad incipiente (1,5 mL/g de sólido). El Mo fue impregnado como MoO_3 al 15% p/p usando una sal de heptamolidato de amonio (0,099 M en heptamolibdato de amonio). El Co fue co-impregnado en una relación atómica Co:3 Mo, usando una sal de nitrato de Co (II) (0,0179 M en nitrato de Co). Los sólidos impregnados fueron secados a temperatura ambiente por 24 h y luego calcinados a 420°C por 4 h usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

2.3 Caracterización de los sólidos.

La hidrocalumita calcinada y los precursores catalíticos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X DRX usando un equipo Phillips PW3710 ($\text{CuK}\alpha$: 1,542), infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) usando KBr como agente aglutinante (Shimadzu 8400s IRFT) y medidas de área superficial BET usando un

Micromeritics ASAP 2010 y N_2 como gas adsorbente.

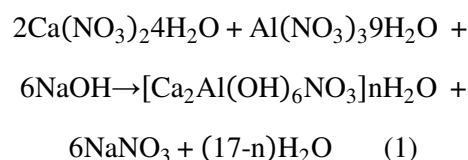
2.4 Actividad catalítica.

Los precursores catalíticos CoMo/hidrocalumita fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. El tiofeno es considerado una molécula modelo frecuentemente usada en reacciones de hidrotratamiento[7]. La reacción de tiofeno fue llevada a cabo en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica. Todos los catalizadores fueron previamente sulfurados con una solución CS_2 (10 v/v %, 10 mL.h-1)/heptano bajo una corriente de vapor de H_2 ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) por 3h de reacción a 450°C. Luego, la reacción de HDS de tiofeno se llevó a cabo usando 200 mg del catalizador y una alimentación ($2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) compuesta por una solución de tiofeno al 6% v/v en tiofeno y una corriente de H_2 ($0,25 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) a 320 °C. Los parámetros elegidos fueron escogidos en función de las experiencias obtenidas en nuestro laboratorio[10]. A manera de comparación en la actividad catalítica, se empleó un catalizador comercial CoMo/ γ -alúmina. El sistema fue cubierto con una manta de calentamiento (150 °C) de manera de evitar la condensación de los productos de reacción. Los productos fueron inyectados en un cromatógrafo Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con un detector de ionización a la llama.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de la hidrocalumita.

Se utilizó la metodología empleada por López et al[9]. La siguiente fórmula permite describir la reacción de síntesis, donde n representa la cantidad de agua contenida en la estructura. Esta fórmula señala la estequiometría seguida para llevar a cabo dicha reacción, además la presencia de NaOH muestra la importancia de mantener el pH establecido en dicha reacción.



3.2 Caracterización de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas.

3.2.1 Análisis por la técnica de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La figura 1 (HC) muestra el espectro FT-IR de la hidrocalumita sintetizada HC. Las bandas a 1378, 822 y 721 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales ν_1, ν_2 y ν_3 del ión nitrato el cual se encuentra ocluido dentro de las capas alternas de la hidrocalumita. La absorción entre 3500-3600 cm^{-1} se atribuye a la vibración de los enlaces de los grupos OH asociados al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de los iones presentes en la hidrocalumita [11]. Las bandas a 2910 y 2852 cm^{-1} podrían estar asociadas a grupos OH enlazado a los iones carbonatos en la región de intercapa de la hidrocalumita [12]. La banda ancha en 1646 cm^{-1} indica la presencia de grupos OH del agua presente en la región interlamina de la HC. La banda a 1458 cm^{-1} corresponde a la vibración O-C-O para los aniones CO_3^{2-} ocluidos en las interlamina de la hidrocalumita, atribuidos a la adsorción de CO_2 del aire disuelto en el medio básico durante la preparación de la HC ó la presencia de iones carbonatos (CaCO_3) una vez ocurrida la deshidroxilación de la hidrocalumita [12]. Ambas bandas aparecen en la misma región. Las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace Al-O en la estructura se observan entre 788-509 cm^{-1} , y a menos de 500 cm^{-1} se distinguen las vibraciones del enlace Ca-O [13]; las mismas no pudieron identificarse por limitaciones del equipo utilizado para realizar el análisis de infrarrojo.

Investigaciones realizadas por López et al. [9], Campos et al. [11] y Vieille et al. [13], reportan que la transformación de la estructura cristalina de la HC ocurre en 3 etapas: entre 100-200 $^{\circ}\text{C}$ se pierde el agua fisisorbida contenida en la estructura, entre 200-300 $^{\circ}\text{C}$ y 300-800 $^{\circ}\text{C}$, ocurre la deshidroxilación y expulsión del anión, sin poder determinar cual ocurre primero.

La figura 1 (HC 400) señala el espectro FT-IR de la muestra calcinada a 400 $^{\circ}\text{C}$. Para este sólido no hubo cambios apreciables con la calcinación, y se mantuvieron las mismas bandas observadas en HC (Fig. 1). Para esta temperatura de calcinación se esperaba la disminución y/o desaparición de las bandas de nitrato (1378, 822 y 721 cm^{-1}), carbonato (2910 y 2852) y las moléculas de agua (3500-360 y 1646 cm^{-1}). El hecho de que estas bandas se

mantuvieran, a pesar de la temperatura de calcinación, podría indicar que el tiempo de calcinación no fuese lo suficiente, para que ocurriera la deshidroxilación de las moléculas de agua y expulsión de los aniones, como estaba previsto [9, 11, 13]. La banda a 1458 cm^{-1} podría ser una combinación de bandas correspondientes a los iones carbonatos ocluidos débilmente entre las láminas de la HC [12] y las bandas de carbonato propias de las flexiones C-O del CaCO_3 presente en la superficie de la estructura, una vez que ocurra la deshidroxilación de la hidrocalumita.

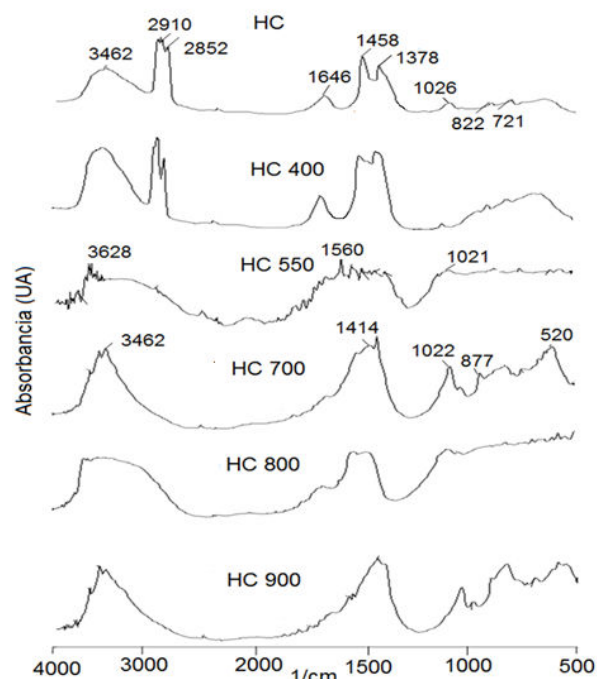


Figura 1. Espectro infrarrojo de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas a diferentes temperaturas.

A partir de 550 $^{\circ}\text{C}$ de la calcinación de HC, se comienza a evidenciar el comportamiento que sufre la HC cuando se transforma a otras fases más estables. De acuerdo con la figura 1 (HC 550), desaparecen las bandas a 2910, 2852 y 1646 cm^{-1} . Asimismo, disminuyen la intensidad de las bandas características de los grupos funcionales principales presentes en la muestra de HC, tales como: los grupos OH asociados al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3628 cm^{-1}) y al agua (1669 cm^{-1}), el modo vibracional ν_1 del ion NO_3^- (1398 cm^{-1}), la banda de flexión y tensión del enlace del ion carbonato ocluido entre las láminas de la hidrocalumita.

En la figura 1 (HC 700, HC 800 y HC 900), donde las muestras fueron calcinadas a temperaturas comprendidas entre 700 y 900°C, los espectros son muy semejantes, y se observa dos bandas anchas bastantes pronunciadas a 3462 y 1414 cm^{-1} . La primera corresponde a grupos OH pertenecientes a las moléculas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y, la segunda banda a grupos carbonatos (carbonato de calcio) formados durante la deshidroxilación de la HC. Adicionalmente, no se descarta que existan moléculas de agua y CO_2 fisisorbido que reaccionaran en la superficie básica de las HC, una vez que éstas fuesen calcinadas, tal como sucede con las hidrotalcitas básicas [14].

3.2.2 Análisis por la técnica de difracción de Rayos X (DRX).

La figura 2, muestra los difractogramas de rayos X correspondiente a las muestras HC sin y calcinadas a diferentes temperaturas. Para un mejor entendimiento de los difractogramas, se decidió la identificación de los picos de mayor tamaño.

La HC sintetizada sin calcinar, presentó un único pico a 19,96 (2θ), el cual puede ser adjudicado a la fase HC, la ausencia de otros picos refleja el carácter amorfo de la HC o a pequeños cristalitas que no llegaron a difractar.

La calcinación a 400°C, conllevó a la identificación de CaCO_3 (JCPDS: 70-0095) y CaO (JCPDS: 17-0912). La presencia de carbonato de calcio, pudiese estar asociada a la hidroxilación parcial de la hidrocalumita, tal como lo describe el FT-IR (Figura 1 (HC 400)). Por otra parte, la ausencia de picos correspondiente a la HC pudiese estar asociada al carácter amorfo o a la presencia de pequeños cristalitas que no llegaron a difractar. Esta fase HC, imposible de identificar usando DRX, pudo ser determinada por espectroscopia de FT-IR (Figura 1)

Cuando las muestras fueron calcinadas a: 550, 700, 800 y 900°C, se observan aparte de la fase HC, otras fases tales como: CaCO_3 (JCPDS: 70-0095), CaO (JCPDS: 17-0912) y mayenita $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS: 48-1882) producto de la deshidroxilación de la HC por efecto de la temperatura. Según López et al. [9], a 500°C el sólido se transforma en una sola fase de CaO , y a 600°C es una mezcla de CaO y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, lo que no concuerda con el resultado obtenido. Quizás el tiempo de calcinación no fue el apropiado para alcanzar la transformación total. Otra

explicación plausible para la determinación de CaCO_3 en estas muestras calcinadas, podría estar asociada a la reacción del CO_2 del ambiente con la humedad ambiental llevando a la conformación de los iones carbonato.

Por otra parte, los espectros de difracción de rayos X (Figura 2) correspondientes a las muestras calcinadas HC 550 hasta HC 900, muestran señales correspondientes a la HC. Algunos autores, como Reddy et al. [14], han señalado que la exposición de hidrotalcitas, materiales semejantes a las hidrotalcitas, a la exposición del CO_2 del medio ambiente, permite la reconstrucción de la hidrotalcita, aún cuando ésta haya sido calcinada previamente. Un fenómeno similar pudiese estar ocurriendo con las hidrocalumitas calcinadas, de allí, la presencia de la HC en estas muestras calcinadas.

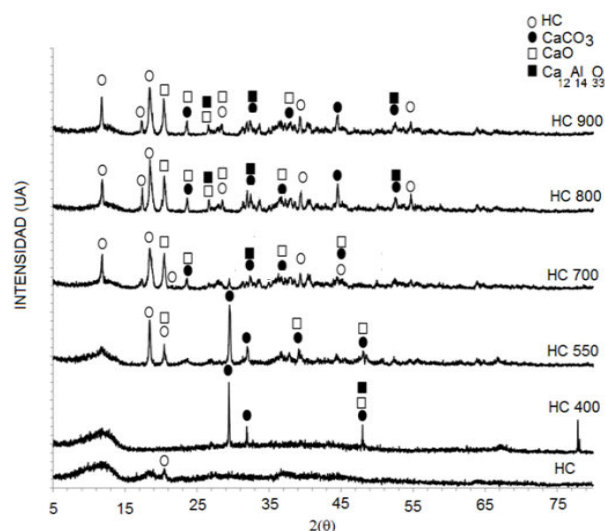


Figura 2. Difractogramas de rayos X de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas a diferentes temperaturas.

3.2.3 Análisis por la técnica de medidas de área superficial BET.

La Tabla 1 muestra el área superficial BET de los soportes calcinados. En general, las áreas aumentan con la calcinación con un máximo a 550°C. El aumento del área podría estar asociado a la deshidroxilación y expulsión de los aniones interlaminares de la HC generado la presencia de microporos [9], este comportamiento es contrario al observado en las hidrotalcitas, donde el área superficial disminuye con el aumento de la temperatura [9].

Tabla 1. Áreas superficiales BET de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Área BET (m ² /g)
HC	6,3
HC 400	7,2
HC 550	15,7
HC 700	13,9
HC 800	11,9
HC 900	10,0

3.2.4 Análisis por la técnica de difracción de Rayos X (DRX) de los precursores catalíticos

La figura 3 representa los difractogramas de DRX de los soportes catalíticos impregnados con las sales de Co y Mo, y su posterior calcinación. Debido a que los espectros fueron muy similares, se tomó la

leyenda en el primer y último difractograma para un mejor entendimiento de los mismos. Los espectros revelaron la presencia de diferentes fases determinadas por DRX (Figura. 3), tales como CaO (JCPDS: 17-0912), CaCO₃ (JCPDS: 70-0095), mayenita Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (JCPDS: 48-1882), sheelita CaMoO₄ (JCPDS: 85-1267), óxido de cobalto Co₃O₄ (JCPDS: 78-1970) y la espinela de CoAl₂O₄ (JCPDS: 82-2252). La existencia de las tres últimas fases descritas anteriormente en los precursores, se debe a la impregnación del soporte con la sal molibdeno y la sal de cobalto.

3.2.5 Comportamiento catalítico de los precursores catalíticos sintetizados.

En la figura 4 se muestra el comportamiento catalítico que presentaron los precursores a 320 °C y presión atmosférica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS), y se compara con el catalizador comercial CoMo/γ-Al₂O₃.

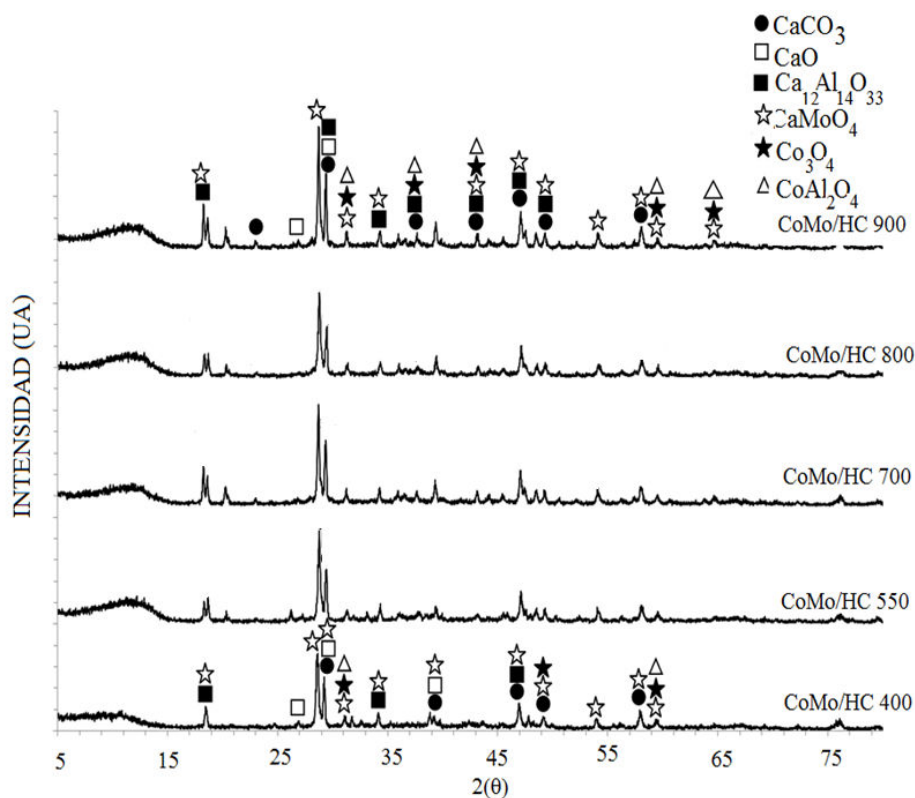


Figura 3. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados en hidrocalumita calcinadas a diferentes temperaturas.

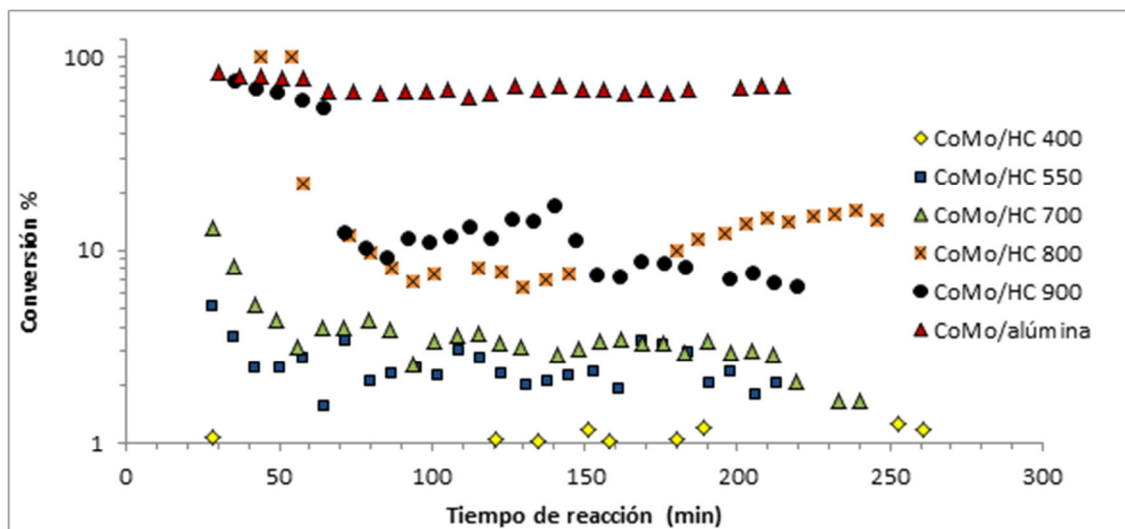


Figura 4. Comportamiento catalítico en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno usando los precursores CoMo/hidrocalumita calcinadas a diferentes temperaturas.

De acuerdo a los resultados reflejados en la figura anterior, el catalizador comercial obtuvo la mayor conversión, alrededor del 65%, durante la reacción de hidrosulfuración de tiofeno. Durante los 15-30 min de reacción el precursor CoMo/HC 400 tuvo una conversión de 0,35%, sin embargo durante el tiempo restante de reacción se mantuvo estable en 1,2% aproximadamente. Para el precursor CoMo/HC 550, en los primeros 30 minutos de reacción presentó conversiones de alrededor 3%, valor que luego se estabilizó en 2,5% aproximadamente al finalizar la reacción. Para el precursor CoMo/HC 700, la conversión fue de 5% en la primera media hora de reacción, luego se estabilizó en 3,5% aproximadamente. El catalizador CoMo/HC 800 presentó una conversión del 21% la durante los primeros 30 minutos de reacción, luego la misma se mantuvo en 12% aproximadamente durante su estabilización; mientras el catalizador CoMo/HC 900, la conversión inicial obtenida fue de 80% estabilizándose en un 8% aproximadamente. Estos cambios abruptos en la conversión pueden deberse a la formación de coque lo cual obstruye los sitios activos del catalizador haciéndolos menos activos en el tiempo [15]

Como puede verse, estos precursores fueron menos activos que el catalizador comercial. La presencia de fases más difíciles de reducir como molibdato de calcio y las bajas áreas superficiales presentadas podrían ser las responsables de estas bajas

actividades. Los molibdatos de metales alcalino-térreo, y alcalinos, muestran una menor reducibilidad que el MoO_3 y/o los molibdatos mixtos de Co y Ni[16-18].

Por otra parte, dentro de los catalizadores usando hidrocalumita como soporte, el precursor que obtuvo la mayor conversión fue el soporte previamente calcinado a 800 °C, lo que podría indicar que fue el que tuvo mejor interacción de la fase activa con el soporte. Si bien, los precursores tuvieron áreas superficiales parecidas, el soporte calcinado a 800 °C fue uno de los que presentó mayor área superficial, quizás estos podría contribuir a la mayor conversión observada.

4. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis y caracterización de hidrocalumitas Ca/Al. Los resultados de la caracterización mediante los análisis de DRX y FT-IR aplicados a la síntesis de la hidrocalumita obtenida confirmaron, en principio, la presencia de este sólido. La calcinación de la hidrocalumita a diferentes temperaturas comprendidas entre 400-900 °C, conllevó a la formación de nuevas fases a expensas de la hidrocalumita sintetizada. La impregnación de estas hidrocalumitas calcinadas con Mo y Co, y su uso como catalizadores de hidrotratamiento, señalaron que la calcinación, no solo afecta las propiedades texturales de estos catalizadores sino que también la actividad de éstos

se ve afectada. Estos estudios reflejan que este soporte debe seguir siendo estudiado para obtener mejores beneficios de éste como soporte en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Proyecto de Grupo PAE-FONACIT # 2011000797 y al CDCH 038-11 por el financiamiento económico a este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1]. Gray MR. Upgrading petroleum residues and heavy oils. Edt. MR. Gray, New York: M. Dekker, 1994.
- [2]. Speight JG. The desulfurization of heavy oils and residua, 2nd Ed. New York (USA): Heinemann H. Ed.; Chemical Industries; M Dekker, 2000.
- [3]. Leyva C, Rana MS, Trejo F, Ancheyta J. Ind Eng. Chem Res. 2007; 46: 7448-7466.
- [4]. Topsøe H, Clausen BS. Catal. Rev-Sci. Eng. 1984; 26: 395-420
- [5]. Bouwens SMAM, van Zon FBM, van Dijk MP, van der Kraan AM, de Beer JAR, van Veen JAR, Koningsberger DC. J. Catal. 1994; 146: 375-393
- [6]. Norma sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica. Decreto N° 638. N° 4.899 MARN. 1999.
- [7]. Vrinat ML, Appl. Catal. 1983; 6(2): 137-158.
- [8]. Rousselot I, Taviot-Guého C, Leroux F, Léone P, Paldeau P, Besse JP. J. Solid Sta Chem. 2002; 167: 137-144.
- [9]. López-Salinas E, Llanos ME, Cortés MA, Schifter I. J. Porous Mater. 1995; 2 (4): 291-297.
- [10]. Bretto P. Análisis de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno empleando hidrocálumita como soporte catalítico, Tesis de Pregrado, Carabobo (Venezuela): Universidad de Carabobo, 2011..
- [11]. Campos-Molina M, Santamaría-González J, Mérida-Robles J, Moreno-Tost R, Alburquerque M, Bruque-Gámez S, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A, Maireles-Torres P. Energy Fuels. 2009; 24 (2): 979-984.
- [12]. Mora M, López MI, Jiménez-Sanchidrián C, Ruiz JR. Solid Sta. Scie. 2011; 13: 101-105.
- [13]. Vieille L, Rousselot I, Leroux F, Besse J, Taviot-Guého C. Chem. Mater. 2003; 15 (23): 4361-4368.
- [14]. Ram Reddy M, Xu Z, Lu G, da Costa D. Ind. Eng. Chem. Res. 2006; 45: 7504-7509.
- [15]. Furimsky E, Massoth FE. Catal. Today. 1993; 17: 537-668
- [16]. Brito JL, Laine, J. 1993. J. Catal. 1993; 139 (2): 540-550.
- [17]. Driscoll SA, Gardner DK, Ozkan US. J. Catal. 1994; 146 (2): 379-392.
- [18]. Abello MC, Gomez MF, Casella M, Ferretti OA, Banares MA, Fierro JLG. Appl. Cat. A: Gen. 2003; 251(2): 435-477.