



Estudio de catalizadores de hidrotratamiento basado en cobalto y molibdeno soportados en óxidos de calcio y aluminio modificados con ácido acético y sulfato de sodio

Carlos F. Linares^{1*}, Katherine Vieira^{1,2}, Miguel Mejias^{1,2}, Pablo Bretto¹.

¹Unidad de Síntesis y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

²Escuela de Química, UC, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela

(*) clinares@uc.edu.ve

Recibido: 07/04/2015

Revisado: 01/07/2015

Aceptado: 08/09/2015

Resumen

Se sintetizó una hidrocalumita de óxidos de calcio y aluminio para ser utilizada como soporte de catalizadores de hidrotratamiento. La hidrocalumita fue dividida en tres porciones, impregnadas con soluciones de ácido acético a diferentes concentraciones (0,33; 0,40 y 0,47 M) y sulfato de sodio 1,08 M y finalmente calcinadas a 500 °C por 5 h para formar los óxidos mixtos de calcio y aluminio modificados. Estos óxidos mixtos fueron impregnados y calcinados con sales de heptamolibdato de amonio (15 % p/p como MoO₃) y nitrato de cobalto (II) (en relación de 3 átomos de Mo por átomo de Co). La hidrocalumita y sus óxidos mixtos fueron caracterizados por difracción de rayos X, medidas de área específica BET y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier. Los catalizadores de óxidos cobalto y molibdenos soportados en los óxidos mixtos de calcio y aluminio fueron probados en las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno. Los resultados mostraron que la actividad catalítica en ambas reacciones no fueron mejoradas (16 % de conversión de HDS de tiofeno y 7 % de conversión HID de ciclohexeno) en relación a un catalizador de CoMo/alumina comercial (29 % de conversión de HDS de tiofeno y 26% de conversión HID ciclohexeno) pero el mejor catalizador sintetizado CoMo/0,40-HCM aumentó la selectividad HDS/HID a 2,30 en relación al catalizador comercial (1,11), lo cual puede ser interesante desde el punto de vista ambiental y automotor ya que puede eliminar el azufre contenido en los combustibles sin sacrificar el octanaje de la gasolina.

Palabras claves: óxidos mixtos de calcio y aluminio; hidrocalumita; ácido acético; sulfato de sodio; hidrodesulfuración; hidrogenación; selectividad

Abstract

Study of hydrotreating catalysts based on cobalt and molybdenum oxides supported on calcium and aluminum modified with acetic acid and sodium sulfate. A hydrocalumite of calcium and aluminum oxides was synthesized to be employed as hydrotreating catalyst supports. The hydrocalumite was divided in three portions, impregnated with solutions of acetic acid at different concentrations (0.33; 0.40 and 0.47 M) and sodium sulfate (1.08 M), and finally calcined at 500 °C for 5 h to form calcium and aluminum mixed oxides. These oxides were impregnated and calcined with an ammonium heptamolybdate (as 15 w/w % MoO₃) and cobalt nitrate (II) salts (in relation 3 Mo atoms by Co atom). The hydrocalumite and mixed oxides were characterized by X ray diffraction, BET surface area measurements and Fourier transformed infrared spectroscopy. Cobalt and molybdenum oxide catalysts supported in mixed calcium and aluminum oxides were tested in thiophene hydrodesulfurization and cyclohexene hydrogenation reactions. Results showed that catalytic activity for both reactions were not improved (16 % thiophene HDS conversion and 7 % cyclohexene HID conversion) in comparison to a CoMo/alumina commercial catalyst but the synthesized CoMo/0.40 HCM catalyst increased the HDS/HID selectivity to 2.30 in comparison to the commercial catalyst (1.11) which could be interesting from environmental and automotive perspective due to possibility to eliminate sulfur content in combustible without to sacrifice to the gasoline octane rating.

Keywords: mixed oxides of calcium and aluminum; hydrocalumite; acetic acid; sodium sulfate; hydrodesulfurization; hydrogenation; selectivity

Introducción

Las legislaciones actuales referidas a los efluentes gaseosos enviados al ambiente por la combustión de los combus-

tibles fósiles son cada vez más exigentes. Así, los óxidos de azufre y nitrógeno, y los aromáticos en el ambiente, son estrictamente controlados por leyes nacionales o internacionales¹.

Por otra parte, el procesamiento de crudos pesados va en continuo aumento, básicamente por el incremento en el consumo energético y la escasez de crudos livianos. Son estos crudos pesados los más problemáticos pues contienen la mayor cantidad de heteroelementos (S, N, metales, entre otros) y los más refractarios de procesar².

A fin de hacer frente a estos crudos pesados, el hidrotreamiento se posiciona como el primer proceso capaz de remover, en una gran extensión, estos contaminantes. El componente principal en el proceso de hidrotreamiento es el catalizador heterogéneo utilizado; éste se compone de óxidos de molibdeno y cobalto, o níquel, sobre un soporte activo como γ -alúmina. Este catalizador ha sido utilizado por varias décadas, pero la exigencia de los nuevos crudos a procesar ha obligado a buscar nuevos metales activos, o soportes, que conlleve a una mayor eficiencia de los mismos³.

Varios han sido los soportes utilizados para tal fin, tales como: carbón^{4,5}, sílice micro y mesoporosa⁵, arcillas⁵, hidroxiapatitas⁶, hidrotalcitas⁷ e inclusive hidrocalumitas⁸ entre otros.

Las hidrocalumitas (HCs) son estructuras conformadas por láminas tipo brucita cargadas positivamente alternadas con aniones, y moléculas de agua. Las HCs consisten de hidróxidos de calcio y aluminio unidos por sus esquinas formando capas bidimensionales⁹. Éstas han sido utilizadas por nuestro grupo en reacciones de hidrotreamiento, pero las conversiones obtenidas han sido relativamente bajas comparadas con las conversiones obtenidas por un catalizador comercial. La baja actividad de estos soportes está fundamentada en su alta basicidad y formación de molibdato de calcio el cual es poco activo en reacciones de hidrotreamiento⁸.

En ese sentido, una vía para aminorar la problemática de este soporte, es modificar la superficie con ácido acético/sulfato de sodio con la finalidad de disminuir la basicidad de los óxidos mixtos de calcio y aluminio provenientes de la HC, y formar sulfato de calcio, permitiendo que el sulfuro de molibdeno (II) pueda ser activo en la reacción de hidrotreamiento.

Sección experimental

Síntesis de la hidrocalumita

La HC fue sintetizada por el método de coprecipitación previamente reportado por López-Salinas *et al.*¹⁰ y modificado por Linares *et al.*⁸ Una solución de calcio y aluminio fue preparada disolviendo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (31,72 milimoles) y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (63,11 milimoles) en 100 mL de agua destilada. Esta solución fue añadida lentamente en 25 mL de una solución de NaOH (625 milimoles) bajo agitación constante en una atmósfera de gas inerte (N_2 gaseoso). La

mezcla resultante fue colocada bajo reflujo usando un baño de glicerina a 80 °C por 12 h bajo agitación constante y atmósfera de N_2 gaseoso a un pH controlado de aproximadamente 11. Luego, el gel blanco obtenido fue lavado tres veces con 25 mL de agua destilada y secado a 100 °C por 18 h.

Impregnación de la HC calcinada

La HC fue dividida en tres porciones. Estas porciones fueron impregnadas por el método de humedad incipiente con ácido acético 0,33; 0,40 y 0,47 M, respectivamente y sulfato de sodio (1,08 M). La técnica de humedad incipiente consiste en cubrir, hasta humedecer completamente el sólido, con la solución de interés (ácido acético o sulfato de sodio). Después de la impregnación, las muestras fueron calcinadas a 500 °C por 5 h a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las concentraciones de ácido acético seleccionadas fueron establecidas de acuerdo a la concentración de sitios básicos determinada para una muestra de una HC calcinada a 500 °C (391 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$) reportado por López-Salina *et al.*¹⁰ Las concentraciones 0,33 y 0,47 M de ácido acético están por encima y por debajo de la capacidad de neutralización de la HC calcinada. La concentración de sulfato de sodio elegido está relacionada con la capacidad de formación de sulfato de calcio proveniente del calcio de la HC sintetizada.

Después de la impregnación con ácido acético y sulfato de sodio, y su posterior calcinación, las muestras fueron impregnadas con una solución de heptamolibdato de amonio 0,067 M (15 % p/p de MoO_3 como fase activa) y con una solución de nitrato de cobalto (II) 0,16 M como promotor, en relación atómica de 3Mo:Co. En un experimento típico de impregnación, se toma un gramo de sólido y se impregna con 1,6 mL de la solución de hepta-molibdato de amonio o de nitrato de cobalto (II) respectivamente. Después de la impregnación, los sólidos fueron calcinados hasta 500 °C por 4 h a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Los precursores catalíticos fueron denominados como CoMo/X-HCM, donde X representa la concentración de ácido acético usado y HCM es la hidrocalumita calcinada (óxidos mixtos de aluminio y calcio) modificada con ácido acético y sulfato de sodio, X representa la concentración de ácido acético usada.

Caracterización de los sólidos

Los sólidos, antes y después de su impregnación y calcinación, fueron caracterizados por los métodos de difracción de rayos X (DRX) de polvo, infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y medidas de área específica BET. Los difractogramas de DRX fueron realizados en un equipo Phillips PW3710 $\text{CuK}(\alpha)$: 1,542. La identificación de las diferentes fases fue hecha tomando en cuenta las fichas de difracción de rayos X ICDD (The International Centre for

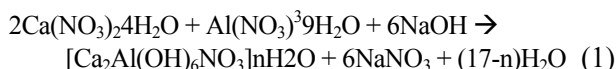
Difraction Data). Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se realizaron con el fin de identificar los grupos funcionales presente en las HCs y catalizadores sintetizados. Éstos fueron obtenidos en un equipo Shimadzu 8400s FT-IR. Para ello, se formaron pastillas con los sólidos de interés y KBr como agente aglutinante. Los espectros fueron tomados entre 4000-400 cm^{-1} . Las medidas de área específica BET fueron hechas en un equipo Micromeritics ASAP 2010 usando N_2 gaseoso como molécula adsorbente a una temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en una relación v/v He/N_2 de 90/10. De 50 a 100 mg de las muestras fueron colocados en porta-muestras de vidrio, y calentados en condición de bajo vacío a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Después del calentamiento, las muestras fueron nuevamente pesadas para determinar su verdadera masa.

Actividad catalítica

Los catalizadores CoMo/X-HCM fueron probados individualmente en la reacción de hidrosulfuración (HDS) de tiofeno y el que produjo mejores resultados fue ensayado en la reacción de hidrogenación (HID) de ciclohexeno. Un catalizador comercial CoMo/ γ - Al_2O_3 (HR-306, $195\text{ m}^2/\text{g}$) fue utilizado como referencia. Las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio de flujo continuo a presión atmosférica. Todos los catalizadores fueron previamente presulfurados antes de las pruebas catalíticas usando una solución de CS_2 /heptano (10 % (v/v), 10 mL/h) bajo una corriente de H_2 (100 mL/min) y mantenida a esas condiciones a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ usando una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La reacción tomó lugar sobre 200 mg de las muestras usando una alimentación líquida ($2,7 \times 10^{-4}\text{ cm}^3/\text{s}$) compuesta de un 6 % v/v de tiofeno (o ciclohexeno) en n-heptano mezclado con una corriente de H_2 ($0,25\text{ cm}^3/\text{s}$) a $350\text{ }^\circ\text{C}$. La línea de reacción fue cubierta con una manta de calentamiento ($150\text{ }^\circ\text{C}$) para evitar la condensación de los reactivos y de los productos. Los productos de reacción y reactivos fueron analizados usando un cromatógrafo Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con un detector de ionización a la llama y columna capilar (25 m, $0,25\text{ }\mu\text{m}$ diámetro interno, CP-Sil 5 CB).

Resultados y discusión

La siguiente fórmula describe la síntesis de la hidrocalumita (HC) reseñada por López *et al.*¹⁰; “n” representa las moléculas de agua contenidas en la hidrocalumita:



La figura 1 muestra el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de la hidrocalumita sintetizada. Las bandas entre $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a los grupos OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provenientes de la hidrocalumita,

mientras que una banda amplia entre $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ podría ser asociada a los grupos OH y/o a moléculas de agua ubicadas en la región interlaminar de la HC.

Las bandas en 788 , 559 y 532 cm^{-1} podrían ser atribuidas a enlaces metal(Al o Ca)-OH. Una banda doble cercana a 2350 cm^{-1} corresponde al CO_2 atmosférico absorbido en el KBr durante la formación de la pastilla^{11,12}.

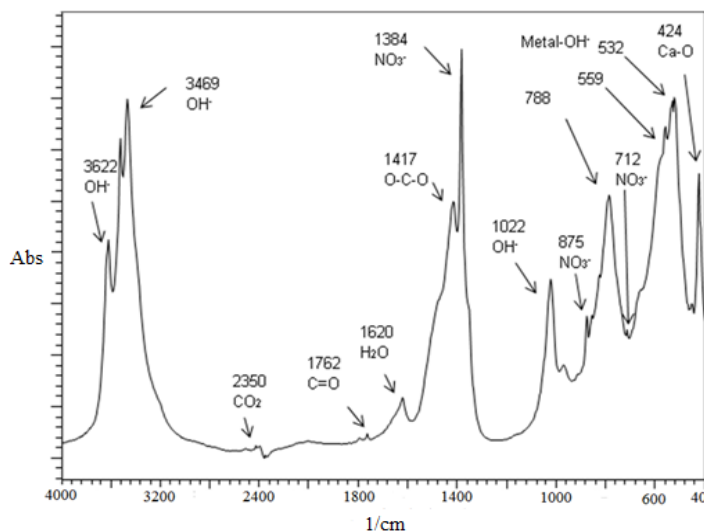


Fig. 1: Espectro FT-IR de la hidrocalumita sintetizada.

Las bandas vibracionales ν_1 en $\sim 1384\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 \sim 875\text{ cm}^{-1}$ y ν_3 en $\sim 712\text{ cm}^{-1}$ están asociadas a los iones NO_3^- ocluidos como contra-ion. Aquellas bandas en 1417 y 1762 cm^{-1} corresponden a las vibraciones O-C-O del ión CO_3^{2-} ocluido durante la síntesis de la hidrocalumita. Estos iones carbonatos están ubicados en la región interlaminar del material.

La banda a 1022 cm^{-1} corresponde a los grupos OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la banda en 424 cm^{-1} han sido asignadas a los enlaces Ca-O ¹³.

Por otra parte, la figura 2 muestra los espectros FT-IR de la HC calcinada y modificada con CH_3COOH y Na_2SO_4 , y posteriormente impregnadas con las soluciones de cobalto y molibdeno.

En este caso, se observa un espectro similar entre los catalizadores catalíticos sintetizados independientemente de la concentración de la solución de CH_3COOH y sulfato de sodio empleada. Se observaron bandas de absorción semejantes a las observadas en la HC sintetizada en 3461 , 2366 , 1641 , 1479 , 1384 y 432 cm^{-1} . Adicionalmente se observan cuatro nuevas bandas a 1120 , 811 , 638 y 615 cm^{-1} .

De igual forma, por su semejanza con la de la HC, la banda a 3461 cm^{-1} está asociada, como ya se mencionó anteriormente, a los grupos OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en este tipo de estructura. La banda a 2366 cm^{-1} es producto de CO_2 absorbido durante la preparación de las pastilla de KBr. La banda a 1641 cm^{-1} puede ser atribuida a las vibraciones de

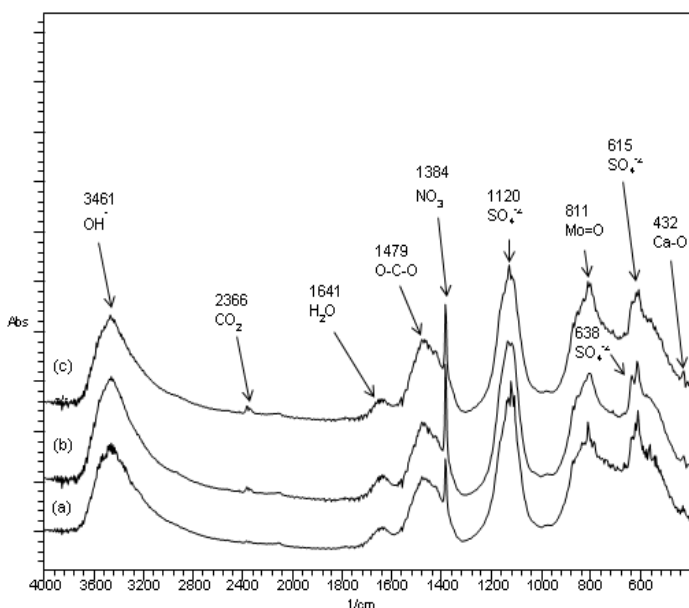


Fig. 2: Espectro FT-IR de los catalizadores CoMo/0,47-HCM (a); CoMo/0,40HCM (b) y CoMo/0,33-HCM (c).

deformación del agua. La banda a 1479 cm^{-1} se adjudica al enlace O-C-O del CaCO₃ presente y la banda a 811 cm^{-1} se atribuye a la tensión del enlace Mo=O.

Adicionalmente se encuentran bandas a 1384 cm^{-1} y 432 cm^{-1} , las cuales podrían deberse a grupos NO₃⁻ residuales resultantes de los reactivos empleados en la síntesis y al enlace Ca-O, respectivamente¹⁴.

Por otra parte, los iones SO₄²⁻ generan bandas¹⁵ a 1120 , 638 y 615 cm^{-1} . Estas bandas pueden observarse en los tres espectros de los sólidos donde el Na₂SO₄ fue utilizado durante la impregnación de los mismos.

La figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X de la HC sintetizada. Como se puede observar, se encontraron dos fases: la fase principal corresponde a la HC (ICDD: 42-0558), y una fase colateral identificada como CaCO₃ (ICCD: 75-1733); esta última fase, se formó durante la síntesis de la HC por el medio básico usado. El CO₂ atmosférico reacciona con la solución básica de hidróxido de sodio usada como medio básico logrando la precipitación de carbonato de calcio en la superficie de la hidrocalumita formada.

La presencia del anión carbonato también fue establecida a partir de los espectros de FT-IR (Fig. 1).

Las fases identificadas fueron: CaCO₃ (ICDD: 85-1108), CaMoO₄ (ICDD: 85-1267), MoO₃ (ICDD: 84-1360), Na₂SO₄ (ICDD: 86-0801) y CaSO₄ (ICDD: 03-0308). Las fases de CaCO₃ y MoO₃ fueron confirmadas por FT-IR. El CaSO₄ es producto de la reacción entre el Na₂SO₄ y el calcio presente en la estructura de la hidroxiapatita. Adicionalmente, no se observó presencia de fases de óxidos de cobalto (II). Por otra parte, la formación del CaMoO₄ no pudo ser evitada.

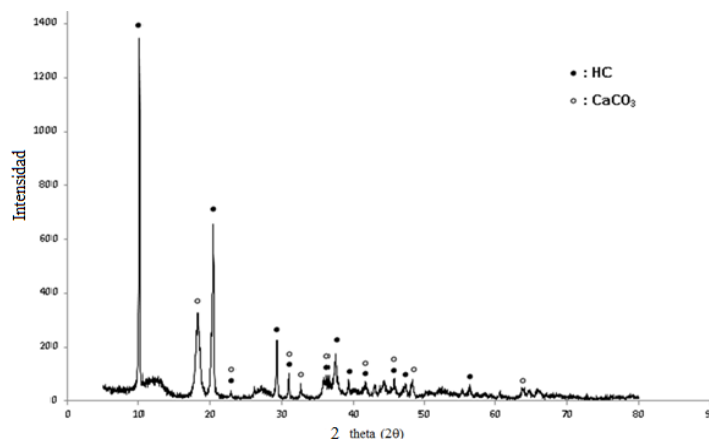


Fig. 3: Difractograma de rayos X de la hidrocalumita sintetizada.

En la figura 4 se aprecian los difractogramas de rayos X de los catalizadores CoMo/X-HCM.

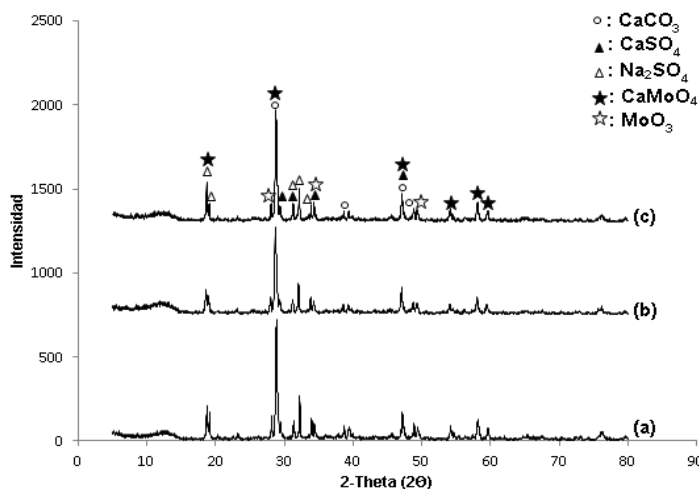


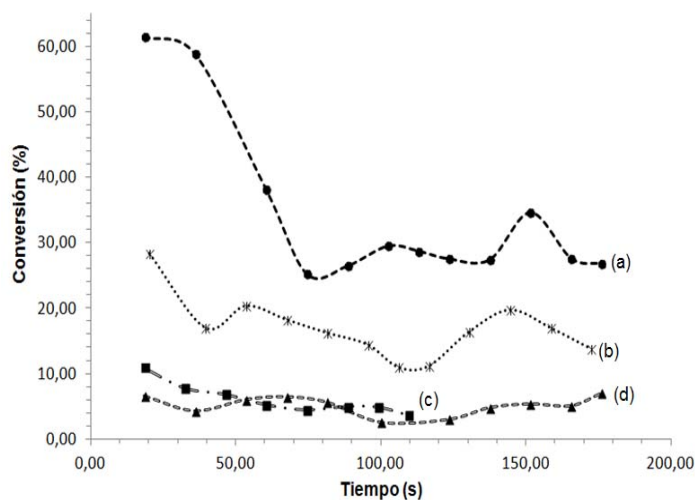
Fig. 4: Difractograma de rayos X de los catalizadores: CoMo/0,47-HCM (a); CoMo/0,40HCM (b) y CoMo/0,33-HCM (c).

Finalmente, los catalizadores fueron caracterizados mediante medidas de área específica BET (tabla 1).

Los resultados mostraron que las muestras impregnadas con ácido acético y sulfato de sodio presentaron valores inferiores de área específica con respecto a la HC sintetizada, haciéndose mayor la disminución de ésta a medida que aumentó la concentración del; este colapso es producto de la destrucción parcial de la estructura y la obstrucción de los microporos producto de la impregnación con los metales y el sulfato de sodio¹⁶.

Tabla 1: Valores obtenidos a través del método BET para los catalizadores sintetizados CoMo/X-HCM.

Catalizadores	Área específica (m ² /g)
CoMo/0,47-HCM	22
CoMo/0,40-HCM	25
CoMo/0,33-HCM	30



Temperatura de reacción: $350,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$
Presión del sistema: ambiente

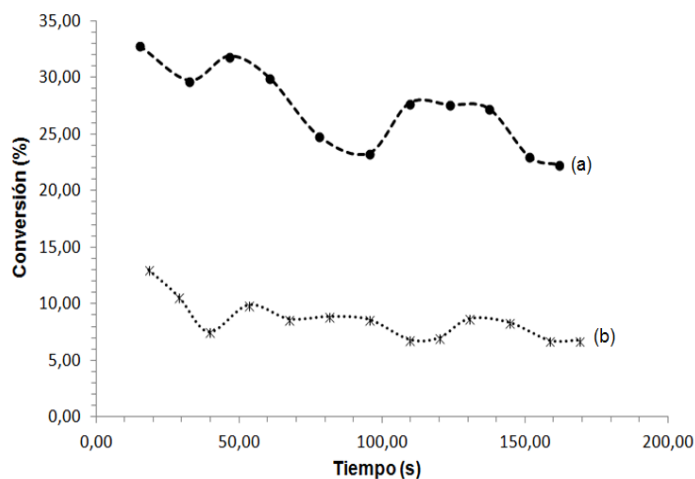
Fig. 5: Comportamiento catalítico obtenido en la HDS de tiofeno empleando los catalizadores: CoMo/ γ -alumina (a); CoMo/0,40-HCM (b); CoMo/0,47-HCM (c) y CoMo/0,33-HCM (d).

En la figura 5 se observa el comportamiento catalítico en la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo para los catalizadores CoMo/X-HCM. Los tres catalizadores presentaron conversiones, en estado estacionario, significativamente menores: CoMo/0,40-HCM (16 %), CoMo/0,47-HCM (4 %) y CoMo/0,33-HCM (6 %) con respecto al catalizador comercial (30 %). Sin embargo, el catalizador CoMo/0,40 HCM presentó una mayor conversión que los catalizadores CoMo/0,47-HCM y CoMo/0,33-HCM, teniendo estos dos últimos catalizadores valores bastante similares. Es posible que el catalizador CoMo/0,40-HCM presente un balance adecuado entre área específica y su nivel de acidez, proporcionando así la mejor conversión durante la reacción de HDS.

Adicionalmente, los catalizadores basados en HC y modificados con ácido acético y sulfato de sodio, resultaron más estables en función del tiempo que el catalizador comercial, lo cual podría estar relacionado con su menor actividad lo cual podría generar menos coque en la superficie de estos sólidos. Por otra parte, el mejor catalizador modificado (CoMo/0,40-HCM) fue también ensayado en la reacción de hidrogenación (HID) de ciclohexeno, al igual que el catalizador comercial (figura 6).

De manera semejante a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, el catalizador comercial resultó más activo (24% de conversión) en relación al catalizador CoMo/0,40-HCM (8% de conversión). En todo caso, la desactivación de estos catalizadores fue menos pronunciada que en el caso de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

La mayor área específica superficial del catalizador comercial, así como quizás su mayor acidez favorece tanto a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno como a la reacción de hidrogenación de ciclohexeno.



Temperatura de reacción: $350,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$
Presión del sistema: ambiente

Fig. 6: Comportamiento catalítico obtenido en la reacción de HID de ciclohexeno empleando los catalizadores: CoMo/ γ -alumina (a) y CoMo/0,40-HCM (b).

Sin embargo, las conversiones de hidrogenación de ciclohexeno fueron inferiores (24 % y 8 % para el catalizador comercial y CoMo/0,40-HCM, respectivamente) con respecto a las conversiones obtenidas de HDS de tiofeno (30 % y 16% para el catalizador comercial y CoMo/0,40-HCM respectivamente), lo cual sugiere que es más factible la hidrogenólisis C-S (eliminación de azufre) del tiofeno que la hidrogenación del ciclohexeno.

El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. De acuerdo con Mey *et al.*¹⁷, la selectividad de la HDS puede aumentar con catalizadores de CoMo soportados en óxidos básicos Mg-Al proveniente de hidrotalcitas calcinadas, debido a que el cambio en el tamaño de los cristales de MoS₂ conlleva a una disminución en el número de bordes del MoS₂, lo cual genera una disminución en la actividad de la HID. Esto coincide con los resultados obtenidos durante este estudio, en donde se observa que las conversiones obtenidas en las reacciones de HDS son considerablemente superiores a las obtenidas en las reacciones de HID.

Adicionalmente Mey *et al.*¹⁷ explican que los soportes básicos pueden inhibir el proceso de hidrogenación, lo cual en parte, puede ser consecuencia de una modificación de las propiedades electrónicas de la fase de sulfuro, además sugieren que puede limitar la formación de coque y por lo tanto la desactivación del catalizador. Para este estudio, aún cuando los catalizadores fueron modificados con ácidos, podría decirse que los soportes siguen siendo algo básicos debido a los mejores resultados obtenidos para las reacciones de HDS en relación a la HID, lo cual concuerda con lo expuesto por Mey *et al.*¹⁷.

Los catalizadores y los procesos correspondientes deben ser capaces selectivos a la reacciones de HID o la HDS, o una

proporción bien definida de cada una que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga. La selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad.

En la tabla 2 se observan las conversiones de las moléculas de tiofeno y ciclohexeno en estado estacionario, adicionalmente también se encuentra reportada la selectividad HDS/HID. Como ya se mencionó anteriormente, los catalizadores fueron más activos para la reacción de HDS que para la reacción de HID, sin embargo, de acuerdo con los resultados de selectividad, el catalizador comercial presenta un comportamiento similar tanto para la reacción de HDS de tiofeno como para la hidrogenación de ciclohexeno.

Tabla 2: Conversión y selectividad (HDS/HID) de los catalizadores para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

Catalizador	Conversión (%)		Selectividad HDS/HID
	(HDS)	(HID)	
	Tiofeno	Ciclohexeno	
CoMo/ α -alúmina	29	26	1,11
CoMo/0,40-HCM	16	7	2,30

La selectividad HDS/HID para el catalizador CoMo/0,40-HCM fue mayor (HDS/HID = 2,30) que para el catalizador comercial (HDS/HID= 1,11), lo cual podría indicar que estos catalizadores, y como se explicó anteriormente, resultan más básicos favoreciendo la HDS en relación a la HID. Estos resultados lucen muy interesantes pues industrialmente es preferida la hidrodesulfuración a la hidrogenación, ya que esta última tiende a disminuir el octanaje de los combustibles¹⁷⁻¹⁹.

Conclusiones

Se logró la síntesis de una hidrocalumita de aluminio y calcio. La impregnación de la hidrotalcita calcinada con ácido acético en diferentes concentraciones (0,33; 0,40 y 0,47 M) y sulfato de sodio 1,08 M, permitió la formación de algunas especies como el sulfato de calcio. Luego, la impregnación de estos óxidos mixtos de calcio y aluminio con heptamolibdato de amonio (15 % p/p como MoO₃) y nitrato de cobalto (II) (en relación de 3 átomos de Mo por átomo de Co) señalaron la formación de molibdato de calcio. Los resultados de actividad catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno (16 %) e hidrogenación de ciclohexeno (7 %) usando estos catalizadores modificados no mejoró la actividad catalítica en relación a un catalizador CoMo/alumina comercial (29 % HDS de tiofeno y 26 % HID ciclohexeno) pero aumentó la selectividad hacia la reacción de hidrodesulfuración en relación a la hidrogenación (2,30 para CoMo/0,40-HCM y 1,11 CoMo/ α -alúmina) lo cual puede ser interesante desde el punto de vista ambiental y automotor ya que puede eliminar

el azufre contenido en los combustibles sin sacrificar el octanaje de la gasolina.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Fonacit (PAE-FONACIT N° 2011-000797) por el apoyo financiero para llevar a cabo este trabajo.

Referencias

1. B Pawelec, R Navarro, J Campos Martin, JL Fierro, Retracted article: towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. **Catal. Sci. Tech.**, **1**, 23-42 (2011).
2. M Rana, V Sámano, J Ancheyta, JAI Díaz. A review of recent advances in process technologies for upgrading of heavy oils and residua. **Fuel**, **86**, 1216-1231 (2007)
3. H Lee. Hydrotreating process and catalyst. **Pat: U3617528 A** (1971)
4. Y Shu, T Oyama. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon supports transition metal phosphides. **Carbon**, **43**, 1517-1532 (2005).
5. M Breysse, P Afanasiev, C Geantet, M Vrinat. Overview of support effects in hydrotreating catalysts, **Catal. Today**, **86**, 5-16 (2003).
6. B García, G González, F Ocanto, C.F. Linares. CoMo/Zn-hydroxyapatites as catalysts for the hydrodesulfurization reaction of thiophene. **Indian J. Chem. Tech.**, **19**, 403-408 (2012).
7. CF Linares, M Vázquez, R Castillo, P Bretto, R Solano, A Rincón. Application of CoMo/calcined quaternary hydrotalcites for hydrotreating reactions. **Fuel Proces. Tech.**, **132**, 105-110 (2015).
8. CF Linares, P Bretto, R Álvarez, F Ocanto, C Corao, P Betancourt, J Brito. Evaluation of calcined hydrocalumite-type materials as supports of CoMo and NiMo for thiophene hydrodesulfurization reaction. **Mater. Res**, **17**, 823-828 (2014).
9. M Campos-Molina, J Santamaría-González, J Mérida-Robles, R Moreno-Tost, M Albuquerque, S Bruque-Gámez, E Rodríguez-Castellón, A Jiménez-López, P Maireles-Torres. Base catalysts derivated from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil. **Energy Fuels**, **24**, 979-984 (2010).
10. E López-Salinas, ME Llanos, MA Cortés, I Schifter. Characterization of synthetic hydrocalumite-type [Ca₂Al(OH)₆]NO₃.mH₂O: effect of the calcination temperature. **J. Porous Mater.**, **2**, 291-297 (1995).
11. KH Kow, TT Lim, Z Dong. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water Research**, **42**, 1343-1368 (2008).
12. S Palmer, R Frost, T Nguyen. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquor: anion binding in layered double hydroxides. **Coord. Chem. Rev.**, **253**, 250-267 (2009).
13. M Domínguez, ME Pérez-Bernal, RJ Ruano-Casero, C Barriga, R Ferreira, LD Carlos, J Rocha. Multiwavelength luminescence in lanthanide-doped hydrocalumite and mayenite. **Chem. Mater.**, **23**, 1993-2004 (2011).

14. D Pattanayak, R Dash, R Prasad, B Rao, T Mohan. Synthesis and sintered properties evaluation of calcium phosphate ceramics. **Mater. Sci. Engineering C**, **27**, 684-690 (2007).
15. J Rodríguez, C Villaquirána, J Cobob. Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alúmina. **Mater. Res.**, **4**, 255-264 (2001).
16. C Turbay. Estudio de catalizadores bimetalicos de CoMo modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puro de óxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrodesulfuración. Tesis de pregrado, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela (2009).
17. D Mey, S Brunet, C Canaf, F Maugé, C Bouchy, F Diehl. HDS of a model FCC gasoline over a sulfide CoMo/Al₂O₃ catalyst: effect of the addition of potassium. **J. Catal.**, **227**, 436-447 (2004).
18. S Brunet, D Mey, G Pérot, C Bouchy, F Diehl F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. **Appl. Catal. A**, **278**, 143-172 (2005).
19. DJ Pérez-Martínez, EM Gaigneaux, S Giraldo. Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicate as support of CoMo catalysts. **Appl. Catal. A**, **421-422**, 48-57 (2012).