



EVALUACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS USADOS EN REFINERÍA DE PETRÓLEO Y SU POTENCIAL REGENERACIÓN
EVALUATION OF SOLID CATALYSTS USED IN PETROLEUM REFINERY AND ITS REGENERATION POTENTIAL

J.I. Villa-Quezada^{1*}, L. García¹, C.M. López¹, S.A. Mora-Quezada¹, A. García²

¹Departamento de Química y Ciencias Exactas, Universidad Técnica Particular de Loja, Loja AP 1101608, Ecuador.

²Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1020-A, República Bolivariana de Venezuela.

Recibido 10 de febrero de 2018; Aceptado 21 de marzo de 2018

Resumen

En este trabajo, se caracterizaron y evaluaron catalizadores sólidos conteniendo metales usados en refinería de petróleo y su potencial regeneración. Los catalizadores estudiados consisten de metales soportados sobre γ -Al₂O₃: Pt/Al₂O₃ y Pd-Rh/Al₂O₃. En la caracterización fisicoquímica fue determinada el área superficial BET, Análisis térmico ATG-DSC, FRX y dispersión metálica. La actividad catalítica de los sólidos fue determinada en una planta a escala laboratorio, la cual funciona con flujo continuo, con un reactor tubular de lecho fijo usando como reacción modelo la hidrogenación de tolueno a VEHP= 2 h⁻¹, T= 498 K, relación molar 8:1 de H₂-tolueno, presión de hidrógeno = 724 kPa. El análisis de los productos se realizó con GC-MS, determinando metilciclohexano como único producto. El catalizador estándar 0.5% Pt/Al₂O₃ fue evaluado en esta reacción y luego coquificado, logrando 97% de conversión antes y después de la regeneración. Los catalizadores industriales desactivados fueron regenerados aplicando varias metodologías, caracterizados por las técnicas mencionadas y evaluados catalíticamente en la reacción modelo. El contenido de azufre del catalizador Pd-Rh/Al₂O₃ se redujo desde 7420 ppm hasta 370 ppm, de este modo 95% de azufre fue removido, sin embargo, con este catalizador se obtuvo menos de 1% de conversión.

Palabras clave: envenenamiento, ATG-DSC, VEHP, regeneración de catalizador, reactor tubular de lecho fijo, hidrogenación de tolueno.

Abstract

In this work, solid catalysts containing metals used in petroleum refinery and their potential regeneration were characterized and evaluated. The catalysts studied consist of metals supported on γ -Al₂O₃: Pt/Al₂O₃ and Pd-Rh/Al₂O₃. In the physicochemical characterization was determined the BET surface area, Thermal analysis TGA-DSC, XRF and metallic dispersion. The catalytic activity of the solids was determined in a laboratory-scale plant for evaluation of catalysts, with a fixed-bed tubular reactor using as model reaction the hydrogenation of toluene at WHSV= 2 h⁻¹, T= 498 K, 8:1 molar ratio of H₂-toluene, hydrogen pressure = 724 kPa. The products analysis was carried out in a GC-MS, with methyl cyclohexane as an only product. The standard catalyst (Cat-REF) 0.5% Pt / Al₂O₃, was evaluated in this reaction and then coked, achieving 97% conversion before and after regeneration. Several methodologies were carried out to regenerate the deactivated industrial catalysts containing sulphur. These catalysts were characterized by the mentioned techniques and catalytically evaluated in the model reaction. The results show that the sulfur content of Pd-Rh/Al₂O₃ catalyst was reduced from 7420 ppm to 370 ppm, thus 95% of sulfur was removed, and however this catalyst exhibits a toluene conversion of less than 1%.

Keywords: poisoning, TGA-DSC, WHSV, catalyst regeneration, fixed-bed tubular reactor, toluene hydrogenation.

1 Introducción

El funcionamiento de una refinería de petróleo es muy complejo y utiliza en sus procesos grandes cantidades de catalizadores (Torres y col., 2002; Gary y col., 2007; Cruz-Ortiz y col., 2017). Aunque

la desactivación es inevitable para varios procesos (Bartholomew, 2001; Moulijn y col., 2001), si no hay un adecuado funcionamiento el catalizador de reformación se envenena a las pocas horas. El costo para reemplazar el catalizador y realizar paradas de plantas en el proceso industrial representa millones de dólares por año (Argyle y col., 2015).

Un catalizador con buena estabilidad cambiará

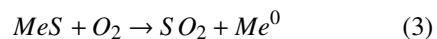
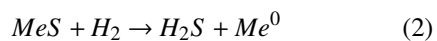
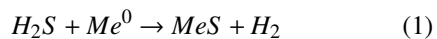
* Autor para la correspondencia. E-mail: jivilla37@gmail.com ,
 Tel. +593-980020265
 doi: 10.24275/uam/fiz/dcbi/revmexingquim/2018v17n3/Villa
 issn-e: 2395-8472

muy lentamente a lo largo del tiempo bajo condiciones de uso y regeneración, con el siguiente orden de prioridad en cuanto a las propiedades del catalizador: selectividad > estabilidad > actividad (Hagen, 2015; Önsan y col., 2016). Una serie de factores contribuyen para desactivar un catalizador: los sitios activos pueden envenenarse por la adsorción de impurezas en la corriente de alimentación, el ensuciamiento de la superficie y el bloqueo de los poros por los residuos carbonosos formados como resultado del rompimiento o craqueo de algunos hidrocarburos. Los catalizadores pueden perder superficie por un proceso de sinterización, la pérdida real de especies catalíticas puede contribuir también a la disminución de la actividad de un catalizador si se producen transformaciones químicas del catalizador durante la reacción o envenenamiento con azufre (Thomas y col., 2015).

En un proceso catalítico industrial, si el rendimiento de un catalizador cae por debajo del nivel mínimo requerido y si el costo del nuevo catalizador es menor al costo de regenerarlo se lo desecha, cargando así un catalizador fresco (Parkash, 2003; Satyanarayana y col., 2016). Cuando la actividad declina a niveles críticos se elige entre cuatro alternativas: (1) restablecer la actividad del catalizador, (2) utilizarlo para otra aplicación, (3) recuperar y reciclar los componentes catalíticos importantes y costosos, o (4) descartar el catalizador. La primera alternativa (regeneración y reutilización) es casi siempre preferida; la eliminación del catalizador suele ser el último recurso, especialmente teniendo en cuenta las consideraciones ambientales (Argyle y col., 2015).

Para mantener la actividad de un catalizador, se deben conocer y diagnosticar las causas que generan la desactivación y cómo minimizar dicha desactivación (El-Gendy y col., 2015; Joshi y col., 2016).

El envenenamiento por azufre puede ser cualitativamente examinado considerando la reacción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) con metales reducidos (Me^0) formándose sulfuro metálico Ec. (1), así como también la reducción Ec. (2) y combustión del catalizador envenenado Ec. (3):



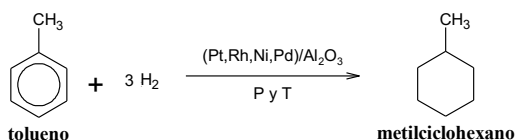
Bartholomew (2003) afirma que el envenenamiento por azufre en la hidrogenación de etileno sobre una superficie metálica puede causar cinco efectos

negativos: (i) un átomo de azufre fuertemente fisisorbido proyectado en tres dimensiones bloquea físicamente al menos 3 o 4 sitios de adsorción/reacción sobre la superficie metálica, (ii) el enlace químico del S es fuerte por lo que modifica electrónicamente a sus átomos metálicos vecinos y a los próximos de los vecinos, modificando así sus capacidades de adsorber y/o disociar moléculas reactivas (en este caso H_2 y moléculas de tolueno), aunque estos efectos no se extienden más allá de alrededor de 5 unidades atómicas, (iii) el azufre fuertemente fisisorbido puede provocar reestructuración de la superficie, causando cambios drásticos en las propiedades catalíticas, especialmente para las reacciones sensibles a la estructura superficial, (iv) el azufre adsorbido bloquea el acceso de los reactivos adsorbidos entre sí y (v) el azufre impide o retarda la difusión superficial de los reactivos adsorbidos. Es así que el envenenamiento con azufre es muy significativo, por ejemplo en catalizadores basados en Ni con concentraciones bajas de 15 ppm de H_2S hace decrecer la conversión a la mitad de su valor inicial dentro de 7 horas (Ashrafi y col., 2008).

Por otra parte, los catalizadores bimetálicos presentan mayor tolerancia al envenenamiento por azufre con respecto a los catalizadores monometálicos y estabilidad térmica, aunque los catalizadores basados en Pd son más susceptibles al azufre que el Pt (Maillet y col., 2001; Liu y col., 2015; Suppino y col., 2016; Marafi y col., 2017; Wilburn y col., 2017).

La hidrogenación catalítica de aromáticos ha generado un interés creciente en los refinadores, porque permite incrementar el índice de cetanos y mejorar las características de combustión. Con la implementación de normas ambientales estrictas a nivel mundial, se ha dedicado mucha atención al desarrollo de catalizadores para la reducción del contenido de aromáticos en combustibles. Los catalizadores de metales nobles soportados, son bien conocidos por su capacidad para la hidrogenación de compuestos aromáticos a baja temperatura y presiones moderadas de hidrógeno. En este sentido, se han publicado un gran número de investigaciones sobre el desarrollo de catalizadores para la saturación aromática, empleando catalizadores monometálicos y bimetálicos (Fukijama y col., 2000; Corma y col., 1997; Pawelec y col., 2002; Castaño y col., 2008; Kishore y col., 2014). Así mismo, se han reportado investigaciones sobre modelos cinéticos desarrollados para el estudio de la hidrogenación de mono aromáticos sustituidos (Castaño y col., 2007; Bera y col., 2012).

La conversión de tolueno a metilciclohexano Ec. 4, puede ser usada como reacción modelo para determinar la actividad de hidrogenación en catalizadores que contienen un metal con propiedades hidro-deshidrogenantes. Es una reacción limpia que da origen a un solo producto de reacción, lo cual facilita el análisis de los productos. Esta reacción ha sido usada para evaluar catalizadores con Pt o Pd, bajo condiciones de reacción variables (De León y col., 2002; Roy y col., 2014).



(4)

En el presente trabajo se realizó el estudio de catalizadores que contienen Pt o Pd soportado sobre alúmina, determinando las principales propiedades fisicoquímicas de los sólidos y evaluando la actividad en la reacción de hidrogenación de tolueno. Se utilizó un catalizador de referencia de Pt/Al₂O₃ (CAT-REF), para poner a punto la unidad de prueba catalítica diseñada y construida en nuestro laboratorio. Bajo un protocolo de reacción establecido, se evaluaron catalizadores industriales usados en refinerías. Se estudiaron métodos de regeneración de catalizadores, determinando su efectividad mediante la recuperación de la actividad para la reacción empleada.

2 Metodología

2.1 Catalizadores estudiados

Se estudiaron cuatro catalizadores industriales. Tres catalizadores Pt/Al₂O₃, uno fresco (CAT-II), otro regenerado (CAT-IR) un tercero coquificado (CAT-IC), y un catalizador Pd-Rh/Al₂O₃, empleado en estabilización de gasolina, que contiene azufre (CAT-IS). La unidad de evaluación de los catalizadores, fue puesta en funcionamiento empleando un catalizador Pt/Al₂O₃ de referencia (CAT-REF), preparado impregnando γ -Al₂O₃ comercial con solución de cloruro de tetra-aminplatino (II), al 0.5%p de Pt, usando el método de impregnación por exceso de solución. Para los catalizadores industriales no se dispuso de una información completa sobre la naturaleza del sólido.

2.2 Técnicas de caracterización fisico-químicas

El análisis químico mediante Fluorescencia de Rayos X, FRX fue realizado en un equipo portátil Bruker modelo S1-TURBO^{SD}. Para examinar el efecto de la reducción y oxidación del catalizador CAT-IS se realizó un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, ATG-DSC, para lo cual se utilizó un analizador termogravimétrico SDT Q600 V8.3 empleando una mezcla 5% H₂-N₂ para la reducción y O₂ puro para la oxidación del catalizador, manteniendo un caudal de 100 ml/min. Para el análisis, una muestra de sólido es calentada desde temperatura ambiente hasta 150°C a 5 °C/min, mantenida isotérmicamente por 30 min, y de nuevo calentada hasta 900°C a 10°C/min manteniendo esta temperatura por 30 min. El software TA Instruments Universal Analysis 2000 fue utilizado para el análisis de los perfiles ATG-DSC.

Para el análisis de área específica, previamente los catalizadores fueron calcinados en corriente de aire a 600 °C para CAT-IS, y 450 °C el resto de los catalizadores. El área superficial específica expresada como m²/g fue determinada en el equipo Micromeritics Chemisorb 2720, aplicando la ecuación BET y el método de un solo punto. La adsorción de N₂ fue realizada a la temperatura del nitrógeno líquido, empleando una mezcla 30% N₂:70% He, y desorbiendo el N₂ adsorbido a temperatura ambiente. El equipo dispone de un software (ChemiSoft TPx V1.03) que permite obtener el valor de área superficial específica, mediante la integración de la cantidad de N₂ desorbido.

El porcentaje de Dispersión de la fase metálica, fue determinado en el equipo Micromeritics Chemisorb 2720, de acuerdo al siguiente procedimiento: (i) reducción del catalizador en corriente 10% H₂:90% Ar calentando a 10 °C/min hasta 500 °C y manteniendo esta temperatura por 1 h. (ii) luego de la reducción se hace pasar solo argón a 500 °C por 30 min, con el fin de desalojar el H₂ presente y dejar el metal reducido libre. (iii) Utilizando argón como gas de arrastre, se realizan inyecciones sucesivas de 1 ml de la mezcla 10% H₂ en Ar a temperatura ambiente, hasta lograr la saturación de la muestra, indicada por el área constante de la señal de salida. El software del equipo permite el cálculo del porcentaje de dispersión metálica.

El análisis cualitativo y cuantitativo del producto obtenido de la reacción de hidrogenación de tolueno fue realizado por técnica de cromatografía de gases GC-MS en un cromatógrafo de gases 6890N con

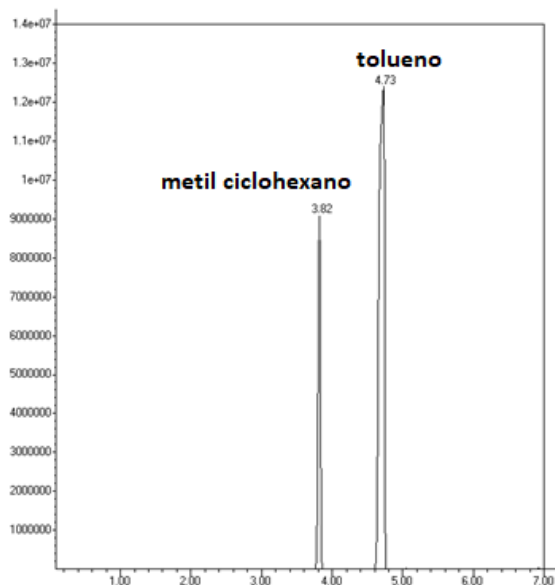


Fig. 1. Análisis cromatográfico del producto de la reacción de hidrogenación de tolueno. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N acoplado al detector de masas Agilent 5973, columna DB-5ms (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) con split ratio 300:1.

tecnología Agilent acoplado a un espectrómetro de masas 5973N y equipado con una columna capilar DB-5MS (30 m, 0.25 mm de diámetro interno, 0.25 μ m de espesor de película). Para la separación del tolueno y del metilciclohexano, inyectando 0.2 μ L de muestra, se utilizó el siguiente programa de temperatura: 6 min a 50°C, 5°C/min hasta 120°C, por 5 min. La temperatura del inyector y detector fue 250°C. Se utilizó He como gas de arrastre a una velocidad de flujo de 0.8cm³/min. El inyector fue operado en modo split, con una relación split de 1:300. Un cromatograma típico se muestra en la Fig. 1.

2.3 Evaluación catalítica

En la Fig. 2 se muestra un diagrama de la unidad de evaluación de catalizadores. Esta unidad tiene la infraestructura necesaria para oxidación/reducción de catalizadores metálicos soportados, evaluación de la actividad catalítica, regeneración del catalizador. La unidad funciona de manera continua, recolectando muestras de líquido a diferentes tiempos de uso del catalizador, para ser analizadas mediante cromatografía de gases.

El catalizador se ubica en la zona isotérmica del reactor tubular máximo 5 cm³. Previo a la reacción, el sólido es calcinado en corriente de aire por 3 h a

450 °C, purgando seguidamente el sistema con flujo de N₂ y finalmente, reducido pasando una corriente de H₂ a 724 kPa y 450 °C por 2 h.

La reacción de hidrogenación de tolueno se realizó bajo las siguientes condiciones de reacción: 225 °C, 724 kPa de H₂, relación molar 8:1 de H₂-tolueno; y $VEHP \frac{2g_{tolueno}}{g_{catalizador}} \times h$.

2.4 Desactivación del catalizador, CAT-REF

El catalizador de referencia es un catalizador fresco, preparado en el laboratorio, con 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ que fue empleado en la reacción de hidrogenación de tolueno. Los reactivos utilizados fueron tolueno 99% de pureza, e hidrógeno grado 5 (99.999%).

Para producir la desactivación acelerada del catalizador y estudiar el efecto de la regeneración, se realizó el siguiente procedimiento: al terminar la reacción se sustituyó el flujo de H₂ por N₂ a iguales condiciones de flujo, presión y temperatura, manteniendo el flujo de tolueno, prolongando el tiempo de uso del catalizador por 3 h adicionales. Estas condiciones originan la formación de coque, desactivando el catalizador (López y col., 2008).

2.5 Regeneración del catalizador

2.5.1 Catalizador de referencia, CAT-REF y catalizador coquificado CAT-IC

El método de regeneración usado para CAT-REF se estableció en base a reportes previos (Bilal y col., 2017; Spivey y col., 2017). El tratamiento se inicia con una mezcla aire + N₂ (100 cm³/min) que contiene 2% de O₂, a 724 kPa, calentando hasta 450 °C a la velocidad de 3 °C/min, manteniendo 4 h a la temperatura final. Después de este tiempo se cambia la mezcla de gas a aire puro, a iguales condiciones de flujo, presión y temperatura, por 2 h adicionales. CAT-REG fue la nomenclatura usada para el catalizador de referencia regenerado.

El catalizador coquificado, CAT-IC, fue sometido a un tratamiento de regeneración igual al usado con CAT-REF.

2.5.2 Catalizador Pd-Rh/Al₂O₃, CAT-IS

El análisis químico mediante FRX del catalizador Pd-Rh/Al₂O₃ reveló la presencia de azufre en proporción significativa (Tabla 1). Por esta razón se ensayaron cuatro métodos de regeneración de este catalizador.

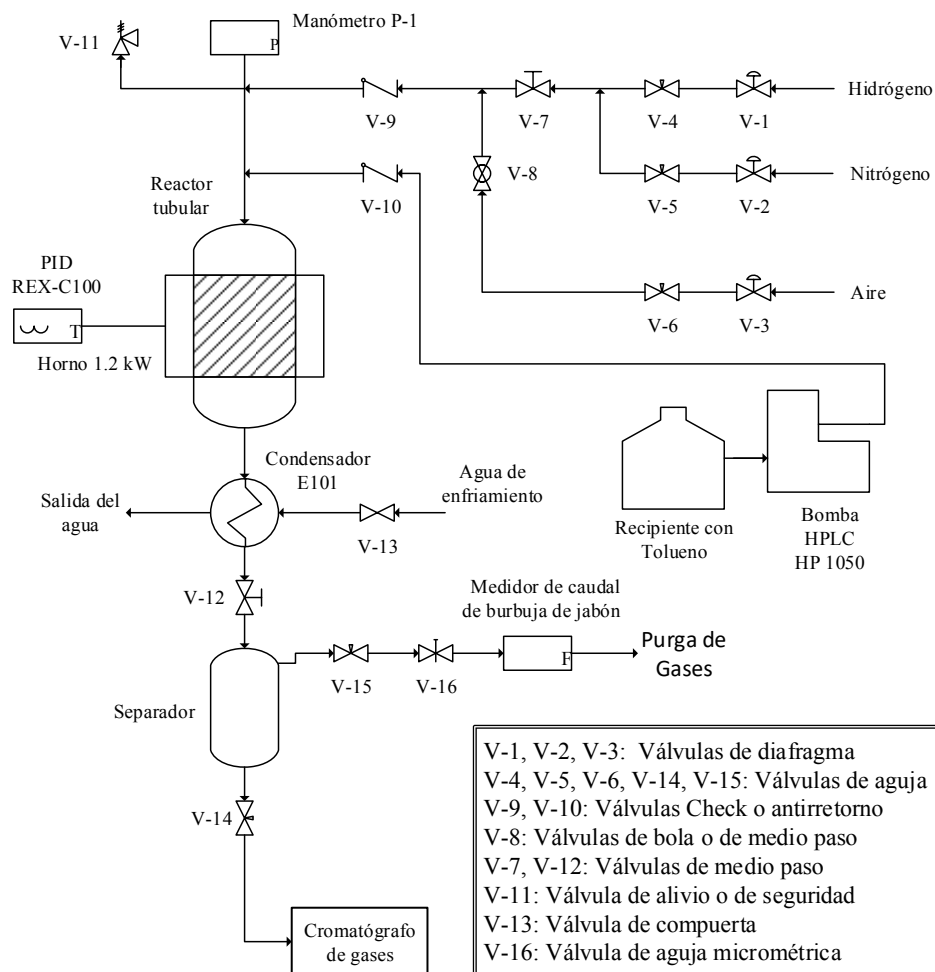


Fig. 2. Diagrama de la planta de evaluación de catalizadores a escala laboratorio.

Tabla 1. Principales propiedades de los catalizadores estudiados.

	Catalizador	Azufre en el sólido (ppm)	Metal activo (% peso)	S_{BET} (m^2/g)	Dispersión metálica (%)
Catalizadores originales	CAT-REF	0	Pt 0.5	131	89
	CAT-I1	0	Pt 0.1	137	26
	CAT-IS	7420	Pd 0.1 y Rh 0.03	n.d	n.d
	CAT-IR**	300	Pt 0.4	168	4
Catalizadores regenerados	CAT-REG*	0	Pt 0.5	182	89
	CAT-IC*	450	Pt 0.4	179	7
	CAT-IS1*	370	Pd 0.1 y Rh 0.03	96	3
	CAT-IS2*	860		n.d	n.d
	CAT-IS3*	2660		n.d	n.d
	CAT-IS4*	2150		n.d	n.d

n. d. = no determinado; * regenerado por el autor; ** regenerado por la empresa.

Método 1. 2 g de catalizador fueron tratados por 128 horas a 345 kPa, 1×10^{-6} m³ de H₂/s a 600°C. El sólido tratado fue denominado CAT-IS1.

Método 2. 2 g de catalizador fueron tratados por 122 horas a 345 kPa, 1×10^{-6} m³ de H₂/s a 500°C. El sólido tratado fue denominado CAT-IS2.

Método 3. 5 g de catalizador fueron lavados a reflujo con tolueno por 4 veces consecutivas. El catalizador lavado fue tratado por 264 horas a 345 kPa, 1×10^{-6} m³ de H₂/s y 400°C. El sólido tratado fue denominado CAT-IS3.

Método 4. 5 g de catalizador fueron lavados a reflujo con CS₂. El catalizador lavado fue tratado por 122 horas a 345 kPa, 60 cm³ de H₂/min y 400°C. El sólido tratado fue denominado CAT-IS4.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se muestra el contenido de azufre en ppm y el contenido del metal activo (% peso), conjuntamente con los valores de área específica B.E.T. y de la dispersión metálica (%), para los catalizadores originales y para los regenerados.

El contenido de platino del catalizador de referencia (CAT-REF) fue 0.5 % en peso, este es un valor típico en catalizadores de reformación. El catalizador industrial CAT-II tiene un menor contenido de Pt de 0.1 % en peso y es un catalizador fresco. Para el resto de los catalizadores industriales utilizados en las refinerías, se detectó azufre en el análisis por FRX, incluyendo el catalizador industrial regenerado CAT-IR, lo cual indica que el método de regeneración empleado en la empresa no logra remover totalmente el azufre del catalizador desactivado.

La concentración de azufre en el catalizador industrial Pd-Rh/Al₂O₃ (CAT-IS) fue 7000 ppm esta concentración es muy elevada ya que este catalizador es usado en estabilización de gasolinas, y debería procesar cargas previamente hidrotratadas, con un bajo contenido de azufre (< 10 ppm). Sin embargo, el azufre detectado en los catalizadores industriales, en principio debe provenir de las cargas procesadas, por lo que se puede pensar que dichas cargas no fueron hidrotratadas efectivamente. El alto contenido de azufre de CAT-IS impidió la determinación de

área específica y dispersión metálica en el sólido, por temor a dañar el detector del equipo de caracterización textural.

El catalizador Pd-Rh/Al₂O₃, CAT-IS, con alto contenido de azufre fue regenerado empleando cuatro métodos, que involucran tratamiento con H₂ entre 400-600 °C, y el lavado con tolueno o CS₂ con el fin de solubilizar posibles especies orgánicas que contengan azufre. El método 1 con el tratamiento bajo flujo de H₂ a una temperatura de 600 °C, resultó el más efectivo para la remoción de azufre, logrando reducir el contenido de azufre hasta 370 ppm para CAT-IS1. Este catalizador posee como fase activa 0.1 % en peso de Pd y 0.03 % en peso de Rh, probablemente como promotor.

El método 1 logra remover 95 % del azufre presente en CAT-IS, este porcentaje de remoción es elevado, por lo que su uso en catalizadores que tengan un menor contenido de azufre inicial puede llevar al catalizador a valores de concentración de azufre aceptables para su regeneración y empleo nuevamente en el proceso de estabilización de gasolinas.

Los valores de área específica BET de los catalizadores están entre 96 y 180 m²/g, lo cual corresponde a lo esperado de acuerdo al porcentaje en peso del tipo de metal sobre alúmina gamma (Alhumaidan y col., 2010; Gangwal, 2011; Roy y col., 2014; Schmal, 2016). El proceso de regeneración efectuado sobre el catalizador de referencia, ocasiona un cierto aumento en el área específica, probablemente en este proceso se remueven algunos componentes del catalizador original, que no son eliminados en el pre-tratamiento efectuado, para la determinación de área.

En cuanto a la dispersión metálica, el catalizador de referencia tiene una alta dispersión de Pt (89%), que no se modifica en el proceso de regeneración. El catalizador industrial CAT-II tiene 26% de dispersión. Los catalizadores industriales con azufre, CAT-IS1, CAT-IR y CAT-IC tienen una dispersión metálica menor de 10%, originada probablemente por las condiciones de reacción/regeneración del proceso donde fueron usados.

Los termogramas ATG-DSC del catalizador Pd-Rh/ γ -Al₂O₃ mostradas en las Figs. 3 y 4 muestran una pérdida de peso similar desde la temperatura ambiente hasta 600°C, temperatura a la que se operó el reactor para el catalizador CAT-IS. Los dos termogramas mencionados también indican que hasta 150°C sufren una pérdida de peso de 6.2 y 7.1% respectivamente debido a que se vaporizó toda el agua no enlazada del catalizador junto a pocos compuestos organosulfurados con puntos de

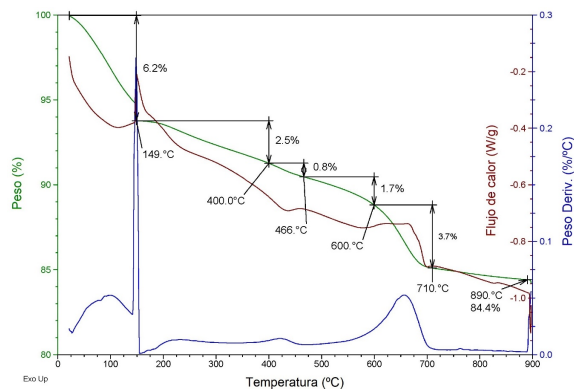


Fig. 3. ATG-DSC en atmósfera de mezcla 5% H₂-N₂ del catalizador Pd-Rh/Al₂O₃.

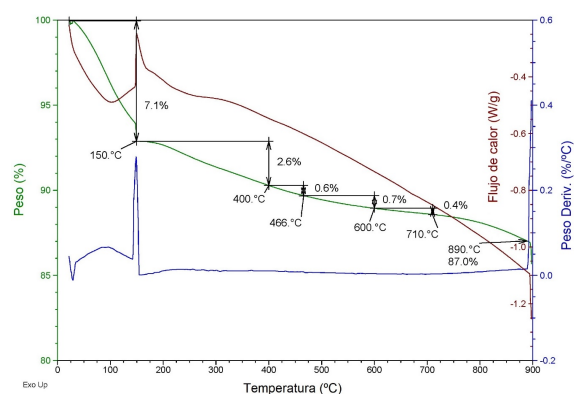


Fig. 4. ATG-DSC en atmósfera de O₂ puro del catalizador Pd-Rh/Al₂O₃.

ebullición inferior a 150°C (Gangwal, 2011). La Fig. 3 muestra una pérdida de peso de 11.2% cuando se redujo con una mezcla de 5% H₂-N₂, mientras que la Fig. 4 muestra un 11.0% cuando la atmósfera fue de O₂ puro, ambos ATG-DSC indican reacciones endotérmicas y pérdida de peso entre 150°C hasta llegar a los 600°C debido a las reacciones de hidrogenación y oxidación con el azufre adherido al catalizador en forma de compuestos organosulfurados con puntos de ebullición superior a 150°C: alifáticos de organosulfuro como mercaptanos (tioles), sulfuros, disulfuros y compuestos aromáticos de organosulfuro como tiofenos, benzotiofenos (BTs), dibenzotiofenos (DBTs) provenientes de la reformación catalítica (Uner, 2017). La pérdida de peso lenta superior a los 710°C, puede ser atribuida a que empieza una transición del soporte gama alúmina (γ-Al₂O₃) a delta alúmina (δ-Al₂O₃). Para que se inicie dicha transición depende del gas con el cual es tratada la muestra al

momento de realizarse el análisis térmico, el diámetro de partícula de la muestra y la rampa de temperatura usada en el análisis térmico (Wefers y col., 1987; Wang y col., 1998; Argyle y col., 2015; Lamouri y col., 2017; Vedyagin y col., 2017).

3.2 Evaluación catalítica

Como se indicó en la Introducción, la hidrogenación catalítica de aromáticos es de mucho interés en la industria de refinación. Para este trabajo, se utilizó la reacción de hidrogenación de tolueno para evaluar y comparar los catalizadores estudiados.

3.2.1 Cálculos termodinámicos y estimación de la influencia de la transferencia de masa externa e interna, en la reacción de hidrogenación de tolueno

En la bibliografía se ha reportado conversión completa de tolueno en condiciones de reacción similares a las usadas en este trabajo (Roy y col., 2014). Este resultado indica que la hidrogenación de tolueno no está limitada termodinámicamente. Para corroborar esta afirmación, se calculó la constante de equilibrio (K_p) usando la ecuación (5) (Levenspiel, 2004), y los datos de energía libre de formación de Gibbs a la temperatura de reacción, ΔG_{498K}^0 , (Stull, 1969). A partir de la estequiometría de la reacción fue calculada la fracción convertida en el equilibrio X_{eq} según la ecuación (6). Para el cálculo, se consideró constante la presión de H₂. El resultado indica una fracción convertida de tolueno igual a 0.99999, explicando así la conversión completa de tolueno. Es decir, esta reacción en las condiciones de reacción empleadas por Roy y col. (2014), es rápida y llega al valor determinado por el equilibrio termodinámico.

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_{498K}^0}{RT}\right) \quad (5)$$

$$K_p P_{H_2}^3 = \frac{P_{Mecihex}}{P_{tol}} = \frac{X_{eq}}{1 - X_{eq}} \quad (6)$$

La influencia de la transferencia de masa externa e interna, fue estimada calculando los valores de los Criterios de Mears y de Weisz Prater, respectivamente, aplicando las ecuaciones (7) y (8) (Fogler, 2008). La velocidad de desaparición de tolueno ($-r'_{tol}$) en moles/(h* g cat), fue calculada mediante la ecuación (9)

Tabla 2: Valores del criterio de Mears y de Weisz Prater en los catalizadores estudiados.

Catalizador	dp (mm)	Xtolueno	Wcatalizador (g)	Criterio Mears, C_M	Criterio Weisz Prater, C_{WP}
CAT-REF	3.8	0.95	1,4	0.0955	0.1747
CAT-I1	1.5	0,25	3.0	0.0022	0.0033
CAT-IC	1.6	0.01	3.0	0.0001	0.0002
CAT-IR	1.6	0.01	3.0	0.0001	0.0002
CAT-IS1	3.5	0.01	3.0	0.0003	0.0007

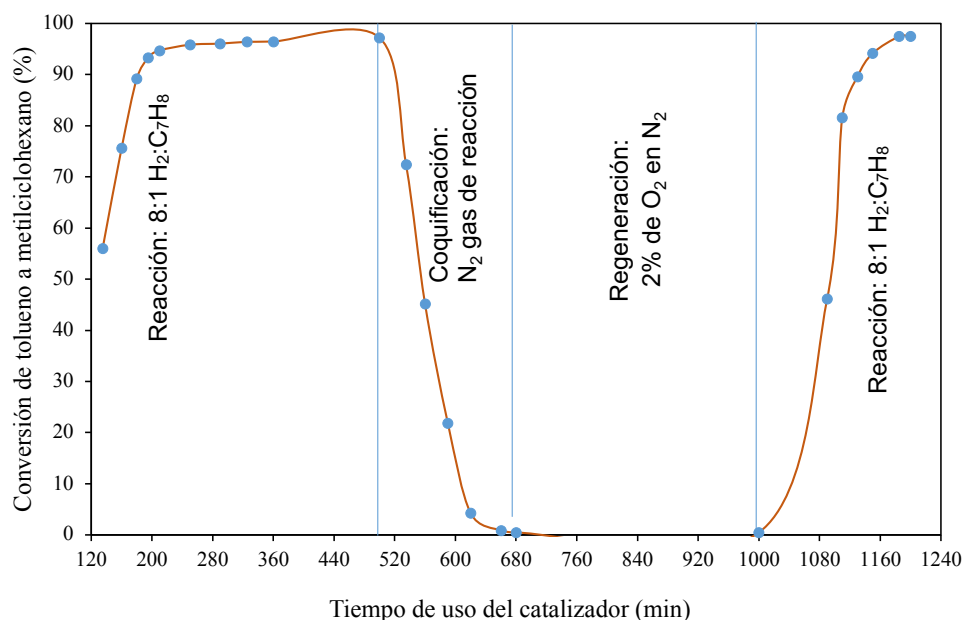


Fig. 5. Conversión de tolueno (%) para el catalizador estándar 0.5% en peso de Pt/Al₂O₃ (CAT-REF), desactivación por coquificación y regeneración.

$$\text{Criterio de Mears} = C_M = \frac{(-r'_{tol})\rho_b r_p n}{k_c C_t b} \quad (7)$$

$$\text{Criterio Weisz Prater} = C_{WP} = \frac{(-r'_{ol})\rho r_p^2}{D_{ef} C_{ts}} \quad (8)$$

$$(-r'_{tol}) = \frac{F_{tol} X_{tol}}{W_{cat}} \quad (9)$$

Si C_M es < de 0.15 el efecto de la transferencia de masa externa es despreciable. Si C_{WP} es < 1 no hay limitaciones para la difusión interna.

El valor del coeficiente de transferencia de masa k_c en cm/s fue calculado empleando las correlaciones de las ecuaciones (9-10) (Hill, 1977).

$$\varepsilon_b J_D = 0.357 Re^{-0.359} \quad (10)$$

$$J_D = \frac{k_c \rho_f}{G} Sc^{2/3} \quad (11)$$

Los números adimensionales Re y Sc , se calculan mediante las ecuaciones (12) y (13), respectivamente.

$$Re = \frac{d_p G}{\mu_f} \quad (12)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_{fluido} D_{T-H_2}} \quad (13)$$

La Difusividad molecular de tolueno en hidrógeno en cm²/s, D_{T-H_2} , usada para el cálculo del número de Schmidt, Sc , fue calculada empleando la ecuación (14) (Smith, 1980).

$$D_{AB} = \frac{0.0018583 T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)}{P_{Total} \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (14)$$

En la Tabla 2 se muestran los valores de los Criterios de Mears y de Weisz Prater calculados para los catalizadores evaluados, indicando los valores de diámetro promedio de partícula del sólido, d_p ,

fracción convertida de tolueno, $X_{tolueno}$ y peso de catalizador, $W_{catalizador}$, en gramos. Los valores de viscosidad y densidad del fluido fueron tomados como los de hidrógeno a la temperatura de reacción. $\mu_{fluido} = 7.25 \times 10^{-6}$ lb/ft s y $\rho_{fluido} = 0.0264$ lb/ft³ (<https://www.h2tools.org>), los valores de difusividad efectiva $D_{ef} = 0.18$ cm²/s, densidad de partícula, $\rho_c = 0.60$ g/cm³, porosidad de lecho $\varepsilon_b = 0.30$ y densidad de llenado, $\rho_b = 0.42$ g/cm³ fueron tomados de Smith (1980).

Como puede verse en la Tabla 2, los valores de C_M y C_{W-P} para todos los catalizadores evaluados son menores de 0.15 y de 1 respectivamente, indicando que no hay efecto apreciable de la resistencia externa e interna a la transferencia de masa.

3.2.2 Catalizador de referencia, CAT-REF

En la Fig. 5 se muestra la variación de la conversión de tolueno en función del tiempo de uso del catalizador, en la reacción efectuada con CAT-REF, antes y después de la regeneración. Para el catalizador fresco, la primera muestra de producto analizada fue tomada a 135 min. Desde este tiempo hasta 200 min se observa un aumento en la conversión de tolueno, debido posiblemente a que en este tiempo se completa la reducción de la fase metálica del catalizador, iniciada en el pretratamiento del mismo. A partir de los 200 min no ocurren cambios apreciables en la conversión. Para este tiempo se alcanza un máximo de 97% y se mantuvo prácticamente constante hasta los 500 minutos de iniciada la reacción.

La alta conversión lograda con el catalizador de referencia, CAT-REF indica que este catalizador está cerca del límite termodinámico de la reacción donde se alcanza conversión completa. El alto valor de conversión de tolueno puede ser explicado en base a la alta dispersión de Pt en el sólido (89%), lo cual favorece la actividad de hidrogenación para la formación de metilciclohexano como único producto (Thomas y col., 2002).

En la Fig. 5 se observa que transcurridos 500 minutos de iniciada la reacción, la sustitución de H₂ por N₂ ocasiona la pérdida total de la actividad, a los 180 minutos después de realizada la sustitución (680 min de iniciada de la reacción). La desactivación ocurre principalmente por deposición de coque, ya que los intermediarios de reacción no pueden ser hidrogenados y polimerizan formando coque, el cual se deposita sobre el catalizador cubriendo los sitios activos (López y col., 2008).

La desactivación de catalizadores sólidos por deposición de coque, es un fenómeno común en la industria de procesamiento de hidrocarburos. Generalmente, el coque depositado es eliminado por gasificación usando combinaciones de oxígeno con nitrógeno (aire), vapor de agua o CO₂. La concentración de oxígeno debe ser controlada, al igual que la temperatura de tratamiento (Girotra y Ranade, 1999; Ammendola y col., 2010). El calentamiento a alta temperatura bajo corriente de nitrógeno, remueve las especies de hidrocarburos adsorbidas débilmente, y una temperatura de tratamiento por debajo de 550 °C evita la sinterización de Pt (He y col., 2016), (Luo y col., 2015). Recientemente, se han reportado métodos de regeneración para catalizadores coquificados que evitan el uso de altas temperaturas, tales como el uso de micro-ondas en catalizadores que contienen Pt (Jou y Lo, 2017) y el empleo de especies oxigenadas que pueden lograr la completa regeneración de zeolitas coquificadas (Jia y col., 2017).

El proceso de regeneración empleado, restituye completamente la actividad del catalizador, logrando una conversión de tolueno igual a la del catalizador fresco, a los 1200 min de iniciada la reacción. Estos resultados indican que el método de regeneración empleado, diluyendo con nitrógeno la concentración de oxígeno del aire hasta un 2%, permite eliminar el coque depositado sobre los sitios activos del catalizador, sin modificar el área específica y la dispersión metálica, y por lo tanto el catalizador recupera la actividad catalítica que tenía antes de ser sometido a envenenamiento.

3.2.3 Catalizadores industriales

En las Figs. (6)-(8) se muestra la variación de la conversión de tolueno en función del tiempo de uso del catalizador para los catalizadores industriales. Para el catalizador CAT-II (Fig. 6) se obtuvo una conversión inicial cercana a 25%, desactivándose hasta 18% a 180 min de uso del catalizador. La menor actividad del catalizador CAT-II (0.1% Pt, $S_{BET} = 137$ m²/g, Dispersión metálica 26%) comparado con CAT-REF (0.5% Pt, $S_{BET} = 131$ m²/g, Dispersión metálica 89%) podría atribuirse al menor contenido de Platino y la dispersión metálica más baja de este catalizador, y en consecuencia a un menor número de sitios activos, lo que generaría una mayor velocidad de desactivación.

Los catalizadores con azufre: CAT-IR, CAT-IC y CAT-IS-1, la conversión de tolueno fue menor de 1%, tal como se observa en las Figs. 7 y 8.

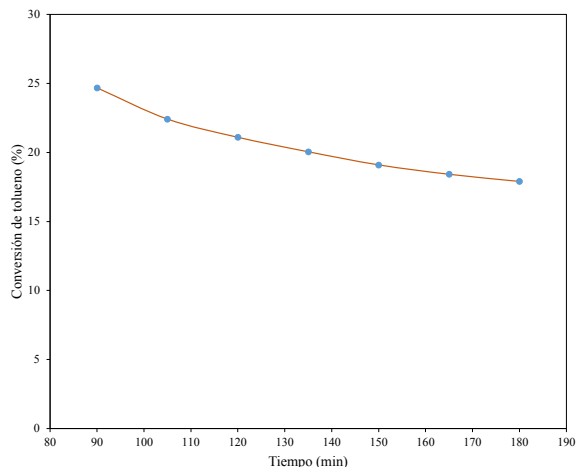


Fig. 6. Conversión de tolueno (%) del catalizador industrial CAT-I1 de Pt/Al₂O₃.

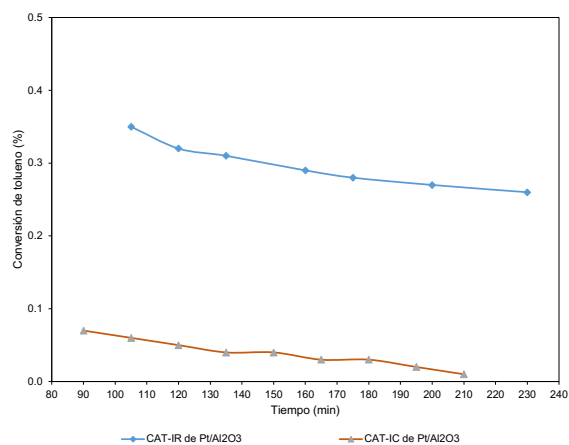


Fig. 7. Conversión de tolueno (%) de los catalizadores CAT-IR y CAT-IC de Pt/Al₂O₃.

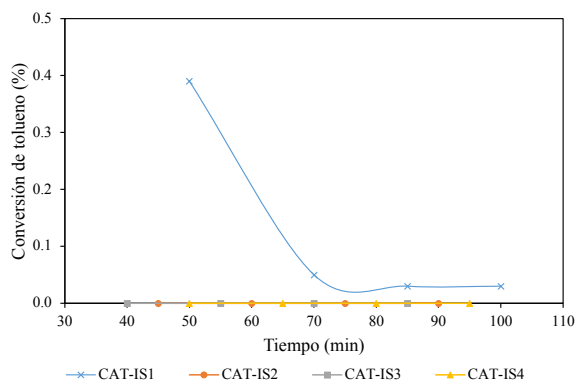


Fig. 8. Conversión de tolueno (%) para los cuatro tratamientos del catalizador CAT-IS de Pd-Rh/Al₂O₃.

La escala para la conversión en estas figuras ha sido aumentada con el objetivo de realizar las comparaciones pertinentes.

Los catalizadores sólidos que contienen metales con propiedades hidro-deshidrogenantes, son susceptibles de envenenamiento por azufre adsorbido sobre la superficie, originando una pérdida de actividad parcial o completa. La regeneración de los catalizadores desactivados por azufre es un tema de mucho interés que ha sido abordado en diversos trabajos (Hokanen y col., 2018; Chen y col., 2018; Ocsachoque y col., 2016; Gremminger y col., 2017). El método de regeneración empleado depende del tipo de catalizador y de la reacción química estudiada. El tratamiento con hidrógeno es recomendado por varios autores (Bartholomew, 2003; Yang, 2017; Wilburn y Epling, 2017).

En la Fig. 7 se muestra la comparación de la conversión de tolueno para los catalizadores CAT-IC y CAT-IR regenerado por la empresa. Para ambos catalizadores la conversión fue inferior al 1%, al analizar tanto el contenido de azufre, como la dispersión metálica se puede observar que el catalizador CAT-IC tiene 450 ppm y una dispersión del 4%, mientras que el CAT-IR tiene 300 ppm y 7% de dispersión. En consecuencia, la elevada cantidad de azufre remanente en estos catalizadores, aunado a la baja dispersión de platino generada por tratamiento previo realizado en la industria, podrían ser las causas de la sinterización y la completa desactivación de estos catalizadores.

Los sólidos CAT-IS2, CAT-IS3 y CAT-IS4, a los cuales se les aplicaron los métodos 2, 3 y 4 respectivamente, para la regeneración, la conversión de tolueno fue nula debido a los altos valores de concentración de azufre en estos sólidos (860-2660 ppm). En la Fig. 8 se muestran las conversiones nulas de estos catalizadores para comparar con CAT-IS1, fue necesario ampliar la escala. Como está indicado en la Tabla 1, el sólido CAT-IS1 tiene el menor contenido de azufre, por lo que produce la mayor conversión de tolueno, sin embargo resulta menor de 1%. La baja actividad de los catalizadores que contienen azufre puede ser atribuida a la presencia de este elemento, ya que el azufre envenena los sitios metálicos responsables de la hidrogenación (Bartholomew, 2003).

Conclusiones

El catalizador de referencia (CAT-REF) preparado en el laboratorio permitió validar el funcionamiento de la unidad de prueba de catalizadores diseñada y construida en nuestro laboratorio.

El catalizador de referencia (CAT-REF) preparado en el laboratorio mostró la mayor dispersión metálica y la mayor actividad catalítica, lo cual permite concluir que la dispersión metálica influye proporcionalmente en la actividad hidrogenante del catalizador, aumenta considerablemente la conversión de tolueno a metilciclohexano.

El método de regeneración para eliminar coque en el catalizador de referencia fue efectivo, logrando restituir la actividad catalítica del catalizador fresco.

La baja dispersión de platino en los catalizadores CAT-IC y CAT-IR generada por tratamiento previo realizado en la industria, y la elevada cantidad de azufre remanente, podrían ser las causas de la completa desactivación de estos catalizadores.

La presencia de azufre en un catalizador mono o bimetálico sobre soporte a concentraciones de hasta 300 ppm, envenenan completamente los sitios activos del catalizador.

El tratamiento con H₂ a 600 °C y 345 kPa logra remover 95% de azufre, y puede resultar adecuado para catalizadores desactivados que tengan un menor contenido de azufre inicial comparados con CAT-IS.

Los análisis ATG-DSC indican que el método de regeneración del catalizador industrial Pd-Rh/Al₂O₃ fue adecuado, para evitar cambios estructurales en el sólido. A nuestro criterio, este catalizador no se puede regenerar y debería ser cambiado por uno nuevo.

Nomenclatura

% conversión	porcentaje de conversión de tolueno
ATG	análisis térmico gravimétrico
BET	área superficial específica según la ecuación de Brunauer, Emmet, y Teller, m ² g ⁻¹
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTI	diagrama de tuberías e instrumentación
FRX	fluorescencia de rayos X
GC-MS	cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas

VEHP	velocidad espacial horaria en peso g _{tolueno} /(g _{catalizador} x h)
K_p	constante de equilibrio termodinámico en función de las presiones parciales
X_{eq}	conversión de tolueno en equilibrio
ΔG_{498K}^0	cambio de energía libre de Gibbs a la temperatura de reacción
R	constante de los gases 1.98 cal/(mol K)
T	temperatura absoluta, K
$P_{Mecihex}$	presión parcial de metilciclohexano, atm
P_{tol}	presión parcial de tolueno, atm
P_{H_2}	presión parcial de hidrógeno, atm
$(-r'_{tol})$	velocidad de desaparición de tolueno, moles/(g s)
F_{tol}	flujo molar alimentado de tolueno, mol/s
X_{tol}	fracción convertida de tolueno
W_{cat}	peso de catalizador, g
r_{cat}	radio de partícula del catalizador
n	orden de reacción, $n = 1$ para tolueno y $n = 0$ para H ₂
C_{tb}, C_{ts}	concentración de tolueno en el seno del fluido y en la superficie externa del sólido, mol/cm ³
ρ_b, ρ_c	densidad de llenado y densidad de partícula de catalizador, respectivamente. g/cm ³
k_c	coeficiente de transferencia de masa externa, cm/s
D_{ef}	difusividad efectiva en la partícula de catalizador, cm ² /s
J_D	factor de Colburn para transferencia de masa
ε_b	porosidad del lecho de catalizador, adimensional
u	velocidad másica por unidad de sección transversal del reactor, g/(cm ² s)
μ_f	viscosidad del fluido
ρ_f	densidad del fluido
D_{AB}	difusividad molecular, cm ² /s
M_A, M_B	pesos moleculares de A y B
P_{total}	presión total, atm
σ_{AB}	constante de la función de Lennard-Jones de potencial para el par molecular AB, en Å
Ω_{AB}	integral de colisión, que debe ser igual a la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas, función de la constante de Boltzmann

Agradecimientos

El primer autor agradece el soporte financiero al Programa de Maestría en Química Aplicada de la Universidad Técnica Particular de Loja. Los autores agradecen al Dr. Francisco Fernández Martínez por la colaboración con el análisis térmico ATG-DSC del catalizador Pd-Rh/Al₂O₃ realizado en la Universidad Politécnica de Madrid.

Referencias

- Alhumaidan, F., Cresswell, D. y Garforth, A. (2010). Long-term deactivation of supported Pt catalysts in the dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 9764-9770.
- Ammendola, P., Chirone, R., Ruoppolo, G. y Russo, G. (2010). Regeneration of spent catalysts in oxy-combustion atmosphere. *Experimental Thermal and Fluid Science* 34, 262-268.
- Argyle, M.D. y Bartholomew, C.H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts* 5, 145-269.
- Ashrafi, M., Pfeifer, C., Pröll, T. y Hofbauer, H. (2008). Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 2. Impact of sulfur on the deactivation and regeneration of Ni-based catalysts. *Energy & Fuels* 22, 4190-4195.
- Bartholomew, C. (2003). Catalyst deactivation and regeneration. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (Kirk-Othmer,ed.), Pp. 255-322. Wiley and Sons, New York, US.
- Bartholomew, C.H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212, 17-60.
- Bera, T., Thybaut, J. y Marin, G. (2012). Extension of the single-event microkinetic model to alkyl substituted monoaromatics hydrogenation on a Pt catalyst. *ACS Catalysis* 2, 1305-1318.
- Bilal, M. y Jackson, S.D. (2017). Ethanol steam reforming over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts: The effect of impurities on selectivity and catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 529, 98-107.
- Castaño, P., Arandes, J.M., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Gutiérrez, A. y Bilbao, J. (2007). Kinetic model discrimination for toluene hydrogenation over noble-metal-supported catalysts. *Industrial & Engineering Chemical Research* 46, 7417-7425.
- Castaño, P., Pawelec, B., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G. y Arandes, J.M. (2008). The role of zeolite acidity in coupled toluene hydrogenation and ring opening in one and two steps. *Industrial Engineering Chemical Research* 47, 605-671.
- Chen, Ch., Halford, A., Walker, M., Brennan, C., Lai, S., Fermín, D., Unwin, P. y Rodríguez, P. (2018). Electrochemical characterization and regeneration of sulfur poisoned Pt catalysts in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 816, 138-148.
- Corma, A., Martínez, A. y Soria, V. (1997). Hydrogenation of aromatics in diesel fuels on Pt/MCM-41 catalysts. *Journal of Catalysis* 169, 480-490.
- Cruz-Ortiz, B.R., Díaz-Jiménez, L., Cortés-Hernández, D.A. y Múzquiz-Ramos, E.M. (2017). Catalizadores de TiO₂ utilizados en procesos Claus: causas de desactivación y actividad catalítica. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 229-236.
- De León, G. y Rivero, G. (2002). Estudio de la cinética del proceso de hidrogenación de tolueno a escala piloto. Tesis de pregrado en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, VE.
- El-Gendy, N.S. y Speight, J.G. (2015). *Handbook of Refinery Desulfurization*. CRC Press, Boca Raton, US.
- Fogler, S. H. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Fourth edition. Prentice Hall, USA.
- Fujikawa, T., Idei, K., Ebihara, T., Mizuguchi, H. y Usui, K. (2000). Aromatic hydrogenation of distilled over SiO₂-Al₂O₃ supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 192, 253-261.
- Galisteo, F.C., Mariscal, R., Granados, M.L., Fierro, J.L.G., Daley, R.A. y Anderson, J.A. (2005). Reactivation of sintered Pt/Al₂O₃ oxidation

- catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 227-233.
- Gangwal, S.K. (2011). Chapter 11 - Desulfurization for fuel cells. En: *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, (D. Shekhawat, J.J. Spivey y D.A. Berry eds.), Pp. 317-360. Elsevier, Oxford, UK.
- Gary, J.H., Handwerk, G.E. y Kaiser, M.J. (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics* (5 ed.). CRC Press, Boca Raton, US.
- Gremminger, A., Lott, P., Merts, M., Casapu, M., Grunwaldt J. y Deutschmann, O. (2017). Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 218, 833-843.
- Girotra, K. y Ranade, V. (1999). Regeneration protocols for fixed bed reactors deactivated by coke. *Chemical Engineering Communications* 171, 55-76.
- Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis: A Practical Approach* (3 ed.). Wiley-VCH, Weinheim, DE.
- He, S., Li, J., Wang, B., Dai, X., Sun, Ch., Bai, Z., Guo, Q. y Seshan, K. (2016). Metals modification of the paraffin dehydrogenation catalyst regenerated by coke combustion. *Applied Catalysis B: General* 513, 82-88.
- Hill, Ch. (1977). *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. John Wiley & Sons.USA. R.,
- Honaken, M., Wang, J., Karkkainen, M., Huuhtanen, M., Jiang, H., Kallinen, K., Keiski, R., Akola, J. y Vippola, M. (2018). Regeneration of sulfur-poisoned Pd-based catalyst for natural gas oxidation. *Journal of Catalysis* 358, 253-265.
- <https://www.h2tools.org/mss/viscosity>. Hydrogen viscosity at different temperatures and pressures. Accesado: 7 de abril 2018.
- <https://www.h2tools.org/mss/density>. Hydrogen density at different temperatures and pressures. Accesado: 7 de abril 2018.
- Jia, L., Farouha, A., Pinard, L., Hedan, S., Comparot, J., Dufour, A. y Tayeb, K. (2017). New routes for complete regeneration of coked zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* 219, 82-91.
- Joshi, S. y Ranade, V. (2016). *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier, Amsterdam, NL.
- Jou, C.-J.G. y Lo, C.C. (2017). Using a microwave-induced method to regenerate platinum catalyst. *Sustainable Environment Research* 27, 279-282.
- Kishore, S.A., John, M., Pai, S.M., Niwate, Y. y Newalkar, B.L. (2014). Low temperature hydrogenation of aromatics over Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst. *Fuel Processing Technology* 128, 303-309.
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G. y Trelkat, J.F. (2017). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 56, 47-54.
- Levenspiel O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. Third edition. John Wiley & Sons.USA.
- Liu, H., Fang, R., Li, Z. y Li, Y. (2015). Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru/Pt bimetallic catalyst. *Chemical Engineering Science* 122, 350-359.
- López, C.M., Guillén, Y., García, L., Gómez, L. y Ramírez, A. (2008). n-Pentane hydroisomerisation on Pt containing HZSM-5, HBEA and SAPO-11. *Catalysis Letters* 122, 267-273.
- Luo, S., He, S., Li, X., Li, J., Bi, W. y Sun, C. (2015). Combustion kinetics of the coke on deactivated dehydrogenation catalysts. *Fuel Processing Technology* 129, 156-161.
- Maillet, T., Barbier, J., Gelin, P., Praliaux, H. y Duprez, D. (2001). Effects of Pretreatments on the surface composition of alumina-supported Pd-Rh catalysts. *Journal of Catalysis* 202, 367-378.
- Marafi, M. y Furimsky, E. (2017). Hydroprocessing catalysts containing noble metals: Deactivation, regeneration, metals reclamation, and environment and safety. *Energy & Fuels* 31, 5711-5750.

- Moulijn, J.A., Van-Diepen, A.E. y Kapteijn, F. (2001). Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Applied Catalysis A: General* 212, 3-16.
- Ocsachoque, M., Russman, J., Irigoyen, B., Gazzoli, D. y González, M. (2016). Experimental and theoretical study about sulfur deactivation of Ni/CeO₂ and Rh/CeO₂ catalysts. *Materials Chemistry and Physics* 172, 69-76.
- Önsan, Z.I. y Avci, A.K. (2016). *Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*. Wiley and Sons, New Jersey, US.
- Parkash, S. (2003). *Refining Processes Handbook*. Gulf Professional Publishing, Burlington, US.
- Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R.M., van Bokhorst, S., Rojas, S. y Fierro, J.L.G. (2002). Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General* 225, 223-237.
- Roy, P.S., Kang, M.S. y Kim, K. (2014). Effects of Pd-Rh composition and CeZrO₂-modification of Al₂O₃ on performance of metal-foam-coated Pd-Rh/Al₂O₃ catalyst for steam reforming of model biogas. *Catalysis Letters* 144, 2021-2032.
- Roy, S., Newalkar, B.L. y Datta, S. (2014). Vanadium substituted SBA-15 supported bimetallic Pt, Pd catalysts for hydrogenation of toluene to methylcyclohexane. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 92, 1034-1040.
- Satyanarayana, C.V., Srikant, D. y Gurav, H.R. (2016) Chapter 5 - Catalyst deactivation and regeneration. En: *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (S.S. Joshi y V.V. Ranade eds.), Pp. 187-219. Elsevier, Amsterdam, NL.
- Schmal, M. (2016). *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. Springer, Rio de Janeiro, BR.
- Smith, J. (1980). *Chemical Engineering Kinetics*. 3rd edition. Mc Graw Hill Book Company. USA.
- Spivey, J.J. y Han, Y.-F. (2017). *Catalysis*. Royal Society of Chemistry, Croydon, UK.
- Suppino, R.S., Landers, R. y Cobo, A.J.G. (2016). Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of Ru/Al₂O₃ based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. *Applied Catalysis A: General* 525, 41-49.
- Thomas, J.M. y Thomas, W.J. (2015). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. (2 ed.). Wiley-VCH, Weinheim, DE.
- Thomas, K., Binet, C., Chevreau, T., Cornet, D. y Gilson, J.P. (2002). Hydrogenation of toluene over supported Pt and Pd catalysts: Influence of structural factors on the sulfur tolerance. *Journal of Catalysis* 212, 63-75.
- Torres, R. y Castro, J. (2002). *Análisis y Simulación de Procesos de Refinación del Petróleo* (1 ed.). Alfa-Omega, Ciudad de México, MX.
- Uner, D. (2017). *Advances in Refining Catalysis*. (1 ed.). CRC Press, Boca Raton, US.
- Vedyagin, A.A., Volodin, A.M., Kenzhin, R.M., Stoyanovskii, V.O., Shubin, Y.V., Plyusnin, P.E. y Mishakov, I.V. (2017). Effect of metal-metal and metal-support interaction on activity and stability of Pd-Rh/alumina in CO oxidation. *Catalysis Today* 293, 73-81.
- Wang, C.B. y Yeh, C.T. (1998). Effects of particle size on the progressive oxidation of nanometer platinum by dioxygen. *Journal of Catalysis* 178, 450-456.
- Wefers, K. y Misra, C. (1987). *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Laboratories, Pittsburg, US.
- Wilburn, M.S. y Epling, W.S. (2017). Sulfur deactivation and regeneration of mono- and bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 206, 589-598.
- Yang, W. (2017). An experimental investigation on the deactivation and regeneration of a steam reforming catalyst. *Renewable Energy* 112, 17-24.