



CATALIZADORES DE TiO₂ UTILIZADOS EN PROCESOS CLAUS: CAUSAS DE DESACTIVACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

TiO₂ CATALYSTS USED IN CLAUS PROCESSES: DEACTIVATION CAUSES AND CATALYTIC ACTIVITY

B.R. Cruz-Ortiz^{1,2*}, L. Díaz-Jiménez², D.A. Cortés-Hernández², E.M. Múzquiz-Ramos¹

¹ Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés s/n, C.P. 25280. Saltillo, Coahuila, México.

² CINVESTAV-Unidad Saltillo. Av. Industria Metalúrgica No. 1062, C.P. 25900. Ramos Arizpe, Coahuila, México.

Recibido 7 de Enero de 2016; Aceptado 19 de Octubre de 2016

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron las causas de la desactivación de un catalizador de TiO₂ utilizado en procesos Claus. Mediante análisis elemental, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis de superficie específica y análisis térmico gravimétrico y diferencial se elucidó el origen de la pérdida de actividad en el catalizador. Además, con el objetivo de analizar el grado de desactivación en el catalizador se evaluó su actividad catalítica mediante la oxidación selectiva del sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Los experimentos se realizaron a diferentes temperaturas y se utilizaron diferentes muestras de catalizador agotado, con variación en el contenido de sulfatos presentes originalmente en el catalizador. El catalizador presentó un alto grado de degradación térmica lo que ocasionó pérdida significativa de superficie específica y transformación de fase cristalina. La presencia de sulfatos, en los catalizadores de TiO₂, proporciona estabilidad al catalizador y tienen una notable influencia sobre la selectividad y el rendimiento de la reacción.

Palabras clave: catalizador agotado, degradación térmica, proceso Claus, sulfatos, TiO₂.

Abstract

In the present work the deactivation and the catalytic activity of a TiO₂ catalyst used in a Claus process were studied. The techniques employed for catalyst characterization were elemental analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermic gravimetric and differential thermic analyses, and specific surface area analysis. Also, with the aim of evaluate the deactivation degree in the catalyst; the selective oxidation of hydrogen sulfide at different temperatures was performed. Additionally, spent catalyst samples with different sulfate content were analyzed. The catalyst presented a high degree of thermic degradation, which led to a considerable loss of specific surface area and crystalline phase transition. The sulfates in the TiO₂ catalyst increases the selectivity and reaction yield, and provides stability to the catalyst.

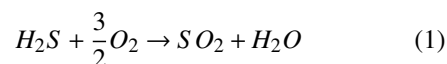
Keywords: spent catalyst, thermic degradation, Claus process, sulfates, TiO₂.

1 Introducción

El proceso Claus es utilizado a nivel mundial en centros de procesamiento de gas natural con el objetivo de recuperar azufre elemental de las corrientes de gas ácido o amargo (gas natural mezclado con H₂S y CO₂), las cuales contienen sulfuro de hidrógeno a altas concentraciones. Este proceso consiste de una combustión parcial a alta temperatura y de una serie de etapas catalíticas (Fig. 1). Las etapas catalíticas del proceso Claus involucran el paso de una mezcla de H₂S y SO₂, en un relación

molar 2:1 sobre tres tipos de catalizadores (dióxido de titanio, alúmina y Súper Claus) a bajas temperaturas (230-280, 200-220 y 180-210°C, respectivamente).

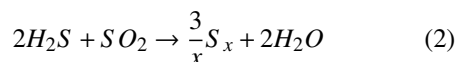
La conversión de H₂S a azufre se basa en una combustión controlada, donde 1/3 del H₂S es oxidado a dióxido de azufre (SO₂) según la Ec. (1):



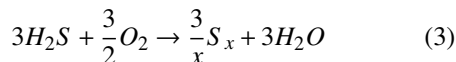
El SO₂ reacciona con el H₂S restante para formar

* Autora para la correspondencia. E-mail: b.cruz@uadec.edu.mx
Tel. (+52) 844-4-15-53-92, Fax (+52) 844-4-15-95-34

azufre y vapor de agua de acuerdo a la reacción de Claus:



Sumando las reacciones indicadas arriba, la reacción neta es:



Aunque se han publicado numerosos estudios sobre la química del proceso Claus, no hay suficiente información que describa el mecanismo de conversión de H_2S y SO_2 a H_2O y S_8 (forma más estable de azufre a las temperaturas dentro de los convertidores catalíticos) (ZareNezhad, 2009; Clark y col., 2002).

El proceso garantiza una recuperación del 99% del azufre contenido en la carga de gas ácido, en el reactor térmico se recupera el 50% de azufre, en el primer reactor catalítico el 34%, en el segundo 11% y en el tercero el 4% restante (SENER-CONACyT, 2009).

Las refinerías de petróleo y centros de procesamiento de gas utilizan grandes cantidades de catalizadores en sus procesos de refinación. Cada unidad Claus deshecha aproximadamente 28 Ton de catalizador de TiO_2 cada cinco años. Estos catalizadores pueden perder actividad catalítica debido a ensuciamiento, envenenamiento o degradación térmica. El ensuciamiento es la deposición de especies sobre el catalizador, estas especies pueden ser reactivos, intermediarios de reacción o productos

(Alas, 2014). Las especies más comunes involucradas en el ensuciamiento son azufre y carbono (Lloyd, 2011; Montero y col., 2015). El envenenamiento es una fuerte quimiadsorción de especies sobre los sitios catalíticos del catalizador. Los venenos comunes son N, P, As, Sb, O, S, Te, F, Cl, Br, I, Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe, CO, NO, HCN, acetileno, benceno e hidrocarburos insaturados. La degradación térmica ocasiona la pérdida de superficie específica debido al crecimiento de cristales, la transformación de las fases catalíticas a fases más estables o no-catalíticas y reacciones químicas no deseadas (Bartholomew y Farrauto, 2011; Trimm, 2001). El objetivo de este trabajo es elucidar las causas de la desactivación de los catalizadores de TiO_2 utilizados en el proceso Claus y evaluar la actividad catalítica del catalizador antes y después de la desactivación, mediante la reacción de oxidación selectiva del sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Primero, se realizó la caracterización del catalizador nuevo y agotado mediante microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, análisis de superficie específica BET, análisis térmico gravimétrico y diferencial, y análisis elemental. Finalmente, la actividad catalítica fue evaluada en un reactor de microactividad PID & Tech. Se lograron identificar las causas de la pérdida de actividad del catalizador y además se observó el efecto positivo que tiene la presencia de sulfatos sobre la actividad catalítica.

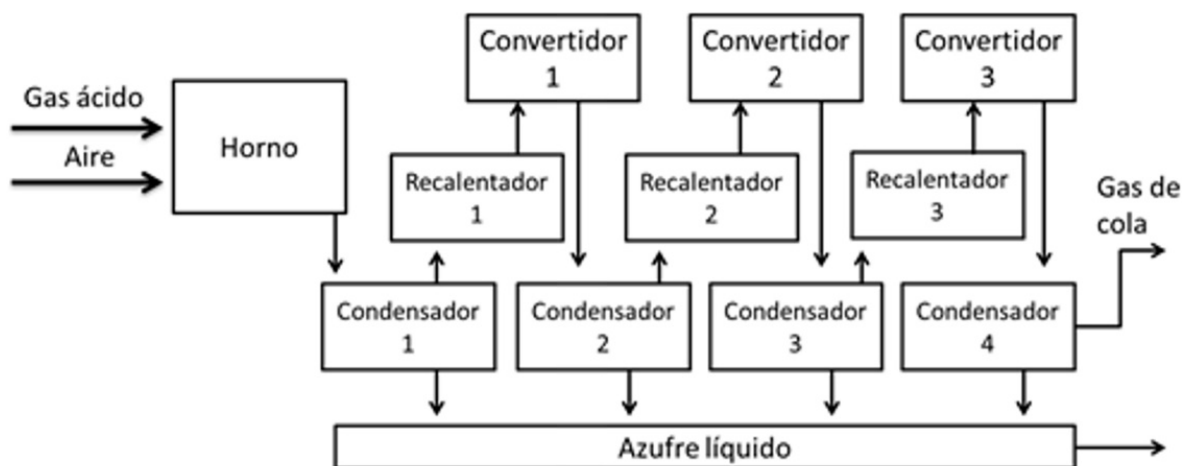


Fig. 1. Diagrama esquemático del proceso Súper Claus (ZareNezhad, 2009).

2 Materiales y métodos

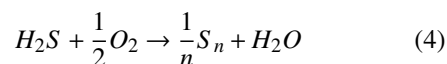
2.1 Caracterización del catalizador

El catalizador de TiO₂ nuevo (CN) y agotado (CA) fue proporcionado por PEMEX (Petróleos Mexicanos). El catalizador presenta una forma cilíndrica con diámetro de 3-4 mm y longitud de 6-7 mm. Este catalizador fue utilizado durante cinco años en una unidad Claus instalada en un centro de procesamiento de gas en el sur de México. De acuerdo a información proporcionada por PEMEX el catalizador fue desactivado debido a deposición de azufre en su superficie. Sin embargo, el catalizador fue caracterizado con el objetivo de elucidar las principales causas de su desactivación. Para propósitos comparativos también se caracterizó un catalizador nuevo. La caracterización se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, Philips®, Mod. XL30 ESEM/EDS), difracción de rayos X (DRX, Philips® Mod. X'Pert PW3040) y análisis de superficie específica BET (Beckman Coulter Mod. SA 3100). Para el análisis de DRX se utilizó una corriente de 30 mA y un voltaje de 40kV con un rango 2θ desde 10 a 80°. También se caracterizó mediante análisis térmico gravimétrico (ATG) (Perkin Elmer Mod. TGA-7) y diferencial (ATD) (Perkin Elmer Mod. 1700), ambos se llevaron a cabo en un rango de 10 a 1300°C, con una velocidad de incremento de temperatura de 10°C/min en atmósfera de aire. El contenido de azufre en el catalizador fue determinado como azufre total. El análisis elemental se llevó a cabo mediante espectroscopia de absorción atómica (Thermo Electron Corporation Mod. Solaar S4) y análisis LECO (LECO Corporation Mod. CS-230).

2.2 Oxidación del sulfuro de hidrógeno

Se realizó la oxidación selectiva del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en un reactor MICROACTIVITY-Reference PID Eng&Tech a presión atmosférica. El sistema consistió de un reactor tubular de acero inoxidable de cama fija insertado en un horno eléctrico con controlador electrónico de temperatura PID. Un sistema de controladores de flujo másico permitió la mezcla de los gases reactantes, los cuales fueron alimentados a través de la parte superior del reactor. El análisis de los gases de entrada y salida del reactor fue realizado en línea mediante un cromatógrafo de gases Agilent Technologies con detector de conductividad térmica. El modelo de columna utilizado fue Supel-

Q PLOT Supelco 49398-04B, 30 m x 530 μm. El programa de calentamiento inició en 33°C durante 1 min e incrementó a 120°C a una velocidad de calentamiento de 30°C/min, se utilizó un flujo de helio a 7 mL/min. La temperatura del inyector se mantuvo en 240°C y el detector a 260°C. La composición de la mezcla reactante fue H₂S (6.73 %vol.), CO₂ (42.11 %vol.) y N₂ (50.21 %vol.). Mediante los controladores de flujo másico se ajustó el flujo de los gases para obtener una relación molar H₂S/O₂ de 2, de acuerdo a la Ec. (4).



Con flujos de aire y de la mezcla gaseosa (H₂S, CO₂ y N₂) iniciaron las reacciones de oxidación del H₂S. El catalizador fue calentado desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción (230, 240 o 250°C) bajo flujo de N₂, una vez alcanzada la temperatura el N₂ fue remplazado por la mezcla reactante. La cantidad de catalizador utilizada para las reacciones fue de 0.5 g en mezcla con 0.5 g de carburo de silicio (SiC) para evitar problemas de difusión de gases y sobrepresión. Los catalizadores analizados fueron: CN y CA, este último con tres contenidos de sulfato determinados como azufre total (1.9, 0.7 y 0.4 %p/p) para evaluar su efecto en la actividad catalítica.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica del catalizador nuevo y agotado

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis químico elemental de los catalizadores nuevo y agotado. Como puede observarse en la Tabla 1, tanto en CN como en CA el elemento en mayor abundancia es el titanio, seguido por el calcio y el azufre. La contribución del oxígeno no se presenta en la tabla sin embargo, las especificaciones técnicas proporcionadas por el proveedor comercial del catalizador indican que está formado por un mínimo de 90.1 % de TiO₂ (o 99.9 % de la suma de TiO₂ + CaSO₄).

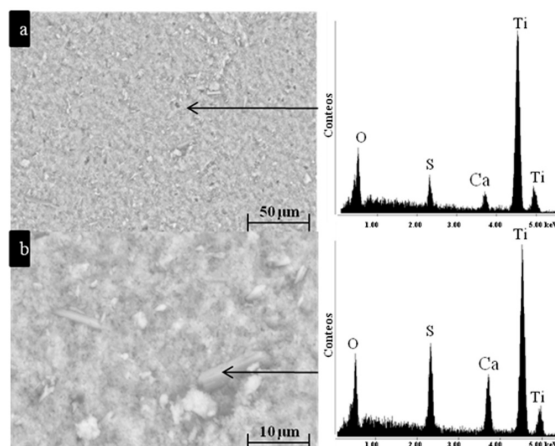
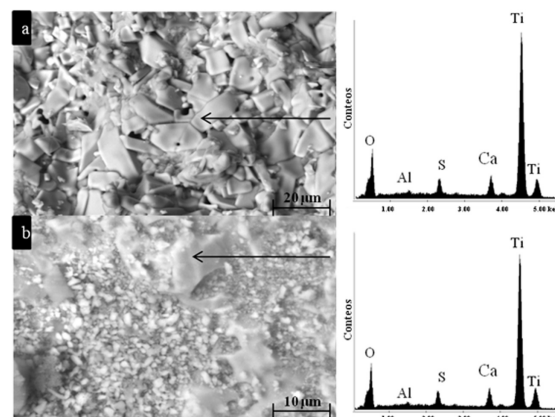
El análisis químico elemental también reveló la presencia, en pequeñas cantidades, de silicio (Si), aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe) y circonio (Zr), indicando la existencia de sustancias promotoras, las cuales generalmente se adicionan para incrementar la actividad del catalizador (Martínez y López (2006); Nurunnabi y Turn (2015); Smil, 2004).

Tabla 1. Análisis químico elemental del catalizador de TiO₂ nuevo (CN) y agotado (CA).

Elemento	CN (% p/p)	CA (% p/p)
Ti	47.4	47.2
Ca	1.60	1.30
S	3.20	1.90
C	0.08	0.06
Si	0.10	0.07
Al	0.06	0.90
Cu	0.01	0.005
Fe	0.03	0.16
Zr	0.15	0.10

Considerando el límite de detección del equipo, los elementos Si, Cu y Zr se mantienen constantes en ambos catalizadores analizados (CN y CA), lo cual indica que no hay pérdida de éstos durante las reacciones en el proceso Claus al que fue sometido el catalizador. El aumento de aluminio en el catalizador agotado, probablemente se deba al arrastre de este elemento proveniente de un lecho delgado formado por alúmina, el cual se coloca en la parte inicial y final del reactor para proteger al catalizador y alargar su vida útil. Un dato interesante es la concentración de carbono, la cual permanece prácticamente igual en ambos catalizadores analizados. Lo anterior es un indicador de que la pérdida de actividad del catalizador agotado no se debe precisamente a una desactivación por coquización. Por otro lado, se observa que el catalizador agotado tiene menor cantidad de azufre que el catalizador nuevo. La razón de la presencia de azufre en CN es que éste se encuentra como CaSO₄, el cual actúa como estabilizador del TiO₂. En el catalizador agotado se observó un contenido menor de azufre (1.9 %p/p). Esto se puede deber a que durante el proceso termoquímico, ocurrido dentro del reactor catalítico ocurrieron cambios en la composición del material, y esto condujo a la pérdida de sulfato debido a los constantes ciclos de reacción a los que éste estuvo expuesto. De lo anteriormente observado se deduce que la razón de la pérdida de actividad del catalizador radica más en un cambio estructural de los compuestos que lo conforman más que de la composición química elemental, ya que no ocurrió desactivación por ensuciamiento o envenenamiento por azufre. Para profundizar el conocimiento en este aspecto, se procedió a realizar análisis de MEB.

La Fig. 2 muestra las imágenes MEB del CN y los espectros por dispersión de energía (EDS) correspondientes, observándose partículas homogéneas ricas en titanio y partículas de mayor

Fig. 2. Imágenes MEB del catalizador de TiO₂ nuevo (a) 500x y (b) 2000x y correspondientes espectros EDS.Fig. 3. Imágenes de MEB del catalizador agotado de TiO₂ (a) 1000x y (b) 2000x y correspondientes espectros EDS.

tamaño de formas alargadas con contenido de Ti, S, Ca, y O. Cabe señalar que el método de preparación de la muestra para su análisis no fue el adecuado ya que se aprecia brillantez, causada por la acumulación de cargas.

Las micrografías del CA (Fig. 3) muestran laminas definidas tipo hojuelas con una distribución de tamaño heterogéneo y formas irregulares, cuyo tamaño de partícula oscila entre 3 y 25 μm . A mayor resolución (2000x) se observan zonas sinterizadas. En el EDS se observa la presencia de Ti, O, S, Ca y Al, el cual está en relación con los resultados de DRX que se presentan más adelante (Fig. 4) donde se observaron polimorfismos de TiO₂, Al₂O₃ y CaSO₄.

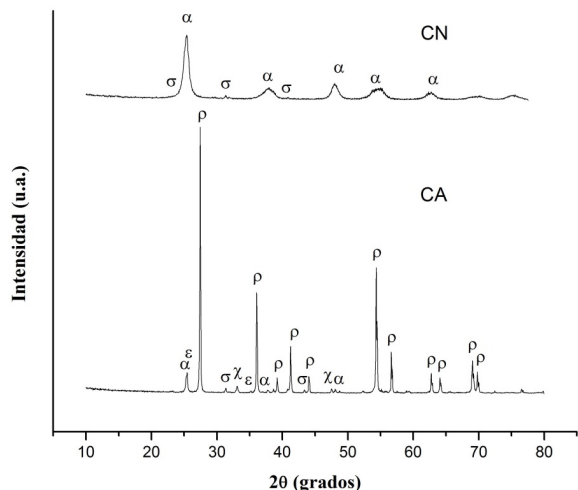


Fig. 4. Patrones de DRX de CN y CA. α = TiO_2 (anatasa), ρ = TiO_2 (rutilo), ξ = CaTiO_3 , σ = CaSO_4 y ε = Al_2O_3 .

El patrón de DRX del CN mostrado en la Fig. 4, pone en manifiesto la presencia de anatasa (TiO_2) y anhidrita (CaSO_4). De acuerdo, a Samantaray y Parida (2003) el CaSO_4 está presente debido a la estabilidad e incremento en la actividad que proporciona, mediante el aumento de la superficie específica y los sitios ácido/base. También en la Fig. 4 se observa el patrón de DRX de la muestra de CA. Es evidente la transformación estructural que ha sufrido el catalizador, en el cual prácticamente la totalidad de anatasa ha sufrido metamorfismo hacia su fase rutilo. La transformación de fase anatasa a fase rutilo es resultado de los constantes ciclos de reacción y temperaturas a las que estuvo expuesto en los centros de procesamiento de gas natural. Cabe mencionar que adicional a la transformación estructural del TiO_2 , también se observó la formación de CaTiO_3 y la presencia de Al_2O_3 . La aparición de CaTiO_3 es resultado de las condiciones de reacción, mismas que promovieron su formación a partir del TiO_2 y del CaSO_4 . La presencia de Al_2O_3 seguramente se debe, como se mencionó previamente, a la contaminación del catalizador con partículas de este compuesto provenientes de un lecho protector colocado en la entrada y salida del reactor.

Los datos texturales de CN y CA se enlistan en la Tabla 2, de acuerdo con los valores del diámetro de poro, los catalizadores tienen una estructura mesoporosa (Ramos-Ramírez y col., 2015; Díaz de León-Cabrero y Sánchez-Castillo (2016)). También se observa que la superficie específica decrece considerablemente en CA en comparación con CN,

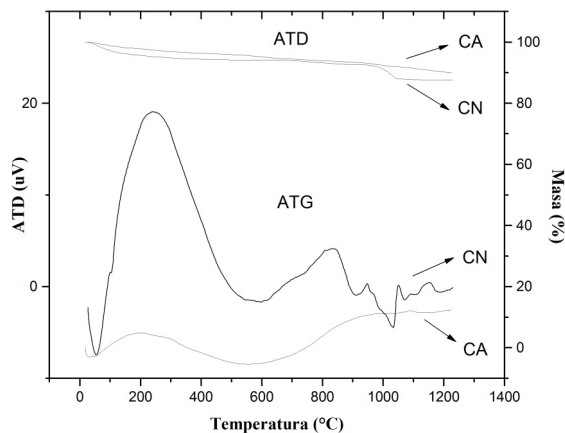


Fig. 5. ATG y ATD de CN y CA.

Tabla 2. Propiedades texturales de CN y CA.

Muestra	S_{BET}^a (m^2/g)	V_p^b (cm^3/g)	D_p^c (nm)
CN	130	0.3480	8.90
CA	1.40	0.0087	20.00

^aBET Superficie específica calculada a $P/P_0 = 0.05$ - 0.25 .

^bVolumen total de poro estimado a $P/P_0 = 0.95$.

^cBJH Diámetro de poro calculado de la línea de desorción.

mientras CN presenta una superficie específica de $130 \text{ m}^2/\text{g}$, en CA es de tan solo $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta disminución puede ser resultado de la sinterización como lo muestra el análisis MEB del CA (Fig. 3), así como de la transformación de fase anatasa a rutilo.

Los resultados de los análisis termogravimétrico y térmico diferencial de CN y CA se observan en la Fig. 5. El análisis térmico diferencial de CN muestra una endoterma alrededor de los 100°C debida a la pérdida de agua no-enlazada con una pérdida en peso del $\sim 6\%$ de acuerdo al análisis termogravimétrico, enseguida se observa una exoterma con una altura máxima a los 220°C . A temperaturas de 850°C se observan una exoterma que indica la transición de fase de anatasa a rutilo. A los 900°C inicia la descomposición del CaSO_4 mostrada con una endoterma con un máximo a 1000°C con una pérdida de peso del $\sim 6.0\%$ por la eliminación de óxidos de azufre. El análisis termogravimétrico de CA muestra una pérdida en peso gradual hasta los 1200°C , la cual está asociada a la pérdida de agua no-enlazada como se observa en la endoterma del análisis térmico diferencial a los $\sim 80^\circ\text{C}$ y a la descomposición de los sulfatos a mayores temperaturas ($\sim 900^\circ\text{C}$). En general se presenta una menor pérdida en peso ($\sim 10\%$) en el CA que en el

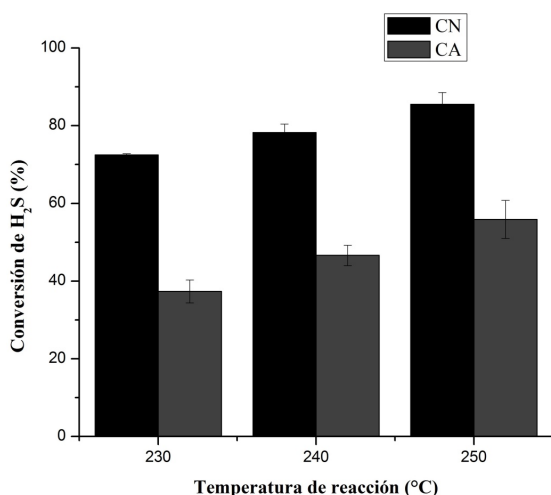


Fig. 6. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de H₂S utilizando catalizador de TiO₂ nuevo (CN) y agotado (CA).

CN lo cual se atribuye a la menor cantidad de CaSO₄ en el CA, compuesto que proporciona estabilidad al catalizador.

Mediante la información obtenida a través del análisis térmico gravimétrico y diferencial se determinó la temperatura a la cual ocurre la transición de fase anatasa a rutilo en CN (850°C). Los sulfatos presentes proveen de estabilidad térmica al TiO₂ conduciendo a una transformación polimórfica hasta los 800°C, la cual, es una temperatura que no se alcanza en los reactores catalíticos de la unidad Claus. Sin embargo, en ocasiones cuando se observa disminución en los rendimientos de reacción una práctica es incrementar la temperatura del reactor para mantener la eficiencia del proceso, conduciendo al deterioro del catalizador mediante la transformación de fases cristalinas y sinterización.

3.2 Actividad del catalizador de TiO₂ en la oxidación del H₂S

La evaluación de la actividad de los catalizadores se llevó a cabo a temperaturas de 230, 240 y 250°C. Estas temperaturas se seleccionaron ya que se encuentran en el rango de las temperaturas utilizadas en el proceso Claus a escala industrial. En la Fig. 6 se presenta el porcentaje de conversión de H₂S a diferentes temperaturas de reacción (230, 240 y 250°C) utilizando los catalizadores CN y CA. El catalizador CN mostró una conversión de H₂S del 85.50 % ± 3.05 a 250°C. En el caso de CA el mayor porcentaje de conversión se observó también

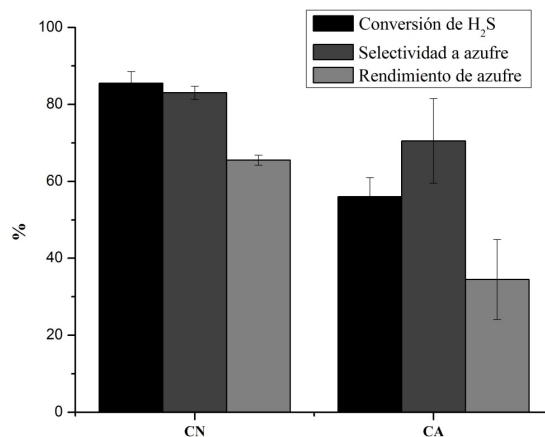


Fig. 7. Actividad catalítica del CN y del CA a 250°C.

a 250°C y fue del 55.86 % ± 5.00. Los resultados demuestran que la temperatura de reacción influye considerablemente en la conversión del H₂S y en la selectividad hacia azufre. Además, a pesar de que CA presenta más del 50 % de su actividad inicial, en procesos industriales esa actividad no es suficiente para satisfacer los requerimientos de conversión o producción, por lo que es reemplazado. De acuerdo con la información de la Fig. 7 la conversión del H₂S, la selectividad y el rendimiento de azufre, de la reacción catalizada por CA a 250°C, se ven disminuidos como resultado de la pérdida de superficie específica, transformación de la fase estable catalíticamente anatasa y por la disminución en el contenido de sulfatos. El último punto es corroborado por los resultados observados en la Fig. 8 donde se puede deducir que la selectividad y el rendimiento de la reacción se ven afectados al emplear CA con el mismo grado de degradación térmica pero menor contenido de sulfatos (0.7 y 0.4 % de azufre) comparado con los resultados de CA (1.9 % azufre) mostrados en las Figs. 6 y 7. En el caso del CA con 0.7% de azufre la conversión del H₂S se ve reducida en un 7 % y en el CA con 0.4 % de azufre en un 32 %. La conversión del H₂S, la selectividad a azufre y el rendimiento de azufre fueron calculados mediante las siguientes ecuaciones (5)-(7):

$$\text{Conversión del H}_2\text{S (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{salida}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Selectividad a azufre (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{salida}} - [\text{SO}_2]_{\text{salida}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}} \times [\text{H}_2\text{S}]_{\text{salida}}} \times 100 \quad (6)$$

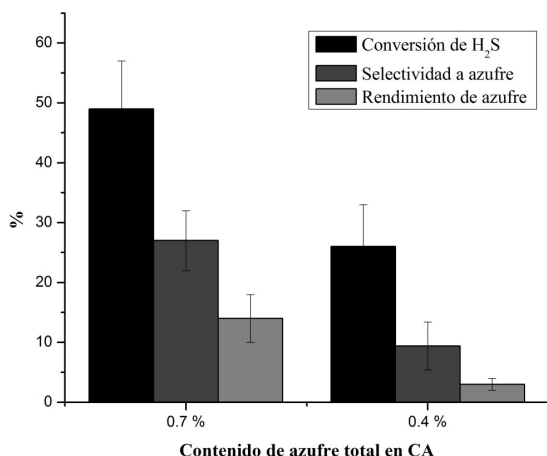


Fig. 8. Efecto del contenido a sulfato, calculado como azufre total (0.7 y 0.4 %p/p), en la actividad catalítica del CA a 250°C.

$$\text{Rendimiento de azufre (\%)} = \frac{\text{Conversión del H}_2\text{S} \times \text{Selectividad a azufre}}{100} \quad (7)$$

Los resultados de los análisis fisicoquímicos y de actividad catalítica del CA, demuestran que el catalizador tiene un grado avanzado de desactivación por lo que ya no es adecuado su uso en el proceso Claus. En la industria química y petroquímica se buscan estrategias para la regeneración de la actividad catalítica de los catalizadores agotados, con la finalidad de reutilizarlos en los mismos procesos industriales y reducir costos de operación. Entre las investigaciones realizadas para la reactivación de catalizadores se encuentran metodologías a base de tratamientos térmicos y químicos. Sin embargo, el lavado con solventes o tratamientos térmicos producen una baja regeneración (Gandhi y col., 2012). En un trabajo previo realizado por nuestro equipo de trabajo (Cruz-Ortiz y col., 2015), el catalizador agotado de TiO₂, utilizado en el presente estudio, fue empleado como materia prima para la síntesis de materiales antibacteriales mostrando una alternativa prometedora para su reutilización.

Conclusiones

Se investigaron las causas de la desactivación de un catalizador de TiO₂ proveniente de un proceso Claus. La disminución de la actividad catalítica fue resultado de la degradación térmica y pérdida de sulfatos,

presentes como estabilizantes en el catalizador, lo cual reduce considerablemente la selectividad y el rendimiento de la reacción. En las plantas de procesamiento de gas natural se utilizan grandes cantidades de catalizadores los cuales al perder su actividad catalítica tienen que ser reemplazados, lo que genera un área de oportunidad para estudiar estrategias de regeneración o reutilización.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico otorgado por el CONACyT mediante el proyecto 138286.

Nomenclatura

Ton	toneladas
CA	catalizador de TiO ₂ agotado
CN	catalizador de TiO ₂ nuevo
MEB	microscopía electrónica de barrido
DRX	difracción de rayos X
EDS	espectroscopia por dispersión de energías de rayos X
ATG	análisis térmico gravimétrico
ATD	análisis térmico diferencial

Símbolos griegos

α	TiO ₂ (anatasa)
ρ	TiO ₂ (rutilo)
ξ	CaTiO ₃
σ	CaSO ₄
ε	Al ₂ O ₃

Referencias

- Alas, S.J. (2014). Estudio del efecto de sitios inertes en la reacción CO+O₂ en Pt (100) por simulaciones de Monte Carlo dinámico. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 811-821.
- Bartholomew C.H. y Farrauto R.J. (2011). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. John Wiley and Sons, New Jersey, USA.
- Clark, P. D., Dowling, N. I., Huang, M., Okemona, O., Butlin, G. D., Hou, R. y Kijlstra, W. S. (2002). Studies on sulfate formation during the conversion of H₂S and SO₂ to sulfur over activated alumina. *Applied Catalysis A General* 235, 61-69.
- Cruz-Ortiz, B.R., Cortes-Hernández, D.A., Díaz-Jimenez, M.L., Mauricio-Benavides, J.E. (2015). Antibacterial activity of TiO₂-CaSiTiO₅

- materials synthesised from a spent catalyst. *Ceramics International* 41, 2484-2491.
- Díaz de León-Cabrero, M. y Sánchez-Castillo, M.A. (2016). Bases para la conversión de triglicéridos y fosfolípidos en combustibles verdes usando catalizadores mesoporosos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 111-128.
- Gandhi, V. G., Mishra, M. K., Joshi, P. A. (2012). A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 1902-1907.
- Lloyd, L. (2011). *Handbook of Industrial Catalysts*. Springer Science, New York.
- Martínez, A. y López, C. (2006). Catalizadores de fischer-tropsch basados en cobalto soportado sobre sílices mesoporosas ordenadas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 167-177.
- Montero, C., Ochoa, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G. (2015). Monitoring NiO and coke evolution during the deactivation of a Ni/Al₂O₃-aAl₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. *Journal of Catalysis* 331, 181-192.
- Nurunnabi, M. y Turn, S.Q. (2015). Pore size effects on Ru/SiO₂ catalysts with Mn and Zr promoters for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology* 130, 155-164.
- Ramos-Ramírez, E., Gutiérrez-Ortega, N.L., del Ángel-Montes, G., Tzompantzi-Morales, F., Acevedo-Aguilar, F. y Mendoza-Puga, L.E. (2015). Materiales mesoporosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 711-722.
- Samantaray, S. K., Parida, K.M. (2003). Effect of anions on the textural and catalytic activity of titania. *Journal of Material Science* 38, 1835-1848.
- SENER-CONACyT fondos sectoriales constituidos. Disponible en: <http://www.conacyt.gob.mx/index.php/convocatorias-conacyt/convocatorias-conacyt/convocatorias-fondos-sectoriales-constituidos/convocatoria-sener-conacyt-hidrocarburos-1/convocatorias-cerradas-fondos-sectoriales-constituidos-sener-conacyt-1/convocatoria-2009-03-sener-conacyt-hidrocarburos-1/3710-388/file>. Accesado: 1 Noviembre 2015.
- Smil, V. (2004). *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. MIT Press. Cambridge, Massachusetts, USA.
- Trimm, D. (2001). The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A General* 212, 153-160.
- ZareNezhad, B. (2009). An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for Claus SRU converters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 143-147.