

Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/SiO₂/Al₂O₃. Estudio por FTIR de la interacción ácido cítrico-soporte

A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre*, J. Ramírez

UNICAT, Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
Cd. Universitaria, México, DF, 04510, México

(Received: June 8th, 2015; Accepted: February 18th, 2016)

Se estudió la interacción entre ácido cítrico y alúmina recubierta de sílice mediante espectroscopia de FTIR. Los resultados indican que el ácido cítrico se coordina con los sitios Lewis de Al³⁺ y forma enlaces por puente de hidrógeno especialmente con los grupos OH tipo II y tipo III de la alúmina eliminándolos casi por completo al incorporar 15 % de AC, disminuyendo así la acidez total del soporte y la posibilidad de interacciones fuertes metal – soporte entre la alúmina y las fases de Mo en el catalizador final de HDS. El efecto del ácido cítrico es mayor en el catalizador preparado por el método de postratamiento donde la disminución de la acidez da lugar a catalizadores con cristalitas de MoS₂ más pequeños y con mayor número de sitios activos, provocando un aumento del 22 % de la actividad de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Palabras clave: Hidrodesulfuración; catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃; ácido cítrico; FTIR

The interaction of citric acid with alumina grafted with silica was studied by infrared spectroscopy. The results indicate that citric acid coordinates to the Al³⁺ Lewis centers and interacts by hydrogen bonding with the type II and III hydroxyl groups in the alumina support, which after the addition of 15 wt% citric acid to the alumina support are almost completely eliminated, decreasing the acidity and the possibility of strong metal-support interactions between the alumina support and the Mo phases in the final HDS catalyst. The effect of citric acid is greater in the catalyst prepared by post-treatment in which the decrease in acidity results in catalysts with smaller MoS₂ crystallites and higher number of active sites, resulting in an increase of 22 % in the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene.

Keywords: Hydrodesulfurization; NiMo/SiO₂/Al₂O₃ catalysts; citric acid; FTIR

Introducción

Las estrictas regulaciones ambientales en materia de combustibles de transporte como diésel y gasolina imponen contenidos de S menores a 10 ppm. Estos niveles de azufre sólo pueden lograrse utilizando catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) muy activos que remuevan moléculas refractarias como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [1,2]. En general, los catalizadores de hidrodesulfuración están compuestos de sulfuro de molibdeno soportado en Al₂O₃, promovido con Co o Ni al cual se agrega algún aditivo para mejorar la dispersión, promoción y/o sulfurabilidad [3]. Diferentes vías se han empleado para mejorar el comportamiento de los catalizadores de HDS. Una de ellas consiste en utilizar soportes diferentes a la alúmina o modificar su superficie para disminuir la interacción metal-soporte. En particular, el uso de alúmina injertada superficialmente con pequeñas cantidades de SiO₂ ha mostrado incrementos importantes en la actividad hidrodesulfuradora de los catalizadores [4,5]. Al incorporar SiO₂ a la alúmina se pretende cancelar los grupos OH más reactivos y así optimizar la dispersión y mejorar la sulfurabilidad de las fases activas. Otras estrategias para incrementar la actividad de los catalizadores de HDS se basan en utilizar aditivos que ayuden a dispersar las fases activas o agentes quelantes que retrasen la sulfuración del promotor para lograr que ésta se lleve a cabo cuando la fase principal, MoS₂, ya se haya formado. De esta manera es posible disminuir la formación de fases segregadas de

sulfuro de Ni o Co y lograr una mayor decoración de los bordes de los cristales de MoS₂ con Co o Ni para formar lo que se conoce como la fase mixta Co(Ni)MoS, que es la fase promovida activa en hidrodesulfuración [6].

Entre los aditivos utilizados para incrementar la actividad de los catalizadores de HDS se encuentra el ácido cítrico (AC) [7,8]. Sin embargo, la literatura muestra resultados discrepantes en cuanto al uso de ácido cítrico para mejorar la actividad de catalizadores de hidrodesulfuración [7,9]. Se sabe que el incremento en la actividad catalítica al adicionar ácido cítrico depende de: La relación molar entre metal y agente quelante, del pH de impregnación, del método de incorporación (durante la preparación o como postratamiento), y del método de secado y/o calcinado [5]. Un aspecto que no se conoce claramente es qué papel desempeña el AC cuando la impregnación se lleva a cabo a pH ácido que, de acuerdo a la química de soluciones, no se forman complejos de Ni (Co) o Mo [9,10], pues aun usando estas condiciones de preparación, se reportan incrementos en la actividad catalítica. En la literatura se ha reportado que el uso de AC reduce la interacción metal-soporte, facilitando la sulfuración de los precursores oxidados pero también, que ocasiona la aglomeración de la fase activa y que deja residuos carbonosos en el catalizador [10-14]. Algunos de estos trabajos sugieren que, la disminución de la interacción metal-soporte se debe a que el AC interacciona con el soporte y disminuye el número de grupos OH disponibles para interaccionar con átomos de Mo durante la preparación del catalizador, reduciendo la interacción MoS₂-Al₂O₃ [15],

* aidag@unam.mx

o bien que forma un complejo superficial con el molibdeno durante la impregnación [16,17]. No se ha publicado un estudio que analice la interacción del AC con el soporte de alúmina y qué efecto causa esto sobre las fases soportadas y su actividad catalítica.

En el presente trabajo, se analizará cómo se alteran las propiedades de dispersión, acidez superficial, población de sitios activos y actividad catalítica de catalizadores NiMo soportados sobre alúmina modificada con 4 % en peso de SiO₂ cuando al catalizador se adiciona AC de forma simultánea o como postratamiento a los catalizadores oxidados. La interacción del ácido cítrico con los grupos OH del soporte catalítico se analiza mediante espectroscopia de infrarrojo (IR) de muestras de SiO₂(4 %)/Al₂O₃ impregnadas con cantidades variables de AC. Los efectos causados a los sitios ácidos en la superficie del soporte por la adición de AC se analizan mediante la adsorción de piridina (IR-Py), mientras que las variaciones en los sitios promovidos y no promovidos de la fase sulfurada soportada se examinan mediante la adsorción de CO (IR-CO).

Materiales y Métodos

Para obtener el soporte, SiO₂(4 %)/Al₂O₃, que en adelante será llamado SA, se preparó una suspensión de γ -alúmina (SASOL) en etanol anhidro (Aldrich, ≥ 99 %), con la cantidad necesaria de tetraetilortosilicato (Aldrich, 98 %) para obtener un contenido de SiO₂ de 4 % en peso en el soporte manteniéndose en agitación durante 24 h a 72 °C. Después de esto, la suspensión se filtró en vacío, se secó a 100 °C por 24 h y finalmente se calcinó a 550 °C por 4 h. Trabajos previos han demostrado que con 4 % peso de SiO₂, en la superficie del soporte de Al₂O₃ no se detectan los grupos OH's unidos a Al³⁺ en coordinación tetraédrica, debido a la reacción entre el Si y estos sitios OH [4,5].

Los catalizadores se prepararon por impregnación a volumen de poro de Mo y Ni, utilizando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio (Aldrich) y nitrato de níquel hexahidratado (Aldrich) en las cantidades adecuadas para obtener una concentración de 2.8 átomos de Mo/nm² y una relación de Ni/(Ni+Mo) = 0.3. Después de la impregnación, los catalizadores se colocaron en un ambiente húmedo saturado de agua, se secaron a 100 °C durante 12 h y se calcinaron a 550 °C durante 4 h. Los catalizadores con ácido cítrico (AC) se prepararon mediante dos procedimientos: impregnación simultánea, pH de solución igual a 1, (NiMo-AC) y postratamiento (AC/NiMo) utilizando una relación molar AC/Mo = 1, el procedimiento de preparación se puede consultar en [5,18]. En estos catalizadores se evitó el paso de calcinación para preservar el efecto del ácido cítrico cuya descomposición comienza alrededor de 200 °C [19,20].

Las evaluaciones de la actividad catalítica se llevaron a cabo sulfurando previamente los catalizadores a 400 °C (1 °C/min) en una mezcla de H₂S/H₂ (15 % vol.), posteriormente el catalizador se transfirió evitando el contacto con el aire a un reactor intermitente que contenía una solución de 1000 ppm de azufre como

4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en decano, la reacción se llevó a cabo a 1200 psi de hidrógeno y 320 °C. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP6890.

Para medir la longitud y apilamiento promedio de los catalizadores sulfurados, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 con una resolución punto a punto de 1.9 Å.

Los catalizadores y soporte preparados se caracterizaron mediante espectroscopia FTIR, utilizando un espectrofotómetro Thermo Nicolet modelo 6700 con una resolución de 4 cm⁻¹. Para el análisis de las muestras se prepararon pastillas de aproximadamente 8 mg/cm² de los catalizadores y soporte molidos finamente. Estas pastillas fueron introducidas en una celda de vidrio con ventanas de KBr y desgasificadas en alto vacío a 450 °C durante 4 h con el propósito de eliminar agua e impurezas adsorbidas. Para analizar los grupos OH del soporte, se prepararon pastillas de alúmina, SA y SA impregnada con diversas cantidades de AC (3, 5, 10 y 15 %).

Para seguir la descomposición del AC sobre el soporte SA, se preparó una pastilla de SA impregnada con 15 % de AC la cual se calentó progresivamente desde 50 hasta 450 °C manteniendo cada temperatura durante 15 minutos para posteriormente registrar el espectro IR.

El estudio de los sitios activos en la fase sulfurada se realizó mediante la adsorción de CO y su análisis por FTIR. Las pastillas hechas con el polvo de catalizador se sulfuraron a 400 °C por 4 horas (1 °C/min), utilizando una corriente de H₂S/H₂ (15 % v/v). Transcurrido este tiempo, las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Los catalizadores sulfurados se desgasificaron en alto vacío a 450 °C durante 2 h (5 °C/min) y posteriormente se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. La adsorción de CO se realizó a temperatura de nitrógeno líquido, la cantidad de CO introducida en la celda corresponde a 1 Torr de CO en equilibrio con la muestra, registrándose enseguida el espectro IR.

Resultados y discusión

Actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores hacia la ruta de hidrogenación en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se muestran en la Tabla 1. Para el catalizador AC/NiMo, la actividad se incrementa 22 % con respecto al catalizador sin ácido cítrico. El incremento en la actividad va acompañado de un incremento en la selectividad (θ = productos de hidrogenación/productos de desulfuración directa) de 37 %, lo que sugiere que el aumento en la actividad catalítica se debió a la formación de más sitios de hidrogenación.

Microscopía electrónica de transmisión

La dispersión de MoS₂ en los catalizadores se caracterizó utilizando TEM. Las micrografías obtenidas mostraron una gran cantidad de cristalitas de una sola capa y algunos con

Tabla 1. Actividad catalítica y selectividad para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en un reactor batch a 320°C y 1200 PSI.

Catalizador	Actividad catalítica $k \times 10^{22}$ ($\text{cm}^3/\text{at Mo-s}$)	Selectividad al 50% de conversión θ
NiMo	1.09	6.5
NiMo-AC	1.15	6.7
AC/NiMo	1.34	8.93

Los valores en *itálica* fueron tomados de [5]

θ = Productos de hidrogenación / Productos de desulfuración directa

dos o tres capas. En general, la adición de AC disminuyó la longitud de los cristalitas, sin modificar el apilamiento promedio de ~ 1.2 , como se muestra en la Tabla 2. En particular, el catalizador AC/NiMo presenta cristales de MoS_2 con menor longitud promedio y ligeramente más apilados (ver Tabla 2).

Este resultado está de acuerdo con lo reportado por Huifeng *et al.* [10], quienes indican que adicionar AC por postratamiento a un catalizador puede redispersar al MoO_3 formado durante la calcinación de los catalizadores.

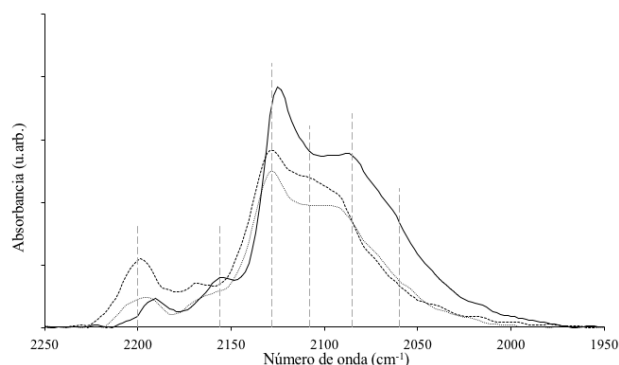
Adsorción de CO en catalizadores sulfurados NiMo/SA adicionados con ácido cítrico

El CO ha probado ser una molécula sonda con grandes ventajas para la caracterización del soporte y los sitios activos en catalizadores de HDS de Mo promovidos con cobalto o níquel, ya que aporta información sobre los sitios Al^{3+} y OH's del soporte y los sitios coordinativamente insaturados (CUS), promovidos y no promovidos presentes en la fase sulfurada [21].

Los espectros de infrarrojo después de la adsorción de CO, Figura 1, muestran las bandas características de CO adsorbido en sitios de Mo y del soporte mencionadas en la literatura [21,22]: Mo no promovido (2108 cm^{-1}), NiS_x (2085 cm^{-1}), Mo parcialmente promovido (2060 cm^{-1}), y Mo 100 % promovido (2128 cm^{-1}), además de las dos bandas correspondientes al soporte en 2200 y 2156 cm^{-1} atribuidas respectivamente a la coordinación de CO en sitios Lewis de la alúmina (Al^{3+}) [23] y a la interacción de CO enlazado por puente de hidrógeno con los grupos OH del soporte.

En la Figura 1 también se observa que la intensidad del espectro de IR se modifica dependiendo del método de preparación utilizado, esto se puede relacionar con la cantidad de sitios presentes en la superficie del catalizador. La intensidad de la banda correspondiente a sitios 100% promovidos ($\sim 2128 \text{ cm}^{-1}$) disminuye en el orden $\text{AC/NiMo} > \text{NiMo-AC} > \text{NiMo}$, lo que indica que adicionar AC mediante postratamiento favorece la incorporación de Ni a los bordes de los cristalitas de MoS_2 , formando una mayor concentración de sitios activos de fase promovida (NiMoS).

La utilización de CO como molécula sonda en catalizadores NiMo, permite analizar el tipo de sitios presentes, sin embargo no es posible cuantificar de manera precisa la concentración de sitios promovidos y no promovidos, ya que desde los primeros pulsos de CO la adsorción ocurre en todos los sitios sulfurados, lo que impide

**Figura 1.** Espectros de FTIR con CO adsorbido (1 Torr al equilibrio) para catalizadores: NiMo (····), NiMo-AC (----) y AC/NiMo (—).

determinar el coeficiente de absorción para cada banda de IR. Sin embargo, un análisis de la relación de intensidades de las bandas en 2128 cm^{-1} y en 2108 cm^{-1} para cada espectro, indica que la relación de sitios promovidos a no promovidos es mayor en el catalizador preparado por el método de postratamiento, respecto del preparado por impregnación simultánea (1.38 vs 1.29 respectivamente). Además, en el primero se observa más definido el hombro asignado a Mo parcialmente promovido localizado en 2060 cm^{-1} .

El mejor desempeño catalítico observado para el catalizador calcinado donde el ácido cítrico se incorporó por postratamiento (AC/NiMo) se atribuye al efecto de disolución del ácido cítrico sobre las partículas de MoO_3 formadas en el catalizador después del proceso de calcinación. De acuerdo con lo reportado en la literatura [7,10], el ácido cítrico “redispersa” las especies de molibdeno al interactuar con los óxidos formados (MoO_3) durante el proceso de calcinación. Esto promueve la dispersión de borde de las partículas formadas de MoS_2 en la superficie del catalizador durante el proceso de sulfuración (activación), dando lugar a catalizadores con un mayor número de sitios activos como se observó en los experimentos de adsorción de CO y en los resultados de microscopía de transmisión donde la dispersión de borde es mayor para el catalizador preparado por postratamiento.

En el espectro IR del catalizador AC/NiMo la banda en 2128 cm^{-1} asignada a CO adsorbido en borde de Mo 100 % promovido, se desplaza 4 cm^{-1} hacia menores números de onda. De acuerdo a la literatura [15], este desplazamiento

Tabla 1. Tamaño, apilamiento y dispersión de los cristalitas de MoS_2 en los catalizadores preparados calculados a partir de micrografías de TEM.

Catalizador	Longitud promedio del cristal (Å)	Apilamiento promedio	Dispersión
			Mo de borde / Mo totales
NiMo	42.3	1.2 85% (1 capa)	0.22
NiMo-AC	36.8	1.25 83% (1 capa)	0.24
AC/NiMo	30	1.24 82% (1 capa)	0.27

Los valores en *itálicas* fueron tomados de [5].

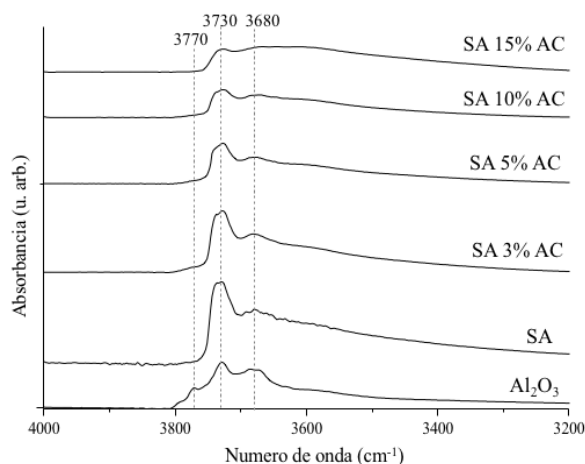


Figura 2. Espectros FTIR de SA con diversos contenidos de AC (0-15%) y Al_2O_3 como referencia después de desgasificación a $T=450^\circ\text{C}$.

indica una mayor densidad electrónica del MoS_2 lo que incrementa el carácter metálico del sitio y favorece las reacciones de hidrogenación; cuando se adiciona AC por impregnación simultánea, el máximo de la banda no se desplaza. De acuerdo con lo anterior, la mayor actividad de los catalizadores con AC se debe a un mayor número de sitios 100 % promovidos.

El CO se utiliza también como molécula sonda para analizar la acidez de los sitios OH del soporte (2156 cm^{-1}) así como los sitios Lewis (correspondientes a Al^{3+} (2200 cm^{-1}) [23]). En el catalizador AC/NiMo, estas bandas se encuentran ligeramente desplazadas hacia números de onda menores con respecto a las obtenidas para los catalizadores NiMo-AC y NiMo, indicando que el AC interactúa con los sitios ácidos de Lewis del soporte de mayor fuerza y deja libres los menos reactivos. Esta interacción del AC con el soporte disminuye la posibilidad de interacción fuerte entre los centros más reactivos de la alúmina y las especies de Mo.

FTIR de sílice- alúmina con diversas cantidades de AC. Análisis de la región de OH's

La interacción del AC con el soporte se investigó por espectroscopía de infrarrojo utilizando muestras de soporte sílice-alúmina (SA) con diferente concentración de AC. Los espectros IR obtenidos en la región de los grupos OH's se muestran en la Figura 2.

En la Figura 2, es evidente que la incorporación de 4% en peso de sílice al soporte de alúmina causa la desaparición de los grupos OH unidos a Al^{3+} en coordinación tetraédrica (banda en 3770 cm^{-1}). El espectro del soporte SA, únicamente muestra bandas correspondientes a grupos OH tipo IIa (3730 cm^{-1}) y tipo III (3680 cm^{-1}). La intensidad de estas bandas disminuye al incrementar el contenido de AC en el soporte. Asimismo, la relación de intensidades entre las bandas en 3730 cm^{-1} y 3680 cm^{-1} se incrementa de 0.79, en el soporte sin AC, a 1.0 cuando se agrega al soporte la misma cantidad de AC que contienen los catalizadores (15 % peso). Este cambio en la intensidad se debe a la interacción preferencial del AC con la mayor parte de los OH's tipo IIa, evitando la posterior interacción de éstos con el Mo, lo que

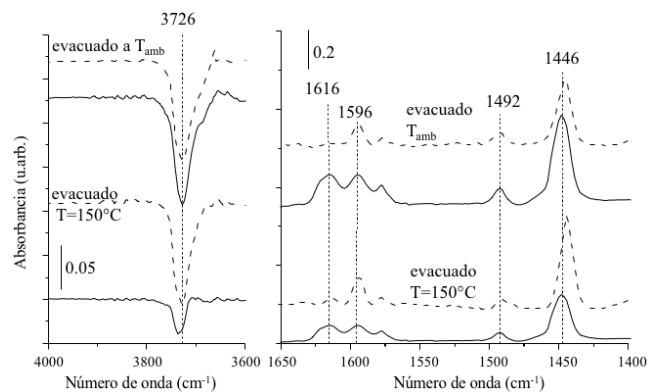


Figura 3. Espectros resta de FTIR con piridina adsorbida en el soporte SA sin AC (línea continua) y SA con 15% de AC (línea punteada). Los espectros fueron registrados después de desgasificación a T_{amb} (arriba) y después de desgasificación a 150°C (abajo).

favorece la formación de estructuras MoS_2 tipo II con alta actividad catalítica durante el proceso de sulfuración.

Adsorción de piridina. Análisis FTIR

La adsorción de piridina y su análisis por FTIR se utiliza para estudiar la acidez superficial de materiales sólidos [24].

Los espectros IR obtenidos después de sustraer el espectro de la superficie limpia del soporte al espectro de la superficie con piridina (espectros resta, ver Figura 3), muestran bandas correspondientes a piridina adsorbida en 1446, 1492, 1577, 1596, 1616 y un hombro en $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$. La banda en 1616 cm^{-1} y el hombro en $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$ se asignan a piridina coordinada en sitios ácidos de Lewis, mientras que las bandas en 1446 y 1596 cm^{-1} corresponden a piridina adsorbida mediante enlace de puente de hidrógeno a grupos hidroxilo como se corrobora al analizar la región de OH's donde aparece una banda con máximo negativo (3726 cm^{-1}) después de la adsorción de piridina. La comparación de la intensidad de las bandas asignadas a piridina coordinada (1450 y 1616 cm^{-1}) muestra que se tiene un mayor número de sitios ácidos de Lewis en el soporte sin AC lo que indica que éste no sólo interacciona con los grupos OH's sino también con sitios ácidos de Lewis de Al^{3+} presentes en el soporte. Estos resultados concuerdan con las observaciones de la adsorción de CO en las muestras sulfuradas.

Descomposición de AC soportado en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Con el propósito de conocer si la interacción del AC con el soporte es de carácter reversible, se registraron espectros de infrarrojo de una pastilla de SA con 15 % de AC a diferentes temperaturas de desgasificación, 50 - 450°C (ver Figura 4). En la región de OH's, después de desgasificación a 50 y 100°C , se observa una banda amplia con máximo en $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a agua adsorbida en la superficie [25] y un pequeño hombro 3730 cm^{-1} asignada a grupos OH tipo IIa. Al incrementar la temperatura de calentamiento, la intensidad del máximo en $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ disminuye y se desplaza hacia mayor frecuencia ($\sim 3600\text{ cm}^{-1}$). Esto indica que la perturbación ocasionada por la presencia de agua en los grupos OH's disminuye.

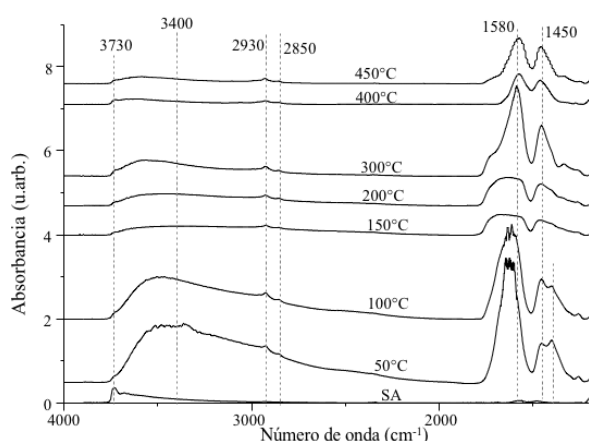


Figura 4. Espectros de FTIR de SA con 15% de AC a distintas temperaturas y espectro de AC como referencia.

Los espectros IR del ácido cítrico soportado son totalmente diferentes que los del ácido cítrico sin soportar. De acuerdo a lo reportado en la literatura [26], la interacción del ácido cítrico con los grupos hidroxilo de la alúmina se puede observar por el desplazamiento hacia menor frecuencia de las bandas en 1750 y 1705 cm^{-1} asociadas a la vibración de estiramiento C=O de los grupos carboxilo presentes en el AC (ver Figura 4)

Las bandas en 1750 y 1705 cm^{-1} , corresponden a la frecuencia de estiramiento del enlace C=O junto con dos bandas localizadas en 1450 y 1405 cm^{-1} que corresponden a grupos carboxilo unidos a grupos CH_2 y se observan claramente hasta una temperatura de calentamiento menor a 150 °C. Estas bandas desaparecen y simultáneamente surgen dos bandas en 1580 y 1450 cm^{-1} asociadas a carboxilatos [26,27], lo que estaría de acuerdo con lo observado por FTIR donde se ve la desaparición de los sitios Lewis de Al^{3+} .

El incremento de la temperatura de desgasificación de 100 hasta 450 °C no permite restablecer las bandas características de grupos hidroxilo libres del soporte (región 3600 - 3800 cm^{-1}), lo que sugiere que las especies orgánicas formadas siguen interaccionando con éstos aún a alta temperatura de desgasificación. En resumen, los espectros de infrarrojo muestran que la molécula de ácido cítrico y sus productos de descomposición interaccionan fuertemente con el soporte.

Conclusiones

El AC se coordina con los sitios Al^{3+} y forma un enlace por puente de hidrógeno con los grupos OH tipo II y tipo III de la alúmina eliminándolos casi por completo al incorporar 15 % de AC, esto disminuye la acidez del soporte y evita la interacción de estos grupos con los precursores de la fase activa.

La interacción AC–soporte es mayor en el catalizador preparado por el método de postratamiento donde la disminución de la acidez dio lugar a catalizadores con cristalitas de MoS_2 más pequeños y mayor número de sitios activos, provocando un aumento del 22 % en la actividad de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Los espectros de infrarrojo mostraron también que la interacción entre el soporte y el AC o sus productos de descomposición es irreversible, lo que mantiene disminuida la interacción de las especies de Mo con el soporte aún después de la sulfuración. Esto llevaría a partículas de MoS_2 mejor sulfuradas y por lo tanto más activas.

Agradecimientos

Agradecemos a la DGAPA-UNAM el apoyo financiero mediante el proyecto PAPIIT IN-113015. A Iván Puente Lee por su ayuda en el análisis de muestras por TEM.

Referencias

- [1]. C. Song, *Catal. Today* **86**, 211 (2003).
- [2]. A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today* **153**, 1 (2010).
- [3]. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis (vol. 11)*, Catal.-Sci. Technol. (Springer, Berlin, 1996).
- [4]. F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Fernández-Vargas, P. Torres-Mancera, R. Cuevas-García, *Catal. Today* **133-135**, 267 (2008).
- [5]. A. Villarreal, J. Ramírez, L. Cedeño Caero, P. Castillo Villalón, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today* **250**, 60 (2015).
- [6]. J.V.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K.K. Nørskov, B.S.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* **224**, 94 (2004).
- [7]. N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A Gen.* **374**, 228 (2010).
- [8]. J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colín, *J. Mol. Catal. A Chem.* **287**, 33 (2008).
- [9]. T.E. Klimova, D. Valencia, J.A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, *J. Catal.* **304**, 29 (2013).
- [10]. H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, *Appl. Catal. A Gen.* **403**, 75 (2011).
- [11]. H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, *Fuel* **116**, 168 (2014).
- [12]. J.A. Mendoza-Nieto, F. Robles-Méndez, T.E. Klimova, *Catal. Today* **250**, 47 (2015).
- [13]. P. Castillo-Villalón, J. Ramirez, J.A. Vargas-Luciano, *J. Catal.* **320**, 127 (2014).
- [14]. D. Valencia, T. Klimova, *Appl. Catal. B Environ.* **129**, 137 (2013).
- [15]. J. Chen, F. Maugé, J. El Fallah, L. Oliviero, *J. Catal.* **320**, 170 (2014).
- [16]. N. Rinaldi, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A Gen.* **360**, 130 (2009).
- [17]. H. Wu, A. Duan, Z. Zhao, D. Qi, J. Li, B. Liu, G. Jiang, J. Liu, Y. Wei, X. Zhang, *Fuel* **130**, 203 (2014).
- [18]. P. Castillo-Villalón, J. Ramirez, R. Castañeda, *J. Catal.* **294**, 54 (2012).
- [19]. D. Wyrzykowski, E. Hebanowska, G. Nowak-Wicz, M. Makowski, L. Chmurzyński, *J. Therm. Anal. Calorim.* **104**, 731 (2011).
- [20]. M.M. Barbooti, D.A. Al-Sammerrai, *Thermochim. Acta* **98**, 119 (1986).
- [21]. A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* **110**, 1261 (2006).
- [22]. A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, *Catal. Today* **70**, 255 (2001).
- [23]. T.H. Ballinger, J.T. Yates, *Langmuir* **7**, 3041 (1991).
- [24]. A. Gutiérrez-Alejandre, G. Laurrabaquio-Rosas, J. Ramírez, G. Busca, *Appl. Catal. B Environ.* **166-167**, 560 (2015).
- [25]. H. A. Al-abadleh, V.H. Grassian, *Langmuir* **19**, 341 (2003).
- [26]. J. Ryczkowski, G. Keresztury, R. Kellner, *Mikrochim. Acta* **231**, 229 (1997).
- [27]. J. Ryczkowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **51**, 501 (1993).