

EFEECTO DE LA PRESENCIA DE CLORO EN CATALIZADORES Pd/ γ -Al₂O₃ SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

EFFECT OF THE PRESENCE OF CHLORINE IN Pd/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS ON THE DIBENZOTIOPHENE HYDRODESULFURIZATION REACTION

EDGAR MAURICIO MORALES; IVAN D. MORA; SONIA A. GIRALDO*;
ARISTÓBULO CENTENO†

Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (UIS), Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia.

*sgiraldo@uis.edu.co

Fecha Recepción: 2 de agosto de 2010

Fecha Aceptación: 7 de marzo de 2011

RESUMEN

En este trabajo se estudió la influencia de la presencia del cloro en catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃, buscando entender la razón de la mejora en la actividad observada en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), cuando estos catalizadores se preparan con precursores clorados comparados con otros preparados con precursores orgánicos como acetilacetatos. Para lograr este objetivo, se analizó el efecto de la incorporación del Cl antes y después de la sal de Pd y el efecto del cambio de las temperaturas de calcinación y de reducción de los catalizadores. Las propiedades ácido-base del catalizador fueron determinadas utilizando el método de distribución de afinidad de protones, lo cual permitió correlacionar la naturaleza y concentración de los diferentes sitios OH presentes en la superficie del catalizador con el comportamiento catalítico. Los resultados mostraron que la presencia de Cl en el catalizador genera cambios en las propiedades ácidas del soporte, creando posiblemente nuevos sitios ácidos Brønsted, lo cual tiene un efecto positivo en la HDS del DBT. Además se observó un aumento importante en la selectividad hacia la ruta de hidrogenación, cuando los catalizadores que contienen cloro son activados a baja temperatura (473 K).

Palabras Clave: orden de impregnación, temperatura de calcinación, temperatura de reducción, hidrogenación

ABSTRACT

In this work, the influence of chlorine in Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts was studied, in order to understand the reason of the improvement in the conversion observed in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT), when these catalysts are prepared from chlorided precursors compared to those prepared from acetylacetonates. In order to achieve this objective, the effect of the incorporation of Cl before and after the Pd salt, and the effect of changing catalysts calcinations and reduction temperatures was analyzed. The acid-base properties of the catalyst were determined using the Proton Affinity Distribution method, which allowed correlating the nature and concentration of the different OH sites present in the catalyst's surface with the catalytic behavior. The results showed that the presence of Cl in the catalyst generates changes in the acid properties of the support, possibly creating new acid Brønsted sites, presenting a positive effect in the HDS of the DBT. It was also observed a very important increase in the selectivity to HYD when the catalysts containing chlorine were activated at low temperature (473 K).

Keywords: impregnation order, reduction temperature, calcination temperature, hydrogenation

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos catalizadores para la desulfuración profunda, está enfocado al hidrotratamiento de moléculas altamente refractarias como los alquildibenzotiofenos. La mejora de la hidrodesulfuración (HDS) por la ruta de la hidrogenación (HID) de moléculas tipo dibenzotiofeno (DBT) es crucial para la HDS profunda de los cortes más pesados de refinería [1], debido a que esta ruta permite eliminar los impedimentos estéricos que presentan éste tipo de moléculas que dificultan su adsorción sobre los sitios activos del catalizador. Los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ preparados con precursores clorados han mostrado tener una alta selectividad hacia la ruta de HID [2]. Por otro lado, diferentes trabajos como el de Chou y Vannice [3] han reportado un aumento significativo en la HID de benceno sobre catalizadores de Pd preparados a partir de un precursor clorado y reducidos a bajas temperaturas. En este sentido, trabajos previos de nuestro laboratorio [2] han mostrado que existe una relación directa entre el desarrollo de la ruta HID de la HDS del DBT y la hidrodesaromatización (HDA), debido a la semejanza que existe entre el mecanismo de reacción de la HDS del DBT vía HID y el mecanismo utilizado usualmente para la HDA. Por esta razón, se podría esperar que modificaciones en el pre tratamiento de los catalizadores que conlleven a un aumento en la actividad en HDA sean favorables para la mejora de la ruta HID. Teniendo en cuenta estos aspectos, en el presente trabajo se decidió analizar el efecto que tiene, la incorporación de cloro y variaciones en las temperaturas de calcinación y de reducción durante la preparación del catalizador Pd/ γ -Al₂O₃, sobre el desarrollo de la ruta de HID en la HDS de DBT.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de Catalizadores

Se usó como soporte una γ -Al₂O₃ Procatalyse (Área superficial BET: 210 m²/g, volumen de poro: 0,62 cm³/g, diámetro de poro: 118 Å) con tamaño de partícula entre 0,3 y 0,6 mm. El soporte se calcinó previamente en flujo de aire por 2 h a 773 K. Los catalizadores se prepararon por impregnaciones húmedas sucesivas. Se utilizó como precursor de Pd una sal orgánica; acetil-acetonato de Pd II (Pd (C₅H₈O₂)₂, Aldrich 99%). La incorporación del

Cl se realizó por impregnación con una solución acuosa de HCl (Merck 37,4% en vol.), ajustando la cantidad de Cl impregnado a la que se obtendría cuando se prepara un catalizador con 2% en peso de Pd a partir del precursor H₂PdCl₄. El precursor de Pd se diluyó en tolueno (Merck) y su cantidad se ajustó para obtener un contenido metálico nominal del 2% en peso. Después de cada impregnación se secó (393 K por 12 h) y calcinó por 4 h, en flujo de aire. En la preparación de los catalizadores se varió: (i) el orden de impregnación del Pd y el Cl, (ii) la temperatura de calcinación (473 y 773 K, respectivamente), y (iii) la temperatura de reducción de los catalizadores antes de los ensayos catalíticos (473 y 673 K, respectivamente). La nomenclatura que se utilizó para la identificación de los catalizadores indica de izquierda a derecha el orden en el que se llevó a cabo la impregnación del Pd y del HCl, y la temperatura de calcinación. Los catalizadores preparados fueron los siguientes: Pd-HCl-773, Pd-HCl-473, HCl-Pd-773, HCl-Pd-473 y Pd-773.

Distribución de afinidad protónica (PAD)

Las medidas de PAD se llevaron a cabo siguiendo el método propuesto por Adachi *et al.* [4]. La titulación potenciométrica se realizó en un titulador automático (Tritoline Alpha SCHOTT). Se disolvieron 0,5 g de catalizador en una solución acuosa de NaNO₃ 0,1 M, esta solución se mantuvo bajo agitación magnética constante. Se agregaron volúmenes de 0,05 mL cada 91 s de HNO₃ 0,1 N hasta llegar a un pH final de 3. De igual forma se realizó para todas las muestras una titulación con NaOH 0,1 N hasta llegar a un pH de 11 [5]. Los datos obtenidos de las titulaciones potenciométricas, el pH en función de los volúmenes acumulados de ácido o base agregados, permiten calcular el consumo de protones empleando un balance protónico, y de esta manera determinar una función de consumo de protones que depende del pH, la cual es equivalente a la isoterma local de adsorción [4,6]. La función de distribución protónica se determinó utilizando el método propuesto por Rudzinski y Jagiello [7]. De acuerdo a la clasificación propuesta por Knözinger [8], existen cinco tipos de grupos OH en la superficie de la alúmina que presentan diferentes características de acidez, denominados: III (2 < pH < 3,5), IIA (3,5 < pH < 5,5), IA (5,5 < pH < 9,5), IB (9,5 < pH < 12) y IIIB (pH < 2; pH > 12) [4,6,9]. Para determinar

las señales de los diferentes grupos OH a sus respectivos pH, se utilizó el criterio de la segunda derivada del rango de datos, lo cual permitió localizar los picos que no se observan a simple vista o que se encuentran solapados con otros en la curva de distribución. Las distribuciones de Gauss fueron las que mejor se adaptaron a los datos para buscar la convergencia del sistema. La cuantificación de cada uno de los tipos de sitios OH se hizo utilizando el área bajo la curva de cada uno de los sitios presentes en la PAD [10]. Para el tratamiento de los datos se utilizó un software especializado (Origin Pro 8). Ésta metodología ha sido validada por diferentes trabajos desarrollados en nuestro laboratorio [11,12].

Evaluación catalítica

El comportamiento de los catalizadores se evaluó en la reacción de HDS de DBT (Sigma-Aldrich, 98%) en un reactor de lecho fijo y flujo continuo. Antes de la reacción, el catalizador se secó *in situ*, a 393 K en flujo de N₂ durante 1 h y se activó a presión atmosférica con H₂. La activación se realizó a dos temperaturas, 473 K (Baja temperatura) y 673 K (Alta temperatura).

La activación a 673 K se hizo durante 3 h, mientras que aquella a 473 K fue durante 4 h. Las condiciones de reacción fueron: T=583 K, P=5 MPa, carga líquida de 30 mL/h y una relación de flujo de H₂(^{STP})/carga líquida= 500 NL/L. La cantidad de catalizador empleado en cada reacción fue de aproximadamente 0,5 g. La composición de la carga líquida fue de 2% en peso DBT (Sigma-Aldrich, 98%), 2% en peso hexadecano (Sigma-Aldrich, 98%) (estándar interno para cromatografía) y 96%

en peso ciclohexano (comercial) utilizado como solvente. En trabajos anteriores se determinó que a estas condiciones no se presentan limitaciones difusionales [2,13].

La actividad catalítica se definió en términos de la conversión de DBT (%C_{DBT}) y la selectividad hacia HID como la relación molar entre los productos de reacción de la ruta de HID, basados en los productos detectados y los esquemas de reacción reportados en la literatura [2]: ciclohexilbenceno (CHB), hexahidro-DBT (HHDBT) y tetrahydro-DBT (THDBT), respectivamente sobre los moles del producto de la ruta de desulfuración directa (DDS): bifenilo (BF) [5].

$$Selectividad = \frac{CHB+HHDBT+THDBT}{BF} \quad (1)$$

$$\% Actividad = \frac{100(CHB+BF+THDBT)}{CHB+BF+HHDBT+THDBT+DBT} \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Distribución de afinidad protónica (PAD)

En la Figura 1 se presenta las curvas de PAD en función del pKa, mostrando cualitativamente los tipos de grupos hidroxilos presentes en cada catalizador antes de ser reducidos. La γ -Al₂O₃ presenta tres picos bien definidos en regiones de pH donde se encuentran los grupos OH tipo III, IA y IB, según la clasificación de Knözinger [8], el grupo IIA no presenta un pico definido, por esta razón su análisis cualitativo se dificulta. La cuantificación de los grupos OH presentes en los catalizadores preparados y en la γ -Al₂O₃ se presenta en la Tabla 1.

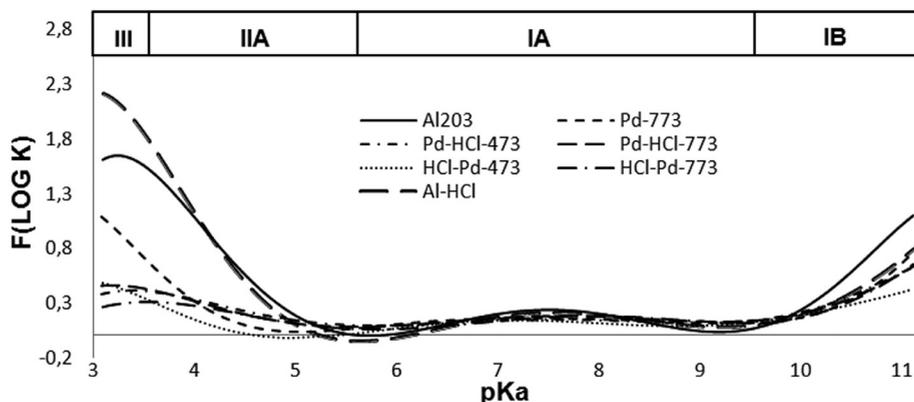


Figura 1. Distribución de afinidad de protones en función del pKa para los soportes y los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃

Tabla 1. Cuantificación de los grupos OH de los soportes y los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃

Soporte o Catalizador	Tipos de sitios [mmol H ⁺ /g catalizador]			
	III	IIA	IA	IB
Al ₂ O ₃	1,647	0,299	0,454	0,796
Al-HCl	1,902	0,903	0,189	0,526
Pd-773	0,541	0,141	0,411	0,439
Pd-HCl-473	0,347	0,054	0,319	0,396
Pd-HCl-773	0,362	0,004	0,327	0,341
HCl-Pd-473	0,356	0,003	0,394	0,429
HCl-Pd-773	0,298	0,066	0,336	0,382

La PAD del catalizador Pd-773 muestra una disminución respecto a la γ -Al₂O₃ en todos los tipos de sitios OH, mostrando que no existe una preferencia del Pd a depositarse en un tipo específico. Rob Van Veen *et al.* [14] concluyeron que el complejo de acetilacetato de Pd es estable en presencia de iones H⁺ y OH⁻, por lo cual no reacciona con los grupos OH ácidos y básicos de la alúmina, sino solamente con los sitios Al⁺³ (c.u.s). En la PAD de la alúmina tratada con cloro (Al-HCl) se nota un aumento significativo en los grupos III y IIA, hecho que puede asociarse a la formación de nuevos sitios OH en la superficie de la γ -Al₂O₃ debido a la presencia de Cl. En los catalizadores (HCl-Pd o Pd-HCl), indistintamente del orden de impregnación y de la temperatura de calcinación, se observa una disminución de todos los grupos OH y especialmente en los III y IIA.

Desempeño catalítico

En las Figuras 2 y 3 se presenta la actividad y selectividad de los catalizadores en función de la temperatura de calcinación y de reducción. La discusión de los resultados de la actividad catalítica se dividió en tres secciones: influencia del orden de impregnación, influencia de la temperatura de activación e influencia de la temperatura de calcinación. La variación del orden de impregnación se realizó para analizar si el cloro tenía un efecto sobre la dispersión del Pd o si su efecto sobre el comportamiento catalítico era debido a los cambios, que por su naturaleza, inducía en la acidez del catalizador.

Con el cambio de las temperaturas de calcinación y reducción se buscó analizar el efecto que puede tener la temperatura sobre la formación de nuevos sitios ácidos (Brønsted y Lewis) asociados

a la presencia del Cl, lo cual repercute en el desempeño de la selectividad hacia la ruta HID en la HDS del DBT. Varios autores han demostrado la presencia de cloro en catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ preparados a partir de un precursor clorado después de que son calcinados y reducidos a altas y bajas temperaturas [15,16]. Por tanto, se puede asegurar la presencia de cloro en los catalizadores evaluados en este trabajo. Regabulto *et al.* [17] afirman que la presencia de Cl en la alúmina incrementa la acidez del soporte y que bajos contenidos de éste, como es el caso del presente estudio, podrían formar sitios ácidos Brønsted, los cuales pueden favorecer la reacción de HDS.

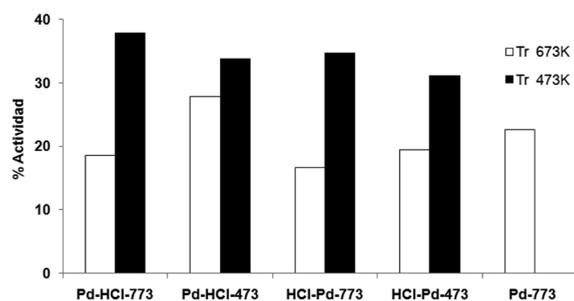


Figura 2. Influencia de la temperatura de reducción (Tr) y de calcinación en la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT

Influencia del orden de impregnación

Se puede observar en la Figura 2 que los catalizadores calcinados a una misma temperatura y en los cuales el Cl se impregna después del metal (Pd-HCl), muestran una mayor actividad que aquellos en los que la impregnación del Cl se realiza primero (HCl-Pd).

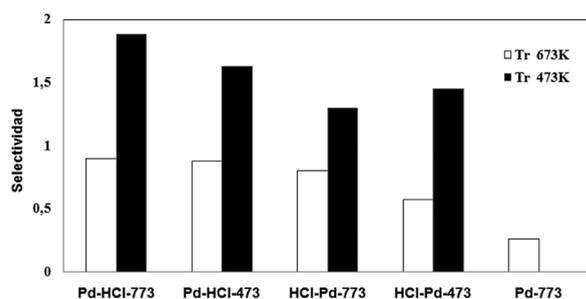


Figura 3. Influencia de la temperatura de reducción (Tr) y de calcinación en la selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT

En la Figura 3 se refleja este mismo comportamiento en la selectividad, donde los catalizadores Pd-HCl presentan una mayor selectividad que los catalizadores HCl-Pd. Esta tendencia se observa cuando los catalizadores son reducidos tanto a bajas como a altas temperaturas. Tanaka *et al.* [18] propusieron la creación de nuevos grupos OH en la alúmina cuando ésta es impregnada con Cl, según estos autores dichos grupos presentan características protónicas y pueden actuar como sitios ácidos Brönsted. De acuerdo a la cuantificación de las PADs en la Tabla 1 se observa que cuando la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es tratada con HCl (Al-HCl) se genera un aumento importante en los sitios III y IIA, lo cual puede ser relacionado con la formación de estos nuevos grupos OH. Siguiendo este orden de ideas, se puede inferir que en los catalizadores HCl-Pd puede ocurrir una adsorción del Pd sobre aquellos nuevos grupos OH formados en la superficie de la alúmina por la presencia del cloro, generando una disminución de estos grupos. Es importante notar que aunque el Pd no presenta ninguna preferencia a depositarse en un grupo OH específico, hay una mayor disminución en los sitios III y IIA, que son los mismos sitios en los cuales se forman los nuevos grupos OH. Cuando el Pd se impregna primero, este se adsorbe sobre todos los tipos de sitios, entre ellos los III y IIA, lo cual disminuye de alguna manera la posibilidad de generar la misma cantidad de nuevos grupos OH que se formarían cuando se impregna primero la alúmina con cloro, sin embargo aunque este número es menor respecto a la alúmina clorada, es mayor respecto al número de sitios OH favorables que quedan disponibles después de la impregnación de Pd en los catalizadores HCl-Pd. Por esta razón los catalizadores en los cuales el tratamiento de cloro se realiza al final presentan una selectividad más alta hacia la ruta de hidrogenación.

Influencia de la temperatura de activación

En Figura 2 se observa que los catalizadores que fueron tratados con cloro presentan un leve aumento en la actividad cuando éstos son reducidos a bajas temperaturas (473 K). Al comparar la actividad del catalizador sin Cl (Pd-773), con aquellos catalizadores que fueron modificados con Cl (Pd-HCl y HCl-Pd), se puede notar que la variación en la actividad no es muy significativa cuando los catalizadores son reducidos a 673 K. Chou *et al.* [3] establecieron de igual manera que el efecto del Cl en la actividad se ve reflejado principalmente cuando los catalizadores son reducidos a bajas temperaturas.

El efecto del Cl en la selectividad del catalizador, como se observa en la Figura 3, se refleja cuando los catalizadores son reducidos a bajas y altas temperaturas. Cuando los catalizadores tratados con Cl son reducidos a 673 K, la selectividad es más del doble comparada con la selectividad del catalizador Pd-773. Cuando los catalizadores Pd-HCl y HCl-Pd son reducidos a baja temperatura (473 K) se puede ver un efecto mayor del Cl en la selectividad hacia HID, ya que la selectividad de estos catalizadores puede llegar a ser cinco veces más, que aquel catalizador que no fue modificado con Cl. Este comportamiento se puede atribuir a la formación de sitios ácidos Brönsted en la alúmina por la presencia de iones Cl⁻ [17-22]. Los sitios ácidos Brönsted pueden constituir en sí mismos centros activos de HID cuando se encuentran próximos a fases metálicas lo cual podría explicar el aumento en la selectividad y actividad que muestran los catalizadores estudiados [3,21]. Chou y Vannice [3] reportaron que la reducción a bajas temperaturas de este tipo de materiales conlleva a la formación de sitios ácidos tipo Brönsted adicionales en catalizadores Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Marczewski *et al.* [23] propusieron que tales sitios tienden a convertirse en sitios ácidos Lewis fuertes cuando se realiza una reducción a alta temperatura, lo cual explicaría por qué existe un cambio significativo entre la selectividad del mismo catalizador cuando se varía la temperatura de activación.

Influencia de la temperatura de calcinación

En la Figura 2 se puede observar que aquellos catalizadores que fueron impregnados en el mismo orden y reducidos a 473 K, presentan

un ligero aumento en la actividad cuando son calcinados a 773 K. Sin embargo, cuando estos mismos catalizadores son reducidos a altas temperaturas (673 K) los catalizadores que presentan una mayor actividad son aquellos que fueron calcinados a 473 K. Este comportamiento se puede atribuir a un posible cambio en la distribución de los óxidos metálicos formados en el catalizador calcinado, cuando éste es reducido a altas y bajas temperaturas. Trabajos previos [13] han demostrado que los cambios en los estados de oxidación de los metales repercuten en el comportamiento catalítico. Las especies electrodeficientes Pd⁶⁺ ejercen una influencia importante en la capacidad del catalizador para desarrollar la HDS.

La selectividad hacia la ruta HID, presentada en la Figura 3, no muestra una relación directa con la temperatura de calcinación. Los catalizadores Pd-HCl registran un ligero aumento en la selectividad cuando son calcinados a 773 K, y reducidos tanto en altas como en bajas temperaturas. Sin embargo, los catalizadores HCl-Pd presentan este mismo comportamiento solo cuando son reducidos a 673 K, puesto que a 473 K la selectividad hacia HID es mayor cuando los catalizadores son calcinados a 473 K. Esto parece indicar que la formación de los sitios ácidos Brønsted, que son los responsables de los cambios en la selectividad, debido a la presencia de Cl, es independiente de la temperatura de calcinación del catalizador. Los resultados obtenidos muestran que la temperatura de calcinación, no ejerce mayor influencia en el comportamiento catalítico. Cukic *et al.* [24], reportaron la preparación sistemática de catalizadores de Pd soportados en alúmina para la conversión de butadieno, variando diferentes parámetros de preparación y encontraron, como en éste trabajo, que la temperatura de calcinación no tiene una importancia tan significativa en el comportamiento catalítico de los materiales preparados, lo cual está de acuerdo con los resultados presentados.

En la Figura 4 se presenta la relación de los productos desulfurados, ciclohexilbenceno (CHB) y bifenil (BF). Se puede notar que en los catalizadores con Cl, además de aumentar la selectividad de la reacción hacia la ruta HID, este genera un aumento en la conversión del producto desulfurado de la ruta HID (CHB) respecto al producto de la ruta de desulfuración directa (BF).

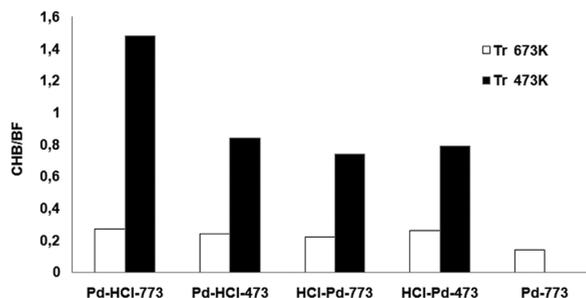


Figura 4. Influencia de la temperatura de reducción (Tr) y de calcinación en la relación de los productos desulfurados CHB/BF en la reacción de HDS de DBT

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores Pd-HCl y HCl-Pd reducidos a baja temperatura (473 K), presentan un aumento significativo hacia la ruta HID. Sin embargo, en la Figura 4, se puede observar que la modificación con Cl y la reducción a 473 K, no sólo aumenta la selectividad, sino conllevan a un desarrollo completo de la ruta de hidrogenación para la HDS del dibenzotiofeno [13-23].

CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este trabajo indican que la presencia del cloro en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ genera un aumento en la selectividad hacia la ruta HID en la reacción HDS de DBT, obteniendo además como producto desulfurado principal el ciclohexilbenceno. El efecto del cloro es más significativo cuando los catalizadores son reducidos a baja temperatura (473 K) y la impregnación del Cl se realiza después de la impregnación del Pd. En cuanto a la temperatura de calcinación, ésta no tuvo una influencia marcada en el comportamiento catalítico. Esto permite afirmar que la incorporación del cloro en los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ genera cambios favorables en la selectividad hacia la ruta de HID para la HDS de DBT, lo cual es de gran importancia en la búsqueda de catalizadores que permitan la desulfuración de compuestos refractarios al HDT.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al apoyo financiero de la VIE-UIS a través del proyecto 5435 "Determinación de condiciones de hidrotratamiento de diésel proveniente de fracciones pesadas: Estudio de la influencia de la composición". Edgar

M. Morales e Iván D. Mora agradecen a la UIS por el apoyo financiero recibido a través de las respectivas becas de sostenimiento. En memoria del profesor Aristóbulo Centeno que fue el mentor de éste trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Knudsen Kim G, Cooper Barry H, Topsoe Henrik. "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel". Appl. Catal, 198 (2), 1999, 205-215.
- [2] Baldovino-Medrano V.G., Giraldo Sonia A, Centeno Aristóbulo. "Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts". J. Mol. Catal. A: Chem, 301 (1-2), 2009, 127-133.
- [3] Chou Pen, Vannice M. Albert. "Benzene Hydrogenation over Supported and Unsupported Palladium". J. Catal., 107 (1), 1987, 129-139.
- [4] Adachi M., Contescu C., Schwarz J. A. "The use of proton affinity distributions for the characterization of active sites of alumina-supported Co-Mo catalysts". J. Catal., 158 (2), 1996, 411-419.
- [5] Iván Darío Mora Vergara; Edgar Mauricio Morales Valencia. "Desarrollo de la ruta de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno por hidrogenación sobre catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃". Trabajo de grado en Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2009.
- [6] Contescu C, Jagiello J., Schwarz J. A. "Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface". Langmuir, 9 (7), 1993, 1754-1765.
- [7] Rudzinski. W, Jagiello. J. "Low-Temperature Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces: Surfaces with Random Topography". J. Low Temp. Phys., 45 (1-2), 1981, 31-70.
- [8] Knözinger H., Ratnasamy P. "Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of surface sites". Catal. Rev., 171 (1), 1978, 31-70.
- [9] Contescu C, Jagiello J., Schwarz J. A. "Proton Affinity Distributions: A Scientific Basis for the Design and Construction of Supported Metal Catalysis". G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. Jacobs, P. Grange (editors). Preparation of Catalysts VI, Studies in Surface Science and Catalysis. 91 ed. Ed. Elsevier. Amsterdam, 1995, 237-252.
- [10] Contescu C, Popa V. T., Miller J. B., Ko E. I., Schwarz J.A. "Proton Affinity Distributions of TiO₂-SiO₂ and ZrO₂-SiO₂ Mixed Oxides and Their Relationship to Catalyst Activities for 1-Butene Isomerization". J. Catal., 157 (1), 1995, 244-258.
- [11] Perez Martinez D., Acevedo Quiroga G. A., Giraldo Duarte S. A., Centeno Hurtado A. "Caracterización de la superficie de la γ -alúminas modificadas con boro usando distribuciones de afinidad protónica". Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquía, 57, 2011, 23-30.
- [12] Pinzón M. H., Centeno A., Giraldo S.A. "Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions". Appl. Catal. A: Gen., 302 (1), 2006, 118-126.
- [13] Baldovino V. G., Eloy P., Gaigneaux E. M., Giraldo S. A, Centeno Aristóbulo. "Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over γ -alumina supported Pt and Pd catalysts". Catal. Today, 150 (3-4), 2010, 186-195.
- [14] Rob van Veen J.A., Jonkers Gert, Hesselink Wim H. "Interaction of transition-metal acetylacetonates with γ -Al₂O₃ surfaces". J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 85 (2), 1989, 389-413.
- [15] Tonetto G, Ferreira M. L., Damiani D.E., "A combined theoretical and experimental study of the effects of residual chlorine on the behavior of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane oxidation". J. Mol. Catal. A: Chem., 171 (1-2), 2001, 123-141.
- [16] Karhu H., Kalantar A., Väyrynen I. J., Salmi T., Murzin D.Yu. "XPS analysis of chlorine residues in supported Pt and Pd catalysts with low metal loading", Appl. Catal A: G., 247 (2), 2003, 283-294.
- [17] Regalbuto J. R., Antos G.J. , "Preparation of Reforming Catalysts". En: *Catalytic Naphtha*

Reforming, Antos G. J, Aitani A. M.. Ed. CRC Press, 2004, 141-147.

- [18]Tanaka M., Ogasawara S. "*Infrared Studies of the Adsorption and Catalysis of Hydrogen Chloride on Alumina and on Silica*" J. Catal., 16 (2), 1970, 157-163.
- [19]Roth Delphine, Gélin Patrick, Primet Michel, Tena Emmanuel. "*Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane at low temperature*". Appl. Catal. A: Gen., 203 (1), 2000, 37-45.
- [20]Barrio V. L., Arias P.L, Cambra J. F, Guemez M.B, Pawelec B., Fierro J.L.G. "*Hydrodesulfurization and hydrogenation of model compounds on silica-alumina supported bimetallic systems*". Fuel, 82 (5), 2003, 501-509.
- [21]Tanaka Masako, Ogasawara Sadao. "*n-Butene Isomerization on HCl-Treated Alumina*". J. Catal., 16 (2), 1970, 164-172.
- [22]Simona L. J., Ommen J. G., Jentys A., Lercher J. A. "*Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation?*". Catal. Today, 73 (1-2), 2002, 105-112.
- [23]Marczewski M, Derewinski M, Malinowski St. "*Acid-base properties and the hydrofining activity of NiMo catalysts incorporated on alumina modified with F⁻ and Cl⁻*". Canad. J. Chem. Eng., 61, 1983, 93.
- [24]Cukic Tatjana, Kraehnert Ralph, Holena Martin, Herein Daniel, Linke David, Dingerdissen Uwe. "*The influence of preparation variables on the performance of Pd/Al₂O₃ catalyst in the hydrogenation of 1,3-butadiene: Building a basis for reproducible catalyst synthesis*". Appl. Catal. A: Gen., 323, 2007, 25-37