Comportamiento de Catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ en Reacciones de Hidrodesaromatización de Naftaleno e Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

Víctor G. Baldovino-Medrano, Sonia A. Giraldo y Aristóbulo Centeno

Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, Centro de Investigaciones en Catálisis, Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga-Colombia (e-mail: acenteno@uis.edu.co)

Resumen

Con el propósito de estudiar la funcionalidades de catalizadores de hidrodesulfuración (HDS), se prepararon catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃, con diferentes concentraciones de Mo y B, y se ensayaron en reacciones de hidrodesaromatización (HDA) de naftaleno en presencia de H₂S, y HDS de dibenzotiofeno (DBT). Se observó que bajo las condiciones típicas del proceso de hidrotratamiento los catalizadores presentan un bajo desempeño en HDA y alta selectividad hacia la ruta de desulfurización directa en la reacción de HDS de DBT. El análisis del comportamiento catalítico del sistema PtMo en ambas reacciones es consistente con la hipótesis de la existencia de fases activas separadas de Pt y MoS₂, donde el Pt cumple una doble función: como centro activo y como promotor de la fase MoS₂.

Palabras clave: PtMo, Boro, hidrodesulfuración, rutas de desulfuración, catalizadores

Behavior of PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ Catalysts in Naphthalene Hydrodearomatization and Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Reactions

Abstract

With the aim of studying the functionalities of hydrodesulfurization (HDS) catalysts, a series of PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ catalysts with different concentrations of Mo and B were prepared and tested in naphthalene hydrodearomatization HDA, under H₂S atmosphere, and dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization reactions. It was observed that under the typical conditions of hydrotreatment processes, these catalysts present a poor HDA performance, as well as they display a high selectivity to the direct desulfurization reaction route of DBT hydrodesulfurization. An analysis of the catalytic behavior of the PtMo system in both reactions agrees well with the hypothesis of the existence of independent Pt and MoS₂ active phases, where Pt is considered to act as both promoter and as an active center.

Keywords: PtMo, Boron, hydrodesulfurization, desulfurization reaction routes, catalysts

INTRODUCCIÓN

El control de la selectividad de los catalizadores de hidrotratamiento (HDT) es de gran importancia para la hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesaromatización (HDA) de corrientes pesadas de refinería (Babich y Moulijn, 2003; Leliveld y Eijsbouts, 2008). En los catalizadores de HDS convencionales, CoMo y NiMo, el Co y el Ni promueven la ruta de desulfurización directa (DDS) de las moléculas tipo dibenzotiofeno (DBT) (Mijoin *et al.*, 2001); que constituyen la principal fuente de S en este tipo de cortes (Leliveld y Eijsbouts, 2008). Esta característica los hace poco eficientes para realizar la HDS de moléculas con impedimentos estéricos como el 4,6-dimetilDBT (4,6-DMDBT) (Leliveld y Eijsbouts, 2008). Entre las alternativas para aumentar la actividad y selectividad en HDS de los catalizadores basados en MoS₂ se encuentran: la utilización de metales nobles como promotores (Meriño *et al.*, 2000; Pinzón *et al.*, 2006; Vít *et al.*, 2005; Navarro *et al.*, 1996) y hacer modificaciones a la acidez del soporte (Breysse *et al.*, 2003). La promoción de catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ con bajas cantidades de Pt (0,5 % en p.) resulta en una alta sinergia en reacciones simultáneas de HDS de DBT y HDA de naftaleno (NFT) (Meriño *et al.*, 2000 y Pinzón *et al.*, 2006). Un efecto similar de sinergia, entre el Pt y el Mo, fue detectado por Vít *et al.* (2005) para las reacciones simultáneas de HDS de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno. Sin embargo, la influencia del Pt en la selectividad hacia las rutas de hidrogenación (HID) o de DDS en la HDS de DBT con catalizadores PtMo, ha sido pocas veces estudiada. Navarro *et al.* (1996), determinaron para un catalizador PtMo/ASA, que la selectividad hacia la ruta HID era similar a la observada con un catalizador Mo/ASA. En cuanto a la modificación de la acidez del soporte, la literatura indica que la utilización de materiales con carácter ácido favorece el desarrollo de la función hidrogenante de los catalizadores basados en metales nobles y convencionales (Breysse *et al.*, 2003). Para aumentar la acidez de la alúmina se ha propuesto la adición de diversos modificadores (Ferdous *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2006; Torres-Mancera *et al.*, 2005; Sato *et al.*, 1995; Usman *et al.*, 2005 y Li *et al.*, 1998). Entre éstos, se ha encontrado que el boro mejora el desempeño de catalizadores NiMo para la HDS del 4,6-DMDBT (Torres-Mancera *et al.*, 2005). También se ha reportado que la incorporación de boro al soporte de catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ produce un aumento en la actividad en la HDA de NFT y en su tiotolerancia (Huang y Kang, 1995).

Teniendo en cuenta los anteriores aspectos, en este trabajo se analiza el comportamiento de catalizadores PtMo en las reacciones de HDS de DBT y HDA de NFT, en ambiente de H₂S, así como el efecto de la incorporación de boro al soporte catalítico (γ -Al₂O₃). También se estudió la influencia de la cantidad de Mo en el catalizador sobre la selectividad en la HDS de DBT.

EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores

Se preparó una serie de catalizadores Pt-Mo soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-B₂O₃, mediante el método de impregnación húmeda incipiente secuencial, en la que se varió tanto el contenido de B₂O₃ como el de MoO₃. Se utilizó una alúmina *Procatalyse* calcinada en flujo de aire a 773 K por 4 h (A_{BET} = 220 m²/g; V_p = 0,62 cm³/g; D_p = 11,6 nm; diámetro de partícula entre 0,3 y 0,6 mm). La preparación consistió en impregnar primero el soporte con una solución de H₃BO₃ (Merck), y posteriormente impregnar, en su orden respectivo, las sales de Pt y Mo, que fueron: el ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) (Aldrich) acuoso y el heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O, Merck). La cantidad de precursor usado fue determinada de acuerdo al contenido de Pt y MoO₃ deseado. El sólido impregnado se dejó reposar 24 h. Después de cada impregnación se secó (393 K por 12 h) y calcinó (773 K por 4 h) bajo flujo de aire. Se prepararon catalizadores con contenidos nominales de B₂O₃ de: 0, 2, 4 y 6 % en peso, y de Pt y MoO₃ se fijaron en 0,5, 2 y 15 % en peso, respectivamente. La manera como se identifican los catalizadores es Pt(0.5)Mo(x)-B(z), donde x y z son, en su orden, los contenidos de MoO₃ y B₂O₃.

Activación de los catalizadores

Todos los catalizadores (aprox. 0,5 g) se activaron *in situ* con una mezcla 15 % v/v de H₂S en H₂, a 673 K y presión atmosférica, por 3 h. El flujo total de la mezcla de activación (100 mL/min) fue

mantenido hasta alcanzar la temperatura de reacción y comenzar la presurización del sistema de reacción con H₂.

Pruebas catalíticas

Se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo trabajando en continuo. El volumen de lecho catalítico fue de aprox. 2 mL y estuvo compuesto de 0,5 g de catalizador diluidos en esferas de borosilicato de 1 mm. Se realizaron dos tipos de ensayos: (i) HDA de NFT en atmósfera de H₂S y (ii) HDS de DBT. La composición del alimento líquido fue: 3% de NFT o 2% de DBT (según el ensayo), y 2% de hexadecano, como estándar interno, disueltos en ciclohexano. Para la generación de la atmósfera de H₂S, en la reacción de HDA, se adicionó dimetildisulfuro al alimento, en una cantidad suficiente para simular la concentración de H₂S obtenida con un 60% de conversión de DBT en el ambiente de reacción (4074 ppm de H₂S). Se emplearon las siguientes condiciones: T=563 K, para HDA, y T=583 K, para HDS, P=5 MPa, flujo de carga líquida=30 mL/h, y relación H₂/carga líquida=500 LN/L. A estas condiciones se verificó la ausencia de limitaciones difusionales. La identificación de los productos de reacción se hizo por cromatografía de gases, con un cromatógrafo HP 6890, equipado con detector FID y una columna HP-1 (100 m x 0,25 mm x 0,5 μ m). Todos los ensayos catalíticos fueron realizados hasta alcanzar el estado estable (aprox. 5 h). La actividad se expresó en función de la conversión de reactivo (X) o en función de la velocidad específica de reacción k (L/(s·g)); la cual se calculó considerando una cinética de pseudo-primer orden respecto al reactivo (Vrinat *et al.*, 1999). La selectividad hacia la ruta de reacción en la HDS de DBT se definió como la relación k_{HID}/k_{DDS} ; donde HID se refiere a la conversión hacia ciclohexilbenceno (CHB) y DDS hacia bifenilo (BF) (Mijoin *et al.*, 2001). Finalmente, se estudió la influencia de la temperatura en el desempeño del catalizador PtMo en HDS, variándola entre 563 – 603 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se discuten los resultados obtenidos en la reacción de HDA de naftaleno con los catalizadores Pt(0,5)Mo(2)-B(z) en función del contenido de boro. Finalmente, se presenta un análisis de las tendencias registradas en la reacción de HDS de dibenzotiofeno.

HDA de naftaleno.

La Fig. 1 presenta la actividad, como k, en estado estable, de los catalizadores Pt(0,5)Mo(2)-B(z) en la reacción de HDA de NFT en función del contenido de B₂O₃. En esta figura se puede observar un efecto negativo de la presencia de B₂O₃ sobre la actividad catalítica en la HDA de naftaleno, y la variación en el contenido de boro no presenta cambios significativos en el desempeño catalítico de las muestras. El desempeño de los catalizadores en esta reacción demuestra su alta sensibilidad al H₂S; contrario al caso de los catalizadores convencionales de HDT que presentan una alta tolerancia (Ferdous *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2006 y Li *et al.*, 1998), lo que indica que tanto el efecto promotor del Pt como la estructura de la fase activa del sistema PtMo difiere de aquella propuesta para los catalizadores NiMo y CoMo. En éstos se ha sugerido la formación de sulfuros mixtos Co(Ni)-Mo-S (Topsøe, 2007). En este sentido, Vít *et al.* (2005) demostraron teóricamente que no es posible la formación de un sulfuro mixto Pt-Mo-S a las condiciones del proceso de HDT. Por su parte, Paál *et al.* (1998) han presentado evidencia de la coexistencia de MoS₂, Pt⁰ y PtS en catalizadores sulfurados PtMo/ γ -Al₂O₃. Estos hallazgos sugieren que bajo el ambiente de reacción de HDT la fase activa del sistema PtMo está constituida por fases separadas de Pt y MoS₂, las cuales pueden poseer actividad independiente y además interactuar entre sí mediante un mecanismo que involucra especies móviles de superficie, tipo *spillover* (Grange y Vanhaeren, 1997). La posibilidad de la existencia de una interacción entre fases activas de Pt y Mo por medio de una especie de hidrógeno *spillover*, también ha sido sugerida por Lewandowski *et al.* (2007) para catalizadores Pt-Mo₂C. Considerando la hipótesis de que el sistema PtMo opera mediante la interacción de fases activas de Pt y MoS₂ separadas es posible explicar el comportamiento en HDA, debido al fuerte efecto de inhibición que ejerce el H₂S sobre el Pt (Stanislaus y Cooper, 1994). En adición, la actividad de la fase MoS₂ debe considerarse baja dada la concentración de Mo (2% en p. de MoO₃) (Bachelier *et al.*, 1982).

Fig. 1: Comportamiento de catalizadores Pt(0,5)Mo(2)-B(z) en HDA de NFT, en atmósfera de H₂S, en función del contenido de B₂O₃. Condiciones de reacción: T = 563 K, P = 5 MPa, flujo de carga líquida = 30 mL/h, relación H₂/carga líquida = 500 LN/L y [H₂S] = 4074 ppm.

Respecto al efecto de la modificación del soporte con boro, se sabe que hay un aumento en la acidez de la alúmina con el aumento del contenido del mismo. Sato *et al.* (1995), usaron TPD de piridina y medidas de (MAS) NMR para analizar la estructura y acidez de catalizadores Al₂O₃-B₂O₃, y encontraron que tanto la concentración de especies BO₄, como la cantidad de sitios ácidos Brønsted de los catalizadores aumenta con la concentración de boro. Aunque el incremento en la acidez Brønsted puede mejorar la capacidad hidrogenante de las fases de Pt y MoS₂ (Breysse *et al.*, 2003 y Sato *et al.*, 1995), también se ha observado una disminución en la dispersión del Mo para sistemas soportados en alúmina modificada con boro (Usman *et al.*, 2005 y Li *et al.*, 1998). En particular, Usman *et al.* (2005) realizaron la caracterización de una serie de catalizadores Mo/Al₂O₃-B₂O₃ y encontraron que el boro ocupa los grupos OH de la alúmina hasta formar una monocapa, lo cual debilita la interacción entre el Mo y el soporte, y conlleva a una disminución en la dispersión de la fase activa de MoS₂. Considerando esta evidencia experimental, el efecto negativo de la presencia del boro en la actividad en HDA del sistema PtMo puede atribuirse, en parte, a una disminución en la dispersión de la fase MoS₂. El efecto del boro en la actividad en HDA de los catalizadores PtMo es contrario a lo observado en catalizadores convencionales CoMo y NiMo. Li *et al.* (1998) estudiaron la HDA de 1-metilNFT sobre NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ en función de la relación B₂O₃/Al₂O₃. Sus resultados muestran un aumento en actividad en función de esta relación. De manera similar, Ding *et al.* (2006) reportan un incremento en la actividad de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ modificados con boro en la HDA de 1-metilNFT. Estos resultados indican que la conformación y relación entre las fases activas para los sistemas PtMo y CoMo o NiMo son diferentes.

HDS de dibenzotiofeno

En la Fig. 2 se muestra la comparación en el desempeño catalítico en HDS de DBT para los catalizadores Pt(0,5)Mo(2 y 15) y Pt(0,5)Mo(2 y 15)-B(4). En primer lugar, se puede observar que los catalizadores Pt(0,5)Mo(2) y Pt(0,5)Mo(15) presentan una actividad catalítica cercana, pero el último presenta una mayor selectividad hacia la ruta HID. Los resultados mostrados aquí confirman la promoción de la fase MoS₂ con bajas cantidades de Pt en reacciones de HDS. Por otra parte, en trabajos anteriores se ha analizado la sinergia entre el Pt y el Mo en reacciones simultáneas de HDS y HDA (Meriño *et al.*, 2000 y Pinzón *et al.*, 2006); en particular, se determinó la existencia de un máximo de dispersión de Pt para una relación atómica (Pt/(Pt+Mo)) de aproximadamente 0,14, el cual se reflejó en un máximo de sinergia en ambas reacciones (Pinzón *et al.*, 2006).

Fig. 2: Comparación del comportamiento en HDS de DBT (actividad y selectividad) de los catalizadores Pt(0,5)Mo(2 y 15) y Pt(0,5)Mo(2 y 15)-B(4). Condiciones de reacción: T = 583 K, P = 5 MPa, flujo de carga líquida = 30 mL/h, y relación H₂/carga líquida = 500 LN/L.

Hasta donde se sabe, el efecto de la concentración de Mo sobre la selectividad en la desulfuración del DBT con sistemas PtMo, no ha sido reportado aún en la literatura. Una observación importante al respecto es que independientemente del contenido de Mo en los catalizadores PtMo, éstos presentan una baja selectividad hacia la ruta HID (Fig. 2), lo cual es inesperado dado el carácter hidrogenante del Pt y del MoS₂ (Mijoin *et al.*, 2001; Stanislaus y Cooper, 1994; Bachelier *et al.*, 1982 y Williams *et al.*, 1991). Como ya se mencionó antes, en los catalizadores convencionales de HDT los promotores, Ni y Co, cambian la selectividad de la fase activa MoS₂ hacia la ruta DDS en la HDS de DBT (Mijoin *et al.*, 2001). Aunque las razones de este comportamiento son aún objeto de debate (Topsøe, 2007 y Grange y Vanhaeren, 1997), los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que cuando el Pt actúa como promotor de la fase MoS₂, en HDS, su efecto sobre la selectividad de la reacción del DBT es similar al del Ni y el Co. De la misma manera, la selectividad hacia la ruta de reacción del DBT de la fase Pt es preferencial hacia DDS (Haji *et al.*, 2005). El hecho que la selectividad hacia la ruta HID aumente con el catalizador Pt(0,5)Mo(15), comparado con el de baja concentración de Mo, confirma que la fase MoS₂ es la que provee la mayoría de los sitios activos para la HID de la molécula de DBT (Mijoin *et al.*, 2001). Basados en la teoría del control a distancia (Grange y Vanhaeren, 1997) y teniendo en cuenta el papel promotor que se le ha atribuido al Pt en el sistema bimetalico, se podría considerar el efecto de la proporción entre el Pt y el Mo en el catalizador sobre la reducibilidad de la fase MoS₂. Se puede inferir que dependiendo de la relación Pt/Mo se modifican las proporciones entre sitios más y menos reducidos en el catalizador, reflejándose ese cambio en la selectividad hacia HID o DDS. En consecuencia, es posible que al aumentar la cantidad de Mo en el catalizador, para una misma cantidad de Pt, la reducción de la fase MoS₂ disminuya (Wang *et al.*, 1997), conduciendo a un mayor número de sitios con insaturaciones de coordinación (CUS) menos reducidos, considerados como los centros activos para HID (Grange y Vanhaeren, 1997). Esta hipótesis puede ser apoyada, en parte, teniendo en cuenta los cambios estructurales de la fase MoS₂, relacionados con el incremento en la cantidad de Mo (Bachelier *et al.*, 1982 y Williams *et al.*, 1991), cuya diferencia es grande en los catalizadores Pt(0,5)Mo(2) y Pt(0,5)Mo(15). A bajas concentraciones, el óxido de Mo forma monómeros tetraédricos sobre la alúmina y con el aumento en la concentración, estas especies se polimerizan formando estructuras octaédricas de Mo, las cuales llegan a conformar una monocapa (Williams *et al.*, 1991). Por tanto, es razonable suponer que antes de la activación, en el catalizador Pt(0,5)Mo(2), el Mo se encuentra altamente disperso sobre el soporte formando en su mayoría, especies monoméricas de óxido de Mo, mientras que en el catalizador Pt(0,5)Mo(15), la fase Mo conforma, en su mayoría, polímeros de óxido de Mo de coordinación octaédrica. El tipo de estructura conformada por los óxidos de Mo sobre el soporte influye de forma directa sobre las características de la fase MoS₂ del catalizador activado. Bachelier *et al.* (1982) encontraron que la fase MoS₂ está presente en forma de pequeños *clusters* aislados para bajas concentraciones de Mo y arreglos de *clusters* para concentraciones más altas. A pesar de estas diferencias, la concentración de sitios activos en ambas estructuras es similar. Por tanto, dado que la cantidad de Pt permanece constante en ambos catalizadores, es de esperarse

que para el catalizador Pt(0,5)Mo(15) su efecto sobre la reducción de los sitios CUS del MoS₂ disminuya.

Finalmente, respecto al efecto del boro sobre la actividad en HDS, éste puede explicarse usando los mismos argumentos empleados en la discusión de la reacción de HDA, relacionados con la reducción en la dispersión de la fase MoS₂. Aunque se observa un ligero aumento en la selectividad hacia la ruta HID por la presencia de boro, en los catalizadores Pt(0,5)Mo(2)-B(4) y Pt(0,5)Mo(15)-B(4), atribuible a la acidez (Ding *et al.*, 2006; Torres-Mancera *et al.*, 2005; Sato *et al.*, 1995; Usman *et al.*, 2005; Li *et al.*, 1998 y Huang y Kang, 1995), la baja intensidad de este efecto, no permite establecer una conclusión definitiva al respecto.

Efecto de la temperatura sobre la reacción de HDS de DBT

En la Fig. 3 se presenta el efecto de la temperatura sobre el desempeño en HDS del catalizador Pt(0,5)Mo(2)/ γ -Al₂O₃.

Fig. 3. Efecto de la temperatura en el desempeño del catalizador Pt(0,5)Mo(2)/ γ -Al₂O₃ en HDS de DBT (actividad y selectividad):

En esta figura se observa que el incremento en la temperatura favorece la actividad en HDS sin cambios en la selectividad. Esto pone de manifiesto que la ruta HID en los sistemas PtMo no está sujeta a limitaciones cinéticas, y en consecuencia la selectividad del sistema PtMo está determinada únicamente por las funcionalidades de su fase activa.

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados presentados en este trabajo permite extraer las siguientes conclusiones:

1. Los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ poseen una tiotolerancia baja en reacciones de HDA. Aún más, la modificación del soporte con boro tiene un efecto negativo en la actividad catalítica respecto al catalizador soportado en alúmina sin modificar.
2. La selectividad hacia la ruta HID en la reacción de HDS de DBT se favorece por el incremento en la cantidad de Mo del catalizador y en mucho menor grado por la adición de boro al soporte, lo cual implica que los sitios activos para la HID del DBT se encuentran principalmente en la fase MoS₂.
3. El Pt cuando actúa como promotor de la fase MoS₂ del sistema bimetálico, favorece la selectividad hacia la ruta DDS en la HDS del DBT.

4. Se comprobó que la ruta HID de desulfuración del DBT, sobre sistemas PtMo, no está sujeta a restricciones cinéticas, sino que es resultado de las funcionalidades de las fases activas de este tipo de catalizadores.

5. El comportamiento del sistema PtMo en reacciones de HDT puede explicarse considerando la existencia de fases de Pt y MoS₂ separadas, las cuales producen actividad de manera independiente, y en adición, el Pt ejerce un efecto promotor sobre la fase MoS₂.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto COLCIENCIAS 1102-06-17636. Víctor G. Baldovino-Medrano agradece a COLCIENCIAS y a la UIS por el apoyo financiero recibido. Los autores agradecen a Walter Sarmiento y Miguel Beltrán por la realización de los experimentos presentados.

REFERENCIAS

Babich, I.V. y J.A. Moulijn; *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*, Fuel: 82(6), 607-631 (2003).

Bachelier J., M.J. Tilliette, J.C. Duchet y D. Cornet; *Surface properties of sulfided Mo/Al₂O₃ catalysts*, J. Catal.: 76(2), 300-315 (1982).

Breyse M., P. Afanasiev, C. Geantet y M. Vrinat; *Overview of support effects in hydrotreating catalysts*, Catal. Today: 86(1-4), 5-16 (2003).

Ding L., Z. Zhang, Y. Zheng, Z. Ring y J. Chen; *Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts*, Appl. Catal. A: Gen.: 301(2), 241-250 (2006).

Ferdous D., A.K. Dalai y J. Adjaye; *A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus: Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen*, Appl. Catal. A: Gen.: 260(2), 153-162 (2004).

Grange P. y X. Vanhaeren; *Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges*, Catal. Today: 36(4), 375-391 (1997).

Haji S. y otros cuatro autores; *Hydrodesulfurization of model diesel using Pt/Al₂O₃ catalysts prepared by supercritical deposition*, Catal. Today: 99(3-4), 365-373 (2005).

Huang T.-C. y B.-C. Kang; *The thioresistance of platinum/aluminum borate catalysts in aromatic hydrogenation*, J. Mol. Catal. A: Chem.: 103(3), 163-174 (1995).

Leliveld R.G. y S.E. Eijssbouts; *How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation*, Catal. Today: 130, 183-189 (2008).

Lewandowski M., A. Szymańska-Kolasa, P. Da Costa y C. Sayag; *Catalytic performances of platinum doped molybdenum carbide for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization*, Catal. Today: 119(1-4), 31-34 (2007).

Li D. y otros cuatro autores; *The effect of boron on HYD, HC and HDS activities of model compounds over Ni-Mo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. B: Environm.: 16(3), 255-260 (1998).

Meriño LI., A. Centeno y S.A. Giraldo; *Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM-Mo/ γ -Al₂O₃ (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions*, Appl. Catal. A: Gen.: 197(1), 61-68 (2000).

Mijoin J. y otros cinco autores; *Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts*, Catal. Lett.: 71(3-4), 139-145 (2001).

Navarro R., B. Pawelec, J.L.G. Fierro y P.T. Vasudevan; *Dibenzothiophene hydrodesulfurization on silica-alumina-supported transition metal sulfide catalysts*, Appl. Catal. A: Gen.: 148(1), 23-40 (1996).

Paál Z. y otros cinco autores; *Bulk and surface analysis of a supported Pt-MoO_x-Al₂O₃ model system in the fresh and sulfided state*, J. Chem. Soc., Faraday Trans.: 94, 459-466 (1998).

Pinzón M.H., A. Centeno y S.A. Giraldo; *Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions*, Appl. Catal. A: Gen.: 302(1), 118-126 (2006).

Sato S. y otros cuatro autores; *Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chem.: 104(2), 171-177 (1995).

Stanislaus A. y B.H. Cooper; *Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review*, Catal. Rev. Sci. Eng.: 36(1), 75-123 (1994).

Topsøe H.; *The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts*, Appl. Catal. A: Gen.: 322, 3-8 (2007).

Torres-Mancera P. y otros cinco autores; *Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B₂O₃-Al₂O₃*, Catal. Today: 107-108, 551-558 (2005).

Usman U., M. Takaki, T. Kubota y Y. Okamoto; *Effect of boron addition on a MoO₃/Al₂O₃ catalyst: Physicochemical characterization*, Appl. Catal. A: Gen.: 286(1), 148-154 (2005).

Vít Z., D. Gulková, L. Kaluža y M. Zdražil; *Synergetic effects of Pt and Ru added to Mo/Al₂O₃ sulfide catalyst in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of cyclohexane*, J. Catal.: 232(2), 447-455 (2005).

Vrinat M. y otros cinco autores; *CoMo/Al₂O₃ and CoMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization: relationship between the promoting effect of cobalt and the nature of the support*, Stud. Surf. Sci. Catal.: 127, 153-160 (1999).

Wang J. y otros cuatro autores; *Reducibility of Mo species in Pt/MoO₃ and PtMo/Al₂O₃ catalysis*, React. Kinet. Catal. Lett.: 62(2), 217-224 (1997).

Williams C.C. y otros cinco autores; *A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of alumina-supported molybdenum oxide*, J. Phys. Chem.: 95(22), 8791-8797 (1991).