

MODIFICACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃ MEDIANTE ADICIÓN DE BORO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN HDS DE 4,6-DMDBT Y DBT**MODIFICATION OF NiMo/Al₂O₃ CATALYSTS BY BORON ADDITION AND THEIR EVALUATION IN HDS OF 4,6-DMDBT AND DBT**

P. Torres-Mancera, J. Ramírez*, A. Gutiérrez-Alejandre y R. Cuevas

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, México D.F. (04510), México.

Recibido 9 de Febrero 2006; Aceptado 12 de Mayo 2006

Resumen

Se estudió la modificación de las funciones catalíticas ácidas y de hidrodesulfuración causada por la incorporación de boro en catalizadores de hidrotreatment NiMo/Al₂O₃ y sus efectos sobre la remoción de azufre de 4,6-DMDBT y DBT. Los resultados indican que la adición de 3.0% de boro en Al₂O₃ no disminuye las propiedades texturales. Además, la fuerza y densidad de sitios ácidos se incrementan considerablemente debido a la presencia de boro. Mediante UV-vis DRS se observó que en el catalizador modificado con boro, la cantidad de metales interactuando fuertemente con el soporte (Ni y Mo en coordinación tetraédrica) es menor que en el catalizador sin boro, sugiriendo que se generan más sitios de hidrodesulfuración. Se encontró que tanto el soporte como el catalizador modificado con boro efectúan la isomerización del 4,6-DMDBT y que en el catalizador la función de hidrogenación se mejoró; por tanto, se obtuvo un catalizador apto para la remoción de azufre de compuestos refractarios como el 4,6-DMDBT a través del aprovechamiento de rutas alternas de reacción (isomerización e hidrogenación).

Palabras clave: hidrodesulfuración, 4,6-dimetildibenzotiofeno, NiMo/Al₂O₃-B(X).

Abstract

The modification of acid and hydrodesulfurization catalytic functions due to boron incorporation on NiMo/Al₂O₃ and its effect on the sulfur removal of 4,6 DMDBT and DBT were studied. The results show that 3.0 wt% B addition to Al₂O₃ does not diminish the textural properties. In addition, boron enhances both density and strength of the acid sites. By means of UV-vis DRS it was found that for the boron-modified catalyst, the amount of metals in strong interaction with the support, Ni and Mo tetrahedrally coordinated, is lower than for the boron-free catalyst, suggesting an increase in the number of hydrodesulfurization sites. It was shown that boron-modified support and catalyst perform the 4,6-DMDBT isomerization. Besides in the catalyst the hydrogenation function was improved. Therefore it was obtained a catalyst able to remove sulfur from highly refractory compounds like 4,6-DMDBT by the benefit from alternative reaction routes (hydrogenation and isomerization).

Keywords: hydrodesulfurization, 4,6-Dimethyldibenzothiophene, NiMo/Al₂O₃-B(X).

1. Introducción

Las legislaciones ambientales referentes a los contenidos de azufre en combustibles son cada vez más estrictas. Para alcanzar la hidrodesulfuración (HDS) profunda de fracciones diesel del petróleo es necesario eliminar compuestos refractarios tipo 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Estos compuestos presentan impedimento estérico debido a que poseen grupos alquilo adyacentes al átomo de

azufre que dificultan su remoción por la vía de la desulfuración directa. Una alternativa en el desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración profunda es la disminución de este impedimento mediante rutas alternas a la desulfuración directa (Whitehurst y *col.*, 1998; Song, 2003). De esta manera, con la hidrogenación de un anillo aromático y/o la isomerización de los sustituyentes alquilo adyacentes al átomo de azufre se generan moléculas más fáciles de desulfurar (Lecrenay y *col.*, 1997;

* Autor para la correspondencia: E-mail: jrs@servidor.unam.mx

Whitehurst y col., 1998; Song, 2003; Pérot, 2003; Ho, 2004). La ruta de hidrogenación no presenta impedimento estérico, pero tiene la desventaja de la competencia por sitios de hidrogenación de los compuestos azufrados con los aromáticos no azufrados (Pérot, 2003). Si se pretende promover la isomerización se requiere de sitios ácidos. La mayoría de los estudios de catalizadores ácidos de HDS están basados en zeolitas (Isoda y col., 1996; Landau y col., 1996; Yumoto y col., 1997; Li y col., 1999; Bataille y col., 2001; Pérot, 2003; Hédoire y col., 2003; Marín y col., 2005). Sin embargo, este tipo de catalizadores es susceptible a desactivación por formación de coque y su actividad en una carga real puede inhibirse debido a la presencia de compuestos nitrogenados básicos. Por otra parte, el sistema $B_2O_3-Al_2O_3$ se ha utilizado como catalizador en diversas reacciones ácidas (Tanabe, 1970; Curtin y col., 1992; Flego y O'Neil, 1999; Xu y col., 1999; Forni y col., 2003) y se ha mostrado que catalizadores $NiMo/B_2O_3-Al_2O_3$ presentan mayor actividad en HDS comparada con catalizadores libres de boro (Muralidhar y col., 1984; Ramírez y col., 1995; Dubois y Fujieda., 1996; Dien y col., 1997; Dien y col., 1998; Lecrenay y col., 1998; Lewandoski y Sarback., 2000). Sin embargo, se ha puesto poca atención en los efectos de la acidez en las rutas de desulfuración de compuestos refractarios. En un trabajo previo encontramos que con la incorporación de 3.0% de boro en el soporte de catalizadores $NiMo/Al_2O_3$ la actividad en HDS de 4,6-DMDBT es máxima (Torres-Mancera y col., 2005). En el presente trabajo se estudia la HDS simultánea de Dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-DMDBT sobre catalizadores $NiMo$ soportados en Al_2O_3 con 0 y 3.0% de boro, con el objeto de analizar como se afecta el aprovechamiento de las distintas trayectorias de desulfuración (isomerización, hidrogenación y desulfuración directa) cuando existe una competencia por sitios activos entre DBT y 4,6-DMDBT.

2. Experimental

Se sintetizaron soportes $B_2O_3-Al_2O_3$ con cargas de 0.0 y 3.0 % en peso de boro mediante impregnación de boehmita catapal B con ácido bórico. Posteriormente, se adicionaron los metales por impregnación incipiente y de manera sucesiva (Mo, 12% MoO_3 y Ni en relación atómica $Ni/(Ni+Mo)=0.33$). Después de cada etapa de impregnación el material se secó a $100^\circ C$ por 24 h y se calcinó a $550^\circ C$ por 4 h. Previamente a la medición de actividad los catalizadores se sulfuraron a $300^\circ C$ con una mezcla CS_2 /ciclohexano (1.4% en peso de S). La evaluación de la actividad catalítica se realizó en reactor continuo. Para estudiar la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT se utilizó una disolución de 4,6-DMDBT (0.05% en peso de S) y DBT (0.1% en peso de S) en n-decano. El reactor se operó a 5.51 Mpa (800 psi) y temperaturas de 300 y $330^\circ C$, masa de catalizador = 100 mg, LHSV = 2.0 y relación H_2 /hidrocarburo de 325. La prueba de isomerización de 4,6-DMDBT sobre el soporte $Al_2O_3-B(3.0)$ se realizó en las mismas condiciones que los catalizadores, excepto por la alimentación (4,6-DMDBT 500 ppmS en decano) y la masa de soporte (500 mg). El catalizador se introdujo en forma de esferas con un diámetro de 0.34mm. La caracterización de las muestras se realizó por fisisorción de N_2 , Espectroscopia de UV-Vis de reflectancia difusa (DRS UV-vis), difracción de rayos X (DRX) y desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

Mediante DRX se detectó la presencia de $\gamma-Al_2O_3$ en todas las muestras y no hubo evidencia de fases cristalinas de B_2O_3 , NiO y MoO_3 ; lo que indica que no hay aglomeración de fases de Mo o Ni aún con la incorporación de boro en Al_2O_3 (Fig. 1).

Los resultados de área específica de la Tabla 1 muestran que la adición de boro a

alúmina genera un ligero aumento en el área específica. Sin embargo, esta propiedad es prácticamente la misma en el catalizador modificado y sin modificar. Los resultados de DRS UV-vis de la Fig. 2 muestran claramente que en la región de 280-330 nm la intensidad de la banda de absorción aumenta con la adición de boro. En esta región aparece la absorción de las especies de Mo octaédrico Mo(Oh). En concordancia con esto se observa un corrimiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda indicando el aumento de Mo(Oh) en el catalizador con boro. En el recuadro de la Fig. 2 se muestra la zona de Ni tetraédrico, Ni (Td), es claro que la intensidad de las bandas en 595 y 625 nm decrece con la incorporación de boro. El Mo y Ni en coordinación tetraédrica se asocia a especies fuertemente unidas al soporte o que se pierden en la red de alúmina y como consecuencia no dan origen a la fase activa sulfurada a las condiciones normales de sulfuración. Por tanto, la incorporación de boro en Al₂O₃ disminuye la interacción metal soporte favoreciendo una cantidad mayor de Mo y Ni en coordinación octaédrica. Lo que a su vez se traduce en una proporción mayor de precursores de la fase activa NiMoS.

Tabla 1 Propiedades texturales

Muestra	Área específica BET (m ² /g)	Diámetro promedio de poros (Å)	Volumen de poros (cc/g)
Al ₂ O ₃	229	66.7	0.5513
Al ₂ O ₃ - B (3.0)	237	60.0	0.4478
NiMo/Al ₂ O ₃	186	64.7	0.3941
NiMo/Al ₂ O ₃ - B (3.0)	182.5	56.8	0.3381

En la Fig. 3 se presentan los resultados de TPD-NH₃ para los soportes, Al₂O₃ y Al₂O₃-B(3.0). El área bajo la curva del termograma del soporte modificado con boro es claramente mayor que la correspondiente al soporte libre de boro, lo

que indica que la incorporación de boro en Al₂O₃ incrementó considerablemente la densidad de sitios ácidos. Además, en el termograma del soporte Al₂O₃- B(3.0) aparece un pico de desorción de amoniaco en 219°C que en la bibliografía se asocia a NH₃ adsorbido en centros con actividad catalítica en reacciones ácidas (Xu y col., 1999; Forni y col., 2003). Por tanto, el soporte con boro presenta sitios ácidos de mayor fuerza que Al₂O₃.

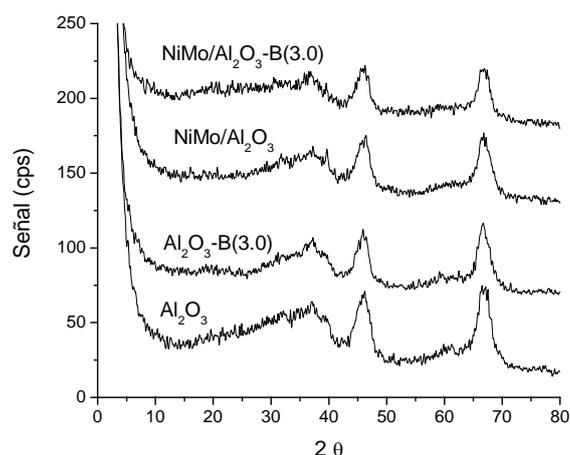


Fig. 1. Resultados de difracción de rayos X de polvos.

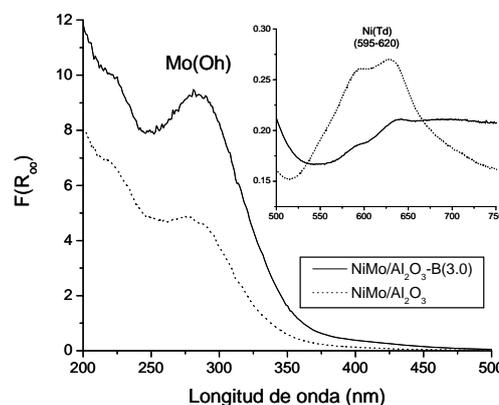


Fig. 2. Espectros de reflectancia difusa UV-visible.

Los resultados de TPD-NH₃ para los catalizadores se presentan en la Fig. 4. En el catalizador modificado con boro el pico debido a la acidez de B₂O₃-Al₂O₃ se conservó parcialmente. Con este resultado es posible afirmar que el catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) tiene acidez de fuerza

intermedia provista por el soporte. Adicionalmente, los termogramas muestran claramente que el catalizador modificado con boro presenta una mayor densidad de sitios ácidos que el catalizador libre de boro.

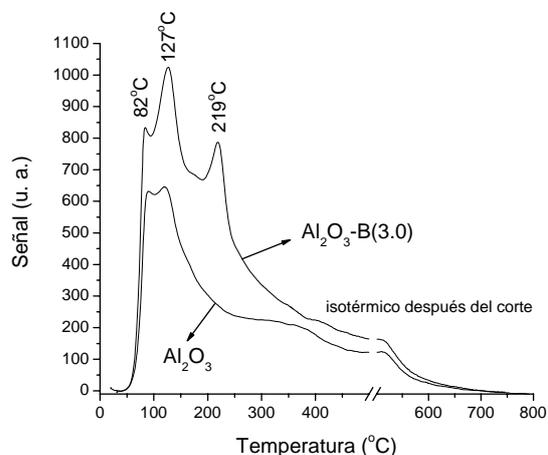


Fig. 3. Resultados de TPD-NH₃ de soportes.

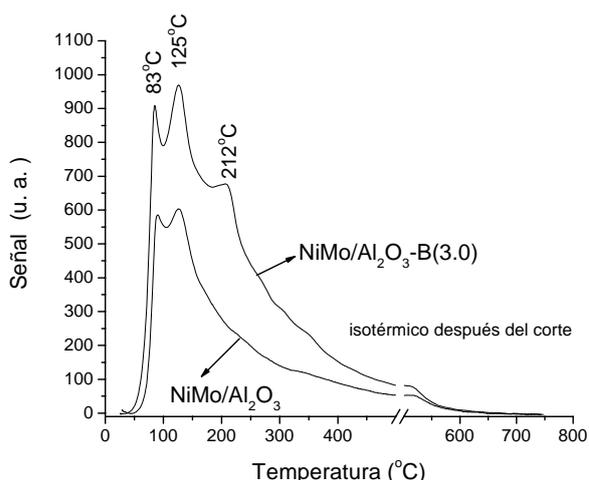


Fig. 4. Resultados de TPD-NH₃ de catalizadores.

3.2. Actividad catalítica

En el ensayo de HDS de 4,6-DMDBT utilizando el soporte de Al₂O₃-B(3.0) como catalizador se encontró que este material es capaz de isomerizar al 4,6-DMDBT. Las conversiones de 4,6-DMDBT a isómeros fueron de 14% a 300°C y 22% a 325°C.

Los resultados de las pruebas de actividad en catalizadores se muestran en la Tabla 2. Con el catalizador NiMo modificado con boro se logra mayor remoción de azufre total a las dos temperaturas ensayadas. En cuanto a la conversión de DBT, se observa que es mayor a 300°C con el catalizador modificado que con el catalizador sin boro. No obstante, a 330°C los catalizadores modificado y sin modificar presentan prácticamente la misma conversión. Estos resultados de HDS de DBT pueden explicarse como una ligera disminución de la actividad en hidrodesulfuración debido probablemente a una ligera desactivación de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) causada por la mayor acidez asociada a este catalizador.

Dado que el DBT no posee grupos alquilo susceptibles de isomerización, la ruta ácida no tiene impacto sobre este compuesto. Por tanto, la remoción de azufre de DBT ocurre por las rutas de desulfuración directa (hidrogenólisis) e hidrogenación en los dos catalizadores, NiMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃-B(3.0).

Tabla 2. Actividad catalítica

	NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0), T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ , T=330°C	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0), T=330°C
Remoción total de azufre (%)	47	63	72	78
Conversión de DBT (%)	66	83	84	85
γ-DBT	0.07	0.10	0.12	0.15
Conversión de 4,6-DMDBT (%)	16	26	50	64
γ-4,6-DMDBT	0.69	0.62	0.47	0.26
ISOM/HYD	0.00	0.14	0.00	0.11

Tabla 3 Rapidez de reacción $\times 10^7$ (mol/s cm³ de catalizador)

	NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ T=330°C	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0), (300°C)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3-0), (330°C)
DBT	5.17	6.50	6.58	6.66
4,6-DMDBT	0.63	1.03	1.98	2.53

Asumiendo que la inhibición debida al H₂S generado en la reacción es similar para ambos catalizadores, es posible estimar el balance entre estas dos funciones al comparar la selectividad hacia los productos de estas reacciones. En la literatura se suele usar el cociente de los productos de hidrogenación entre los productos de desulfuración directa. En este caso γ_{DBT} es el cociente entre ciclohexilbencilo y difenilo. Considerando que estos valores sólo son comparables entre dos catalizadores que tienen la misma conversión. En la Tabla 2 se observa que a 330°C la conversión de NiMo/Al₂O₃ es de 84% y la de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es de 85%. En estas condiciones la selectividad hacia hidrogenación del catalizador modificado es mayor. Esto permite concluir que la inclusión de boro en el catalizador NiMo mejora la función de hidrogenación.

Con el catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) también se obtuvo mayor desulfuración de 4,6-DMDBT comparada con el catalizador sin boro. En este caso no fue posible analizar la selectividad hacia las diferentes rutas de reacción debido a que el esquema de reacción es diferente en los catalizadores modificados con boro y sin modificar. En el caso del catalizador con boro, aunada a las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, ocurrió la isomerización (ISOM) de 4,6-DMDBT. Sin embargo, con el catalizador libre de boro no hubo evidencia de isomerización y sólo se observaron la hidrogenación y la hidrogenólisis. Tomando en cuenta que con el catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) aumentó la selectividad hacia hidrogenación en HDS de DBT y se observó la isomerización de 4,6-DMDBT, es posible afirmar que la mayor remoción de azufre con

NiMo/Al₂O₃-B(3.0) observada en este trabajo, obedece al aprovechamiento de las rutas alternas de hidrogenación e isomerización. Hay que destacar que el impulso de estas rutas alternas de HDS es una propiedad deseable de los futuros catalizadores de HDS profunda.

3.3. Resistencias difusionales intrapartícula

Para establecer la posible existencia de resistencias en la difusión dentro de la partícula se estimaron los valores del modulo de Thiele. Éstos se determinaron únicamente con base en la reacción y difusión de DBT y de 4,6-DMDBT, ya que se considera que el hidrógeno no presenta problemas a la transferencia de masa, debido a que se suministró en exceso y a su alta difusividad. Los valores del Modulo de Thiele se calcularon mediante la siguiente fórmula:

$$\Phi = \frac{R_A \cdot r_p^2}{D_{Eff} \cdot C_{A,S}} \quad (1)$$

Donde R_A es la rapidez de reacción de la especie A (mol/s cm³ de catalizador), r_p es el radio de la partícula en centímetros, D_{Eff} es la difusividad efectiva (cm²/s) y $C_{A,S}$ es la concentración de la especie A en la superficie (mol/cm³). Los datos estimados del promedio de la rapidez de reacción se presentan en la Tabla 3. El radio de la partícula fue de 0.017 cm. Las concentraciones de DBT y 4,6-DMDBT en la superficie se tomaron igual a las del seno de la solución a la entrada del reactor. 2.35×10^{-5} para DBT y 1.87×10^{-5} para 4,6-DMDBT ambas expresadas en mol/cm³.

Para el cálculo de las difusividades moleculares de DBT y 4,6-DMDBT en decano normal se empleó el método de

Wilke y Chang (Wilke y Chang.,1955). La fórmula se muestra a continuación:

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0.6}} \quad (2)$$

Donde M_B es el peso molecular del disolvente, T es la temperatura en Kelvin, μ_B es la viscosidad del disolvente en centipoises, V_A es el volumen molar del soluto a su punto normal de ebullición (cm^3/mol) y ϕ es un factor de asociación del disolvente (adimensional). Los valores de V_A para DBT y 4,6-DMDBT se estimaron mediante el método de LeBas, mientras que la viscosidad del decano se estimó con el método de Orrick and Erback, ambos descritos por Poling, Prausnitz y O'Connell (Poling y col., 2001). Los valores obtenidos son: $V_{\text{DBT}} = 202.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{4,6\text{-DMDBT}} = 247 \text{ cm}^3/\text{mol}$, viscosidades de decano de 0.112 y 0.102 cp a 573 y 598 K respectivamente. Los resultados de difusividad molecular se presentan en la Tabla 4.

Para el cálculo de la difusividad efectiva se utilizó la siguiente ecuación (Satterfield, 1980):

$$D_{\text{Eff}} = \frac{\theta \cdot D_{AB}^*}{\tau} \quad (3)$$

Donde τ es el factor de tortuosidad, θ la porosidad del sólido o fracción vacía y D_{AB}^* es la difusividad global. Esta última se puede calcular considerando la contribución de las difusividades de cada mecanismo de difusión (molecular, Knudsen, superficial,...). De acuerdo a Satterfield (Satterfield, 1980), la difusividad de Knudsen en líquidos no se presenta. En el presente trabajo se asume que predomina el mecanismo de difusión molecular. Es decir,

la difusividad molecular domina el transporte de masa dentro de los poros de los catalizadores. Para el cálculo de la difusividad efectiva se emplearon los valores de $\theta = 0.5$ y $\tau = 4$ y D_{AB}^* igual a la difusividad molecular (ecuación 2).

Los resultados del modulo de Thiele para las reacciones efectuadas en este trabajo se presentan en la Tabla 5. En la literatura la rapidez de reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT se ha expresado mediante una variedad de expresiones cinéticas (Whitehurst y col., 1998). Sin embargo, en un gran número de trabajos la actividad de catalizadores de HDS suele ajustarse a un modelo de pseudo-primer orden. Para una reacción de primer orden el criterio ampliamente aceptado para descartar la influencia de la difusión intrapartícula en los resultados de actividad de reacciones heterogéneas es que el modulo de Thiele sea menor a la unidad, ya que con esto se garantiza que el factor de eficiencia sea mayor a 0.95. Es decir que la difusión dentro de la partícula sea más rápida que la reacción. El valor más alto del modulo de Thiele obtenido en este trabajo fue de 0.77 lo que nos permite concluir que en nuestros resultados de actividad no existe influencia debida a la difusión interna.

Tabla 4 Valores de difusividad molecular de DBT y 4,6-DMDBT en decano

T (°C)	Difusividad de DBT (cm^2/s)	Difusividad de 4,6-DMDBT (cm^2/s)
300	1.87×10^{-4}	1.66×10^{-4}
330	2.14×10^{-4}	1.90×10^{-4}

Tabla 5 Valores estimados del modulo de Thiele

	NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ T=330°C	NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0), (300°C)	NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0), (330°C)
DBT	0.27	0.30	0.77	0.68
4,6-DMDBT	0.04	0.05	0.23	0.26

Conclusiones

Con la adición de 3.0% de boro en Al_2O_3 se conservan las propiedades texturales del soporte sin boro. Con la incorporación de boro en el soporte del catalizador NiMo se observa una disminución en la cantidad de Mo y Ni en coordinación tetraédrica lo que indica la posibilidad de generar un mayor número de sitios activos (menor interacción metal-soporte). La modificación con 3.0% en peso de B de NiMo/ Al_2O_3 mejora la función de hidrogenación, que aunada a la isomerización de 4,6-DMDBT que provee la acidez del soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, genera un catalizador promisorio para la hidrodesulfuración profunda de fracciones diesel del petróleo.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero a los programas IMP-FIES y DGAPA-UNAM IN 101406. Así como el apoyo de Perla Castillo con la técnica de TPD- NH_3 .

Referencias

- Bataille, F., Lemberton, J. L., Perot G., Leyrit, P., Cseri, T., Marchall, N. y Kasztelan, S. (2001). Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 220, 191-205.
- Curtin, T., McMonagle, J. y Hodnett, B. (1992). Influence of boron loading on the acidity of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the conversion of cyclohexanone oxime to caprolactam. *Applied Catalysis A: General* 93, 91-101.
- Dien, L., Sato, T., Imamura, M., Shimada, H. y Nishijima, A. (1997). Spectroscopic Characterization of Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Catalysts for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *Journal of Catalysis* 170, 357-365.
- Dien, L., Sato, T., Imamura, M., Shimada, H. y Nishijima, A. (1998). The effect of boron on HYD, HC and HDS activities of model compounds over Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 16, 255-260.
- Dubois, J. y Fujieda, S. (1996). Effects of boron in Co-Mo/B- Al_2O_3 hydrotreatment catalysts. *Catalysis Today* 29, 191-195.
- Flego, C., y O'Neil, W. (1999). Characterization of γ -alumina and borated alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 185, 137-152.
- Forni, L., Fornasari, G., Tosi, C., Trifiro, F., Vaccari, A., Dumeignil, F. y Grimblot, J. (2003). Non-conventional sol-gel synthesis for the production of boron-alumina catalyst applied to the vapour phase Beckmann rearrangement. *Applied Catalysis A: General* 248, 47-57.
- Hédoire, C., Louis, C., Davidson, A., Breyse, M., Maugé, F. y Vrinat, M. (2003). Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β -zeolites of various acidities. *Journal of Catalysis* 220, 433-441.
- Ho, T. (2004). Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catalysis Today* 98, 3-18.
- Isoda, T., Nagao, S., Ma, X., Korai, Y. y Mochida, I. (1996). Hydrodesulfurization pathway of 4,6-dimethyldibenzothiophene through isomerization over Y-zeolite containing CoMo/ Al_2O_3 catalyst. *Energy & Fuels* 10, 1078-1082.
- Landau, M. V., Berger, D. y Herskowitz, M. (1996). Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: Fundamental study of routes to deep desulfurization. *Journal of Catalysis* 159, 236-245.
- Lecrenay, E., Sakanishi, K. y Mochida, I. (1997). Catalytic hydrodesulfurization

- of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme. *Catalysis Today* 39, 13-20.
- Lecrenay, E., Sakanishi, K., Mochida, I. y Suzuka, T. (1998). Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides. *Applied Catalysis A: General* 175, 237-243.
- Lewandoski, M. y Sarback, Z. (2000). The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al₂O₃ catalysts *Fuel* 79, 487-495.
- Li, D., Nishijima, A. y Morris, D. E. (1999). Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments: I. Catalytic Activity and Spectroscopy. *Journal of Catalysis* 182, 339-348.
- Marín, C., Escobar, J., Galván, E., Murrieta, F., Zárate, R. y Vaca, H. (2005). Light straight-run gas oil hydrotreatment over sulfided CoMoP/Al₂O₃-USY zeolite catalysts. *Fuel processing Technology*. 86, 391-405.
- Muralidhar, G., Massot, F. E. y Shabtai, J. (1984). Catalytic functionalities of supported sulfides : I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst. *Journal of Catalysis* 85, 44-52.
- Pérot, G. (2003). Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials – mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catalysis Today* 86, 111-128.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. y O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, 5th Edition.
- Ramírez, J., Castillo, P., Cedeño, L., Cuevas, R., Castillo, M., Palacios, J. y López-Agudo, A. (1995). Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 132, 317-334.
- Satterfield, C. N (1980). *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw-Hill.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 211-263.
- Tanabe, K. (1970). *Solid Acid and Bases*. Academic press, New York.
- Torres-Mancera, P., Ramírez, J., Cuevas, R., Gutierrez-Alejandre, A., Murrieta, F. y Luna, R. (2005). Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B₂O₃-Al₂O₃. *Catalysis Today* 107-108, 551-558.
- Whitehurst, D., Isoda, T. y Mochida, I. (1998). Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. *Advances in Catalysis* 42, 345-471.
- Wilke, C. R. y Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal* 1, 264-270.
- Xu, B., Cheng, S., Jiang, S. y Zhu, Q., (1999). Gas phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over zirconia-supported boria catalysts. *Applied Catalysis A: General* 188, 361-368.
- Yumoto, M., Usui, K. Watanabe, K., Idei, K., y Yamazaki, H. (1997). Development of a Cosmo deep HDS catalyst for diesel fuel. *Catalysis Today* 35, 45-50.