

**ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN POR LA PRESENCIA DE AROMÁTICOS SOBRE  
LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE UNA CARGA SIMULADA DE  
DIÉSEL**

**EDUAR ANTONIO BECERRA VERGARA  
CAMILO ANDRES CORONADO DELGADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)  
BUCARAMANGA**

**2011**

**ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN POR LA PRESENCIA DE AROMÁTICOS SOBRE  
LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE UNA CARGA SIMULADA DE  
DIÉSEL**

**EDUAR ANTONIO BECERRA VERGARA  
CAMILO ANDRES CORONADO DELGADO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para acceder al título de:  
Ingeniero Químico**

**Director**

**Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado**

**Codirector**

**Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)  
BUCARAMANGA**

**2011**

## *Dedicatoria*

*A mi madre María Amparo por ser mi ejemplo a seguir; por su amor, dedicación y enseñanzas; por ser el pilar en el cual se construye mi vida y el motor que me alienta a seguir adelante cada día. Sin ella lo que soy y todo lo que he logrado no hubiese sido posible.*

*A Karen Aíllen por su amor incondicional en todo momento; por su apoyo y aliento en los momentos difíciles; por ser la luz de mi camino y el ángel que me cuida todos los días.*

*A mi familia por acompañarme en todo momento.*

*A mis compañeros y amigos por los buenos momentos compartidos.*

*Eduar Antonio Becerra Vergara*

## *Dedicatoria*

*A mis Padres Roberto y Flor Elva, por su apoyo incondicional.*

*A mis hermanos Antonio, Laura y Elkin.*

*En fin a todos los que contribuyeron de alguna manera para culminar exitosamente esta etapa de mi vida.*

*Camilo Andrés Coronado Delgado*

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

El profesor Aristóbulo Centeno (Q.E.P.D) por transmitirnos la pasión por la investigación, su dedicación en la dirección este proyecto, así como sus enseñanzas y consejos.

A la profesora Sonia A. Giraldo por su dedicación en la dirección este proyecto, sus invaluable enseñanzas y consejos.

Al Doctor Víctor Gabriel Baldovino Medrano y al ingeniero Edgar Mauricio Morales por su orientación en el desarrollo de este trabajo.

Al ingeniero Rafael Alberto Barajas por su colaboración en el desarrollo de la parte experimental.

A los miembros del Centro de Investigaciones en Catálisis por su colaboración y apoyo.

A la Universidad Industrial de Santander en especial a la escuela de ingeniería química.

Este trabajo de grado fue desarrollado dentro del marco del proyecto “Determinación de condiciones de hidrotratamiento de *diesel* proveniente de fracciones pesadas: Estudio de la influencia de la composición”. Código 5435 financiado por la Vicerrectoría de investigaciones y Extensiones de la UIS.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	15
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	20
1.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR .....	20
1.2 EVALUACION CATALITICA.....	20
1.2.1 Sistema de reacción.....	21
1.2.2 Secado .....	21
1.2.3 Activación .....	22
1.2.4 Ensayos Catalíticos .....	22
1.2.5 Expresión de los resultados.....	24
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	26
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR .....	26
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	26
2.2.1 Efecto de la temperatura en las reacciones HDS de DBT en presencia de aromáticos. ....	26
2.2.2 Influencia de la composición de aromáticos en la reacciones de HDS de DBT. ....	30
2.2.2.1 HDS de DBT en presencia de naftaleno.....	30
2.2.2.2 HDS de DBT en presencia de fluoreno. ....	31
2.2.2.3 HDS de DBT en presencia de mezclas de aromáticos. ....	33
3. CONCLUSIONES .....	34
REFERENCIAS .....	35
BIBLIOGRAFIA .....	41

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción de hidrodeshidrosulfuración del dibenzotiofeno..	16
Figura 2. Reacción de hidrogenación de naftaleno. ....	18
Figura 3. Esquema de reacción de la hidrogenación del fluoreno .....	19
Figura 4. Esquema del reactor.....	21
Figura 5. Cálculo de la energía de activación para la HDS de DBT .....	27
Figura 6. Conversión de DBT en presencia de aromáticos y en función de la temperatura .....	28
Figura 7. Rendimiento hacia bifenilo en función de la temperatura para varias concentraciones de aromáticos.....	28
Figura 8. Rendimiento hacia Ciclohexilbenceno en función de la temperatura para diferentes concentraciones de aromáticos.....	29
Figura 9. Conversión del Naftaleno en función de la temperatura.....	31
Figura 10. Adsorción de compuestos en la fase activa para el catalizador NiMoS, a) DBT en sitios DDS y HID, b) DBT y Fluoreno, c) DBT, Naftaleno y Fluoreno.....	32
Figura 11. Conversión del Fluoreno en función de la temperatura.....	32

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1. Composición de los aromáticos en el alimento.....</b>	<b>23</b>

## RESUMEN

**TITULO:** ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN POR LA PRESENCIA DE AROMÁTICOS SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE UNA CARGA SIMULADA DE DIÉSEL\*.

**AUTORES:** EDUAR ANTONIO BECERRA VERGARA, CAMILO ANDRES CORONADO DELGADO\*\*

**PALARAS CLAVES:** HDS, HDA, DBT, naftaleno, fluoreno, inhibición, ruta HID, ruta DDS

### DESCRIPCIÓN:

En Colombia el contenido máximo de azufre en el combustible diésel debe ser de 50 ppm a partir de 2013, para cumplir con estos requerimientos es necesaria la remoción del heteroátomo de azufre por medio de una hidrodeshulfuración (HDS) profunda de las cargas que contienen compuestos azufre-refractarios. Sin embargo, la HDS se ve limitada por la presencia de cantidades importantes de aromáticos en la carga, cuya hidrogenación compite con la HDS.

Este trabajo se centra en el análisis de la influencia de: la temperatura, los aromáticos y su concentración sobre la reacción de (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Se utilizó una carga simulada con naftaleno y fluoreno, como compuestos poli-aromáticos modelo, y un sistema de reacción de lecho fijo y flujo continuo empacado con catalizador comercial  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , las temperaturas de trabajo fueron 573, 583, 593 y 603 K. El efecto observado fue una reducción en la actividad hacia la HDS del DBT conforme aumentaba la concentración del aromático, siendo esta disminución más notoria en cargas que contenían fluoreno, además se observó que las cargas con 3% de aromáticos inhiben preferencialmente la ruta de hidrogenación (HID), este efecto también se notó al utilizar 6% de naftaleno. En cargas con 6% de fluoreno se vio una disminución sobre la ruta directa (DDS) que se atribuyó a una saturación de los sitios activos para la HID, haciendo que las moléculas de aromáticos sean adsorbidas en los sitios activos para la ruta directa DDS, también se encontró que las mezclas de aromáticos presentaban un efecto de reducción de la HDS similar al obtenido con cargas que contenían solo fluoreno.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Director: Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado (Q.E.P.D), Codirector: Prof. Sonia A. Giraldo.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF INHIBITION BY PRESENCE OF AROMATIC ON REACTION OF HYDRODESULFURIZATION OF A SIMULATED DIESEL FEED\*.

**AUTHORS:** EDUAR ANTONIO BECERA VERGARA, CAMILO ANDRES CORONADO DELGADO\*\*

**KEYWORDS:** HDS, HDA, DBT, naphthalene, fluorene, inhibition, HYD pathway, DDS pathway.

### DESCRIPTION:

In Colombia the maximum sulfur content in diesel fuel is 50 ppm from 2013, to meet these requirements is necessary to remove the sulfur heteroatom through a deep hydrodesulfurization (HDS) feeds containing compounds sulfur-refractory. However, HDS is limited by the presence of significant amounts of aromatics in the feed, which competes with the HDS hydrogenation.

This work is focused on influence of temperature and concentration of aromatics compounds over dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization (HDS) reaction it was used a simulated feed with fluorene and naphthalene as model compounds of poly-aromatics and a reaction system of continuous flow and fixed bed packed with NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial catalyst. Temperature were 573, 583, 593 y 603 K. A reduction in HDS activity was observed with an increasing of aromatic concentration, the most inhibiting effect was reached with fluorene, furthermore it was noted that feeds with a low content of aromatics (3%) only affect the HYD route, this result also was observed for naphthalene at 6%. However feeds with 6% of fluorene also affect the DDS route, this effect was explained by a saturation of hydrogenation (HYD) active sites, making that aromatics molecules are adsorbed in direct desulfurization (DDS) sites, blocking DBT adsorption in those sites. Finally it was encountered that aromatics mixtures had a similar behavior that feeds which only contains fluorene in HDS of DBT.

---

\*Degree Work

\*\*Physical-chemical Engineering Faculty, chemical Engineering Department, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Director: Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado (Q.E.P.D), Codirectora: Prof. Sonia A. Giraldo.

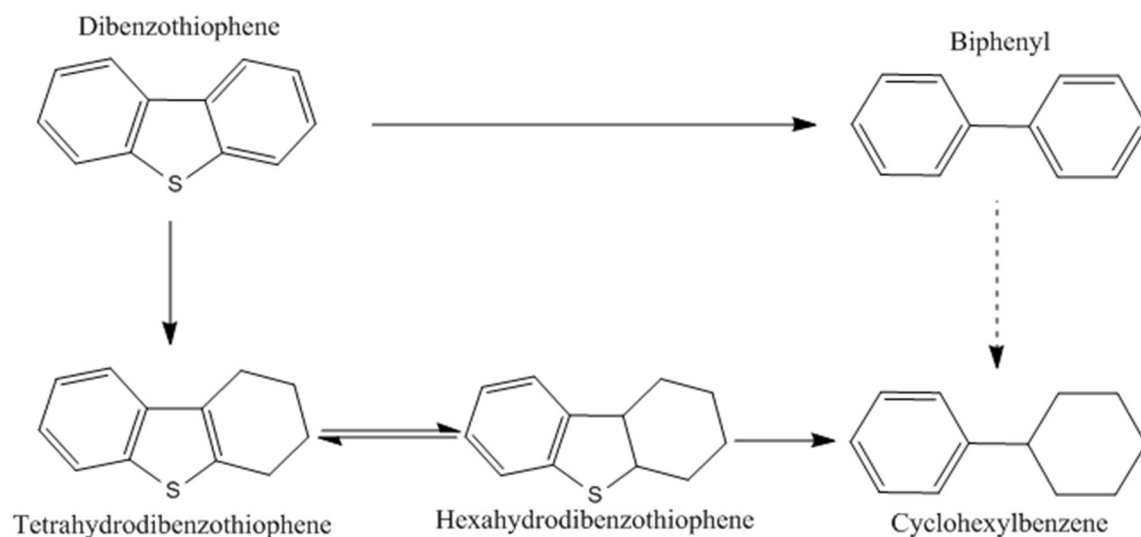
## INTRODUCCIÓN

Desde 1970 se comprende que la quema de compuestos azufrados presentes en los combustibles produce  $\text{SO}_x$  el cual es uno de los principales causantes del deterioro ambiental lo que origina problemas de salud, además la demanda mundial de diésel se incrementa año tras año, y este combustible es uno de los que contiene mayor cantidad de azufre [1]. En respuesta a este hecho las legislaciones ambientales se han hecho más estrictas lo que ha motivado las investigaciones referentes a procesos que contribuyan a eliminar el contenido de azufre presente en las fracciones del petróleo. Colombia ha adquirido a nivel internacional el compromiso de proveer un combustible diésel con un contenido máximo de azufre menor a 50 ppm [2].

Para cumplir con este requerimiento es necesaria una hidrodesulfuración (HDS) profunda de las cargas que producen estos combustibles. Sin embargo cuando se alcanzan altos niveles de remoción de azufre la reacción HDS puede entrar en competencia con otras reacciones de hidrotratamiento, como la hidrogenación de aromáticos los cuales requieren la presencia de sitios activos de la fase metálica y la hidrodesnitrogenación de compuestos nitrogenados, estos últimos tienden a adsorberse fuertemente en los sitios ácidos del catalizador [3-6]

Uno de los compuestos azufrados presentes en el diésel es el dibenzotiofeno (DBT) cuya HDS se puede llevar a cabo por dos rutas paralelas, una desulfuración directa (DDS) y una ruta en la que ocurre una hidrogenación (HID) previa [7-12]. En la Figura 1 se muestra el esquema de reacción del DBT propuesto por Houalla *et al.* [13] en el cual se pueden observar las dos vías de reacción, en el desarrollo de la DDS se presenta la HDS por hidrogenólisis del enlace C-S obteniéndose como producto bifenilo (BF), por otro lado la HID implica la saturación de un anillo

aromático antes de presentarse la desulfuración dando como producto ciclohexilbenceno (CHB).



**Figura 1. Esquema de reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno [13].**

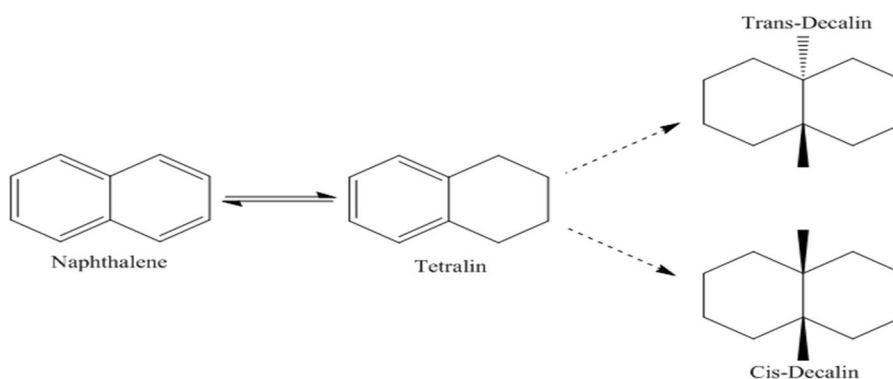
Además algunos destilados medios utilizados para la elaboración de diésel contienen importantes cantidades de compuestos aromáticos [14] y dialquildibenzotiofenos  $\beta$ -sustituidos, como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), estos últimos son altamente refractarios al hidrotreatmento (HDT) y su HDS ocurre principalmente por la ruta HID [4,8-10]. Teniendo en cuenta que los dialquildibenzotiofenos  $\beta$ -sustituidos son compuestos de elevado costo y de complejidad para su síntesis, y que la HDS del DBT y de los dialquildibenzotiofenos  $\beta$ -sustituidos ocurren por la ruta DDS y la HID, es práctico y financieramente viable desde el punto de vista de la experimentación, utilizar el compuesto más sencillo, en este caso la molécula de DBT para hacer estudios de inhibición sobre esas rutas.

Estudios sobre la naturaleza de la fase activa de catalizadores para HDS, en especial de sulfuros CoMo y NiMo, han permitido entender el proceso de HDS de DBTs, permitiendo entender que las rutas de hidrogenación e hidrogenolisis pueden ocurrir en sitios activos diferentes para ejemplificar, Topsoe et al [15-17] identificaron los sitios Brim cuyo carácter metálico hacen propicia la adsorción e hidrogenación de los anillos aromáticos del DBT requerida para desarrollar la ruta HID, además se demostraron que la hidrogenolisis del enlace C-S ocurre las vacancias de los bordes del catalizador (ver Fig 10a), con lo que han desarrollado catalizadores de sulfuros de NiMo con un desempeño superior en HDS profunda a través de la maximización del número de sitios para la ruta HID [18].

Algunos investigadores han estudiado el efecto de los aromáticos en la HDS de compuestos azufrados entre los que se encuentran el DBT y el 4,6-DMDBT, estos autores reportaron que los compuestos poli-aromáticos pueden ser causantes de una fuerte inhibición en las reacciones de HDS [3,6,19,20], donde se sugiere que este efecto se produce por una competencia por los sitios de hidrogenación del catalizador entre los compuestos aromáticos y los azufrados.

Zhang *et al.* [6] investigaron la influencia de compuestos aromáticos en la HDS profunda de DBT y 4,6-DMDBT reportando que los compuestos aromáticos de dos o más anillos tienen un efecto de inhibición mayor que los compuestos mono-aromáticos por su absorción más fuerte, resultados similares fueron obtenidos por Tailleir *et al.* [21] donde se observó que los poli-aromáticos afectan principalmente la ruta HID de compuestos azufrados. Debido a lo planteado anteriormente y para efectos de este trabajo se decidió trabajar con moléculas poli-aromáticas entre las que se encuentra el naftaleno (di-aromático) y el fluoreno (tri-aromático) [14, 22,23].

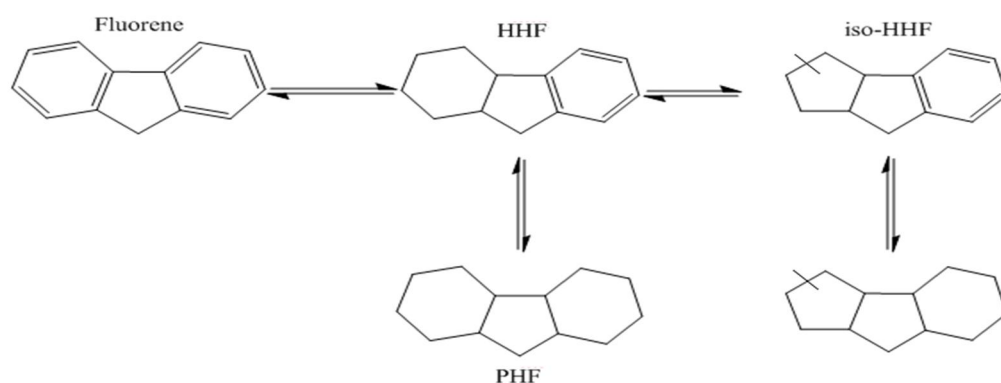
La reacción de hidrogenación del naftaleno ha sido ampliamente estudiada [24-27]. La Figura 2 muestra la ruta de reacción del naftaleno propuesto por Sapre y Gates [28] para catalizadores con fase activa de sulfuro de CoMo y encontraron que el principal producto de la HID del naftaleno es la tetralina (TTL), con algunas trazas de cis-decalina y trans-decalina.



**Figura 2. Reacción de hidrogenación de naftaleno [28].**

Van Looij *et al.* [9] encontraron que el naftaleno no producía un efecto apreciable sobre la HDS de cargas reales, sin embargo otros autores [3,29,30] encontraron que el naftaleno a altas concentraciones puede llegar a inhibir de manera importante la HDS del DBT y el 4,6DMDBT.

Lapinas *et al.* [31] propusieron el esquema de reacción del fluoreno (ver Fig. 3) para catalizadores reducidos NiW/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este aromático se hidrogena a hexahidrofluorenos (HHF e iso-HHF), perhidrofluorenos (PHF, iso-PHF). Para catalizadores sulfurados NiMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el principal producto HHF obteniéndose trazas de iso-HHF y PHFs [32,33].



**Figura 3. Esquema de reacción de la hidrogenación del fluoreno [31]**

La presencia del fluoreno a diferencia de otros aromáticos tiene un efecto más fuerte en las reacciones de HDS de compuestos refractarios, ya que este poli-aromático afecta la actividad del catalizador y por consiguiente la conversión de la molécula azufrada debido a una adsorción competitiva por los sitios activos del catalizador [32,33].

Con el propósito de contribuir al conocimiento del efecto de los compuestos aromáticos sobre la HDS de un corte pesado para producir diésel, en este trabajo se decidió analizar la influencia de la temperatura, el tipo de aromático y su concentración sobre las reacciones de HDS de DBT. El trabajo comprende el análisis del efecto de inhibición por parte del naftaleno, el fluoreno y la mezcla de los dos aromáticos sobre la HDS de una carga simulada de diésel Colombiano, que hasta donde se sabe, este estudio no se ha adelantado en la literatura científica; puesto que la comprensión de los efectos de inhibición producidos por los compuestos aromáticos puede contribuir a mejorar la HDS profunda lo que permitirá aportar a los nuevos desafíos en cuanto a la tecnología de producción de combustibles de bajo contenido de azufre en nuestro país.

## 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los protocolos utilizados para la caracterización del catalizador y las reacciones realizadas; también se muestra la expresión de resultados como actividad catalítica y la energía de activación.

Teniendo en cuenta que el objetivo central del trabajo es observar los efectos de los aromáticos en la HDS del DBT, se eligió un catalizador comercial (Procatalyse) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este fue triturado y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula de 0,3 a 0,6 mm.

### 1.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Al catalizador se le estimaron las propiedades texturales por isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo NOVA 1200 Quantachrome para esto se pesaron 0,3 g de catalizador el cual fue desgasificado durante 12 h a presión de vacío de 10<sup>-3</sup> mmHg y 373 K. La temperatura de la prueba se mantuvo a 77 K utilizando un baño de N<sub>2</sub> líquido (AGA Fano), el gas adsorbido fue N<sub>2</sub> (AGA Fano, grado 4.6), se calculó el área superficial específica (A<sub>s</sub>), por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller); el diámetro de poro (D<sub>p</sub>) y el volumen de poro (V<sub>p</sub>) calculados por el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda), los métodos se encuentran en el software del equipo.

### 1.2 EVALUACION CATALITICA

Las reacciones se llevaron a cabo en un sistema de reacción de lecho fijo y flujo continuo (*catatest*) a alta presión, el cual ha sido estudiado en trabajos anteriores [34].

### 1.2.1 Sistema de reacción

El *catatest* permite trabajar a condiciones de temperatura y presión análogas a las utilizadas en la industria. Cuenta con un horno de 4 zonas, cuyos sensores están conectados a un número igual de controladores PID, un termopar que se inserta en la zona del lecho permite medir la temperatura. La figura 4 presenta un esquema del reactor empleado, el cual consiste en un tubo de acero inoxidable cuyo interior se rellena con fibra de vidrio, arena de cuarzo y el lecho catalítico este último consta de 0,3 g de catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluidos en arena de cuarzo conformando un volumen de lecho de 2 cm<sup>3</sup>.

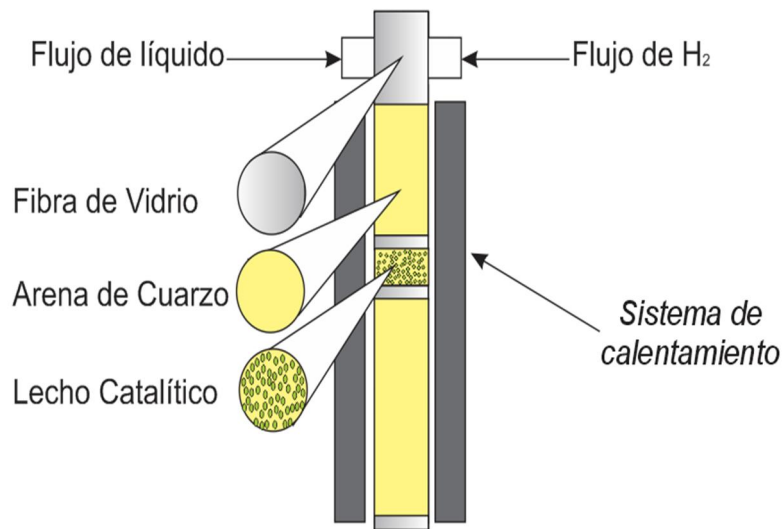


Figura 4. Esquema del reactor

### 1.2.2 Secado

Una vez se tiene cargado el reactor se procede a secar al catalizador a una temperatura de 393 K y con un flujo de N<sub>2</sub> (Oxigenos de Colombia, grado 4.6) de 100 mL/min durante 1 h.

### 1.2.3 Activación

Una vez terminada la fase de secado y previo a la reacción se realiza la activación *in situ* con un flujo de gas de 100 mL/min cuya composición es 15%v de H<sub>2</sub>S y 85%v de H<sub>2</sub>, a una temperatura de 673 K durante 4 h a presión atmosférica.

### 1.2.4 Ensayos Catalíticos

Inicialmente se realizaron algunas reacciones con el fin de comprobar que la arena de cuarzo utilizada en las pruebas no tuviera algún efecto o reactividad durante los ensayos a las condiciones de reacción.

El efecto de los aromáticos en la reacción de HDS de DBT se evaluó teniendo en cuenta la temperatura y la concentración de aromáticos en cuatro clases de reacciones: DBT solo (SA), DBT en presencia de naftaleno (*Naf*), DBT en presencia de fluoreno (*Flu*) y DBT en presencia de una mezcla de los dos aromáticos (*Mez*).

Las reacciones se llevaron a cabo a una presión de 5 MPa, un flujo de carga líquida de 30 mL/h y una relación de H<sub>2</sub>/carga líquida de 500 NL/L, estas condiciones fueron escogidas para reproducir un ambiente típico de HDT de diésel, además en trabajos anteriores se encontró que a estas condiciones no se presentan limitaciones difusionales [34].

Los reactivos utilizados fueron DBT (Sigma-Aldrich 98%), naftaleno (Laboratorios León al 98%), fluoreno (Merck al 95%), y ciclohexano (Solvente, 99% grado comercial) y 2% de hexadecano (Sigma-Aldrich 99%) como estándar interno para los análisis por cromatografía. La Tabla 1 muestra las composiciones de la carga líquida y las reacciones realizadas.

**Tabla 1. Composición de los aromáticos en el alimento**

COMPUESTO	REACCIONES* (% peso)						
	SA**	3%Naf	3%Flu	3%Mez	6%Naf	6%Flu	6%Mez
<b>DBT</b>	2	2	2	2	2	2	2
<b>Naftaleno</b>	--	3	--	1,5	6	--	3
<b>Fluoreno</b>	--	--	3	1,5	--	6	3

\* Todas las reacciones se realizaron a cuatro temperaturas 573, 583, 593 y 603 K

\*\* SA=Reacción sin aromáticos.

Las composiciones de los aromáticos están de acuerdo con información de combustibles diésel de Colombia, la cual fue obtenida del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Las temperaturas trabajadas son típicas de procesos industriales de unidades de hidrosulfuración de diésel [1]

Los productos condensables, se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 GC, el cual posee un detector FID y una columna capilar (HP-1, 100 m x 0.25 mm x 0.5  $\mu$ m) y un inyector Split. Además se empleó helio analítico (oxígenos de Colombia, grado 5.0) como fase móvil; hidrogeno (oxígenos de Colombia, grado 5.0) y aire (oxígenos de Colombia, grado 4.7). Todas las reacciones fueron realizadas hasta no notar cambios en las conversiones de DBT y aromáticos es decir alcanzar el estado estable.

### 1.2.5 Expresión de los resultados

La actividad catalítica se expresa mediante los porcentajes de conversión de DBT ( $\%C_{DBT}$ ), naftaleno ( $\%C_{Naf}$ ) y fluoreno ( $\%C_{Flu}$ ) que se calculan mediante la ecuación Ec. 1, también se calcularon los porcentajes de rendimiento hacia bifenilo ( $\%Y_{BF}$ ) y ciclohexilbenceno ( $\%Y_{CHB}$ ), mediante la Ec. 2.

Los valores mencionados anteriormente fueron comprobados realizando un balance de masa con las fracciones másicas reportadas por cromatografía.

$$\%C_i = 100 * \frac{\sum A_{\text{productos de } i}}{\sum A_{\text{productos de } i} + A_i} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\%y_j = 100 * \frac{A_j}{\sum A_{\text{productos DBT}} + A_{DBT}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Dónde:

$i$  = DBT, naftaleno o fluoreno;

$j$  = bifenilo o ciclohexilbenceno

$A_i, A_j, A_{DBT}$  = Área reportada por cromatografía del compuesto  $i, j$  y DBT respectivamente

Se utilizó la expresión de la constante específica de velocidad para la reacción de HDS del DBT ( $k_{DBT}$ ) la cual se estimó siguiendo el modelo para un reactor integral [35] Ec. 3, asumiendo que las reacciones siguen una ley de velocidad de primer orden.

$$k_{DBT} = -\frac{Q}{W} \ln(1 - X_{DBT}) \quad (\text{Ec. 3})$$

Dónde:  $Q$ : Flujo volumétrico de líquido de entrada al reactor.  $W$ : Peso de Catalizador.  $X_{DBT}$ : Conversión de DBT

La energía de activación se calculó mediante la ecuación de Ec. 4 con base en los valores de  $k_{DBT}$  a diferentes temperaturas para la reacción SA.

$$k_{DBT} = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Dónde:

$E_a$ : Energía de activación.

$A_0$ : Factor de frecuencia.

$R$ : Constante universal de los gases.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos de la caracterización por adsorción-desorción de nitrógeno. Se analiza el efecto de la temperatura así como la influencia de los aromáticos en las reacciones de HDS de DBT.

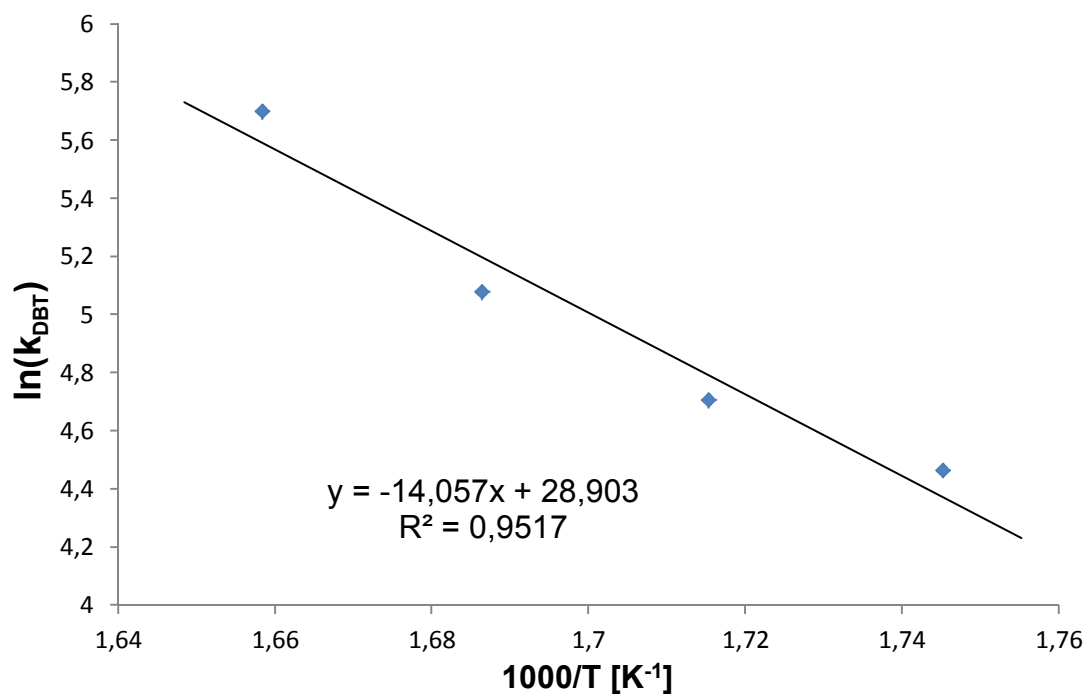
### 2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Los resultados del análisis textural del catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> fueron: área superficial (As) = 150 [m<sup>2</sup>/g], volumen de poro (Vp) = 0.42 [cm<sup>3</sup>/g] y diámetro de poro (Dp) = 11.2 [nm].

### 2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

#### 2.2.1 Efecto de la temperatura en las reacciones HDS de DBT en presencia de aromáticos.

La Figura 5 muestra la pendiente de la ecuación de Arrhenius por medio de la cual se obtuvo un valor de energía de activación de 116,9 KJ/mol, este resultado está de acuerdo con los estudios realizados por Zhang *et al.* [6] y Gonzales y Rojas [36] en los cuales se reporta un valor de 115 KJ/mol y 117 KJ/mol respectivamente, esto indica que la reacción se llevó a cabo correctamente y que no presenta limitaciones difusionales [34].



**Figura 5. Cálculo de la energía de activación para la HDS de DBT**

En la Figura 6 se muestra el efecto de los aromáticos en la HDS de DBT. Allí se observa, un aumento en la conversión del DBT con el incremento de la temperatura. De igual forma en la Figura 7 se presenta el rendimiento hacia la ruta DDS en presencia de aromáticos, en esta gráfica se aprecia también un incremento con la temperatura, aunque un poco más leve. El aumento en la actividad con la temperatura es inusual ya que las reacciones de HDT son exotérmicas [37], este comportamiento se explica debido a que las condiciones a las cuales se realizaron las reacciones estas no alcanzaron el equilibrio.

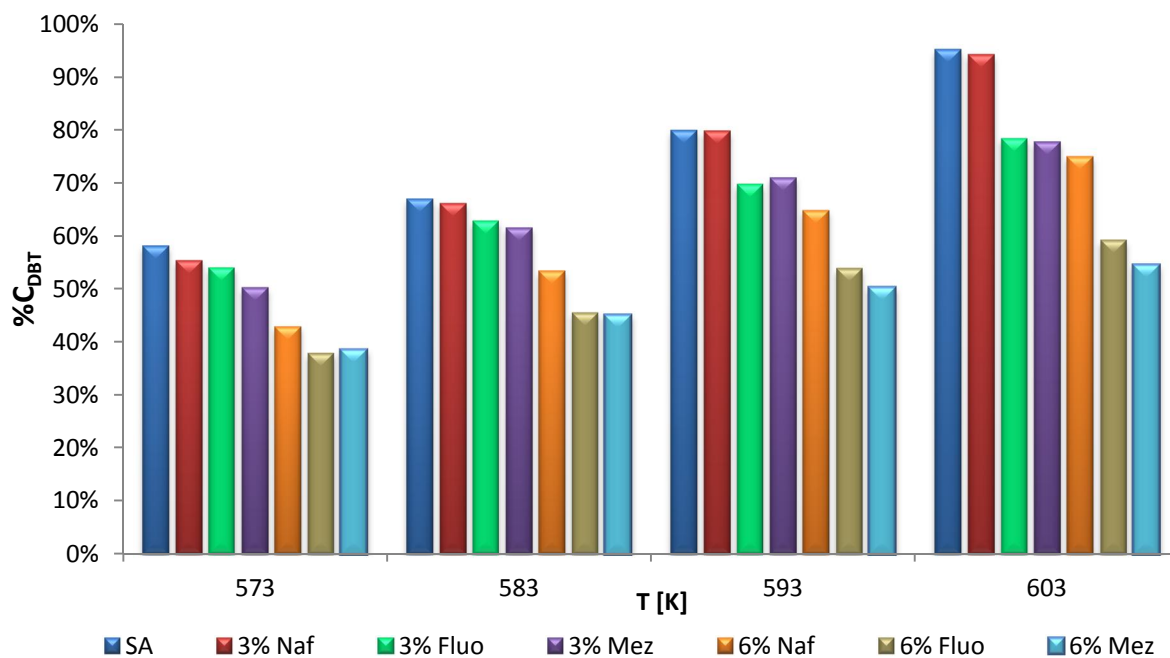


Figura 6. Conversión de DBT en presencia de aromáticos y en función de la temperatura

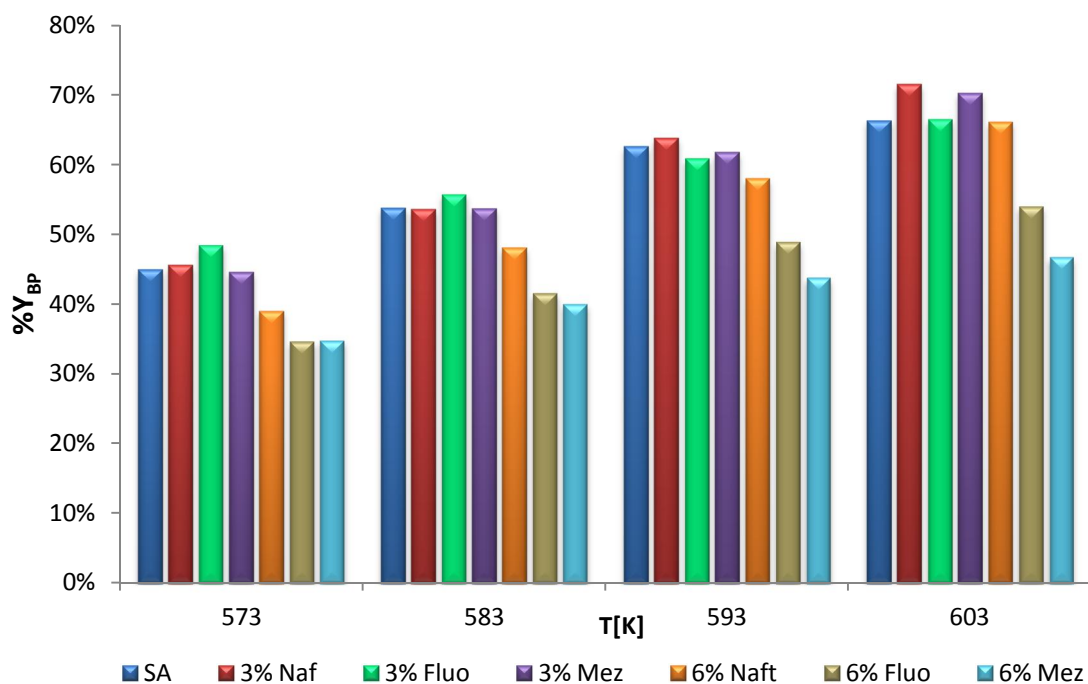
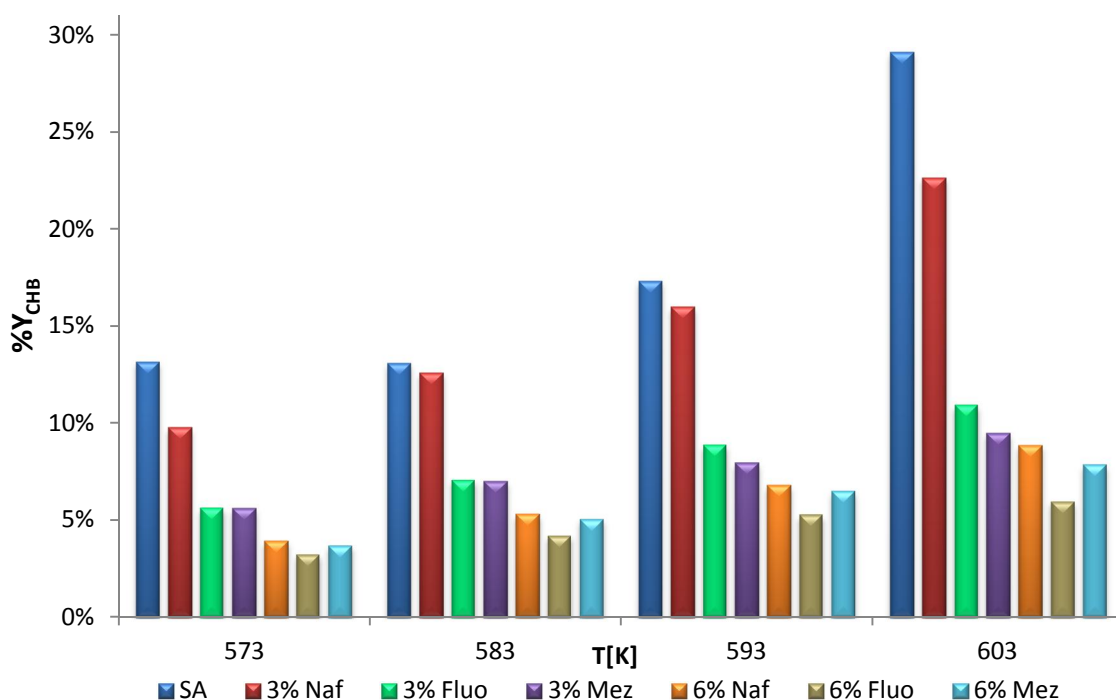


Figura 7. Rendimiento hacia bifenilo en función de la temperatura para varias concentraciones de aromáticos.

También puede observarse que al aumentar la temperatura hay una inhibición mayor debido a la presencia de aromáticos, esto se debe a que el aumento en la temperatura favorece más las reacciones de hidrogenación de aromáticos que la reacción de conversión del DBT [37].

En la Figura 8 se muestra el rendimiento hacia la ruta HID en presencia de aromáticos y en función de la temperatura, en esta gráfica se observa una disminución fuerte en el rendimiento hacia CHB conforme se agregaron aromáticos. Además, se encontró que en la reacción en ausencia de aromáticos (SA) y la que contiene 3% de naftaleno se presentó un incremento exponencial, lo cual indicaría que a altas temperaturas una parte del bifenilo se estaría hidrogenando hacia CHB [12,38].



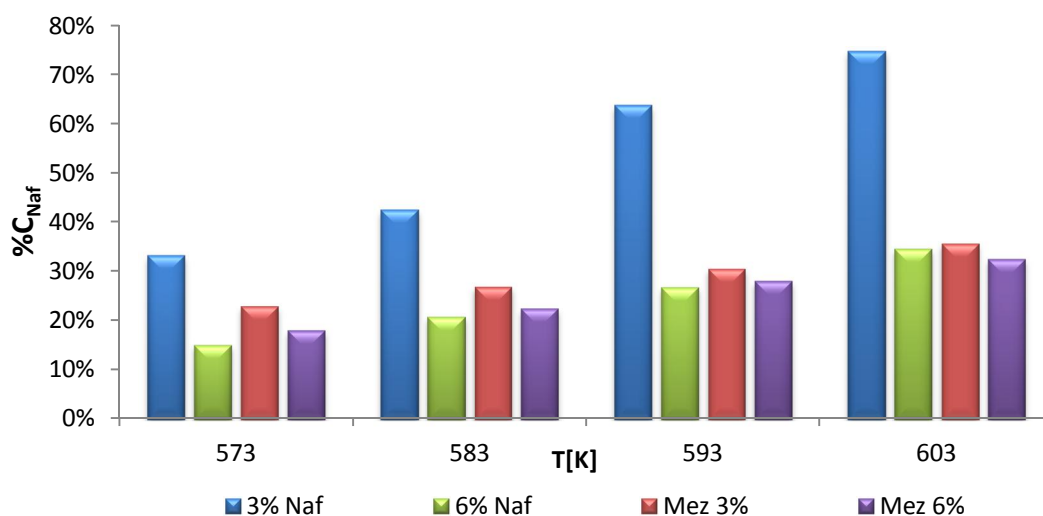
**Figura 8. Rendimiento hacia Ciclohexilbenceno en función de la temperatura para diferentes concentraciones de aromáticos.**

## **2.2.2 Influencia de la composición de aromáticos en la reacciones de HDS de DBT.**

### **2.2.2.1 HDS de DBT en presencia de naftaleno.**

En la Fig. 6 se observa que al 3% de naftaleno no hay un efecto apreciable sobre la conversión del DBT, esto está de acuerdo con lo reportado en la literatura [9], sin embargo para una concentración del 6% la disminución se encuentra entre el 15 y 20 % en la actividad hacia la HDS. Este efecto puede explicarse debido a la alta concentración de moléculas de naftaleno en la carga las cuales tenderían a ocupar una mayor cantidad de sitios HID, en consecuencia una menor cantidad de DBT es adsorbido en estos sitios lo que se traduce en una disminución hacia la ruta HID como se observa en la Fig. 8, en donde el rendimiento hacia el CHB se ve disminuido entre 1 al 6% para cargas con 3% de naftaleno y entre 9 al 20% cuando la concentración de éste es del 6%.

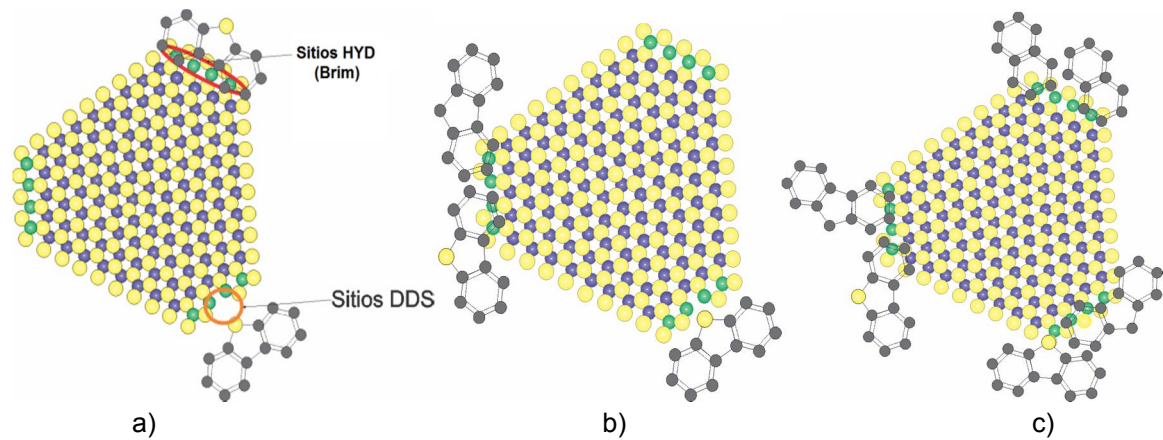
La Figura 9 muestra la conversión de naftaleno a tetralina en función de la temperatura en la cual se puede observar que conforme aumenta la concentración de aromáticos la conversión de naftaleno se ve disminuida, esto puede deberse a que los sitios de HID están saturados, por lo que reaccionan un número fijo de moles de naftaleno, entonces al ingresar un número mayor de moles estas no reaccionaran, causando una disminución en la conversión del naftaleno.



**Figura 9. Conversión del Naftaleno en función de la temperatura.**

### **2.2.2.2 HDS de DBT en presencia de fluoreno.**

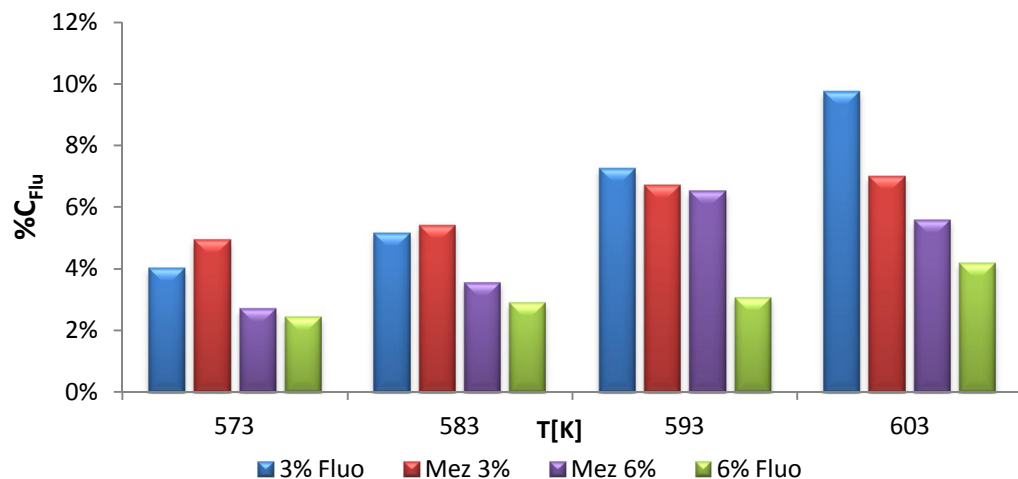
En la Fig. 6 se puede ver una disminución en la conversión del DBT entre 4 y 17 % para cargas con 3% de fluoreno y entre 20 y 45% para aquellas con un 6% de fluoreno, así mismo se observa una disminución del rendimiento hacia la ruta HID hasta de un 18 %, este efecto de inhibición producido por el fluoreno puede deberse a una adsorción competitiva por los sitios activos de HID entre el DBT y el fluoreno [32,33], esta competencia es generada probablemente porque los dos compuestos tienen una geometría molecular similar lo que conlleva a que las dos moléculas posean un mecanismo de adsorción similar como se muestra en la Figura 10b. Sin embargo, al utilizar 6% de fluoreno ambos rendimientos disminuyeron desde 10 a un 22% para BF y de un 10 a un 23% para CHB. Esto se debe posiblemente a una saturación de los sitios HID por la alta concentración de fluoreno generando como consecuencia una migración de las moléculas de fluoreno hacia los sitios DDS obstruyendo la adsorción del DBT e impidiendo que este reaccione, esta migración se explica debido a que estos sitios también presentan un ligero carácter metálico y puede facilitar la hidrogenación de aromáticos.



**Figura 10. Adsorción de compuestos en la fase activa para el catalizador NiMoS, a) DBT en sitios DDS y HID, b) DBT y Fluoreno, c) DBT, Naftaleno y Fluoreno. Adaptación de [15-18,39].**

(●) S; (●) Mo; (●) Ni; (●) C

En la Figura 11 se presenta la conversión de fluoreno. Se observa que el fluoreno es muy poco reactivo, esto indica una velocidad de reacción muy baja, lo que es consecuencia directa de una elevada constante de adsorción [32]. Por lo tanto al tener el fluoreno una alta constante de adsorción conlleva a que el aromático así como sus productos se adsorban o se unan con más fuerza y por más tiempo al sitio activo lo que genera que los sitios activos permanezcan ocupados y se produzca parte de la inhibición.



**Figura 11. Conversión del Fluoreno en función de la temperatura.**

### **2.2.2.3 HDS de DBT en presencia de mezclas de aromáticos.**

Para las reacciones de HDS del DBT realizadas en presencia de mezclas de aromáticos se creería que el efecto de inhibición que estuviera en el intervalo, de aquel obtenido para el fluoreno y el naftaleno individualmente. Sin embargo se observa que las mezclas tienden a presentar un comportamiento igual que las cargas con fluoreno llegando incluso a presentar mayor inhibición para mezcla al 6% como se muestra en las Figs. 6 y 7. Esta tendencia justificaría debido a que el sistema considerado consta de tres moléculas que compiten entre sí por los sitios activos de HID (ver Figura 10c), estos son ocupados por el naftaleno el cual presenta una alta conversión (ver Fig. 9), esto obliga al fluoreno y al DBT a disputarse los sitios restantes saturándolos y haciendo que el fluoreno llegue a ocupar sitios DDS, disminuyendo la cantidad de DBT que se adsorbe en estos sitios originando la disminución observada de la HDS y el rendimiento a BF.

### 3. CONCLUSIONES

La HDS de DBT se ve favorecida con el aumento en la temperatura, sin embargo también se observa que a medida que la temperatura se incrementa el efecto de inhibición por parte de los compuestos aromáticos es más fuerte.

Los resultados de este estudio muestran que los compuestos aromáticos presentes en la carga líquida tienen un efecto de inhibición sobre la HDS de DBT, siendo este más notorio para las cargas que contenían únicamente fluoreno. Esto se puede atribuir a la similitud geométrica entre el DBT y el fluoreno, mientras que las mezclas de aromáticos presentaron un comportamiento muy similar a aquellas que contenían fluoreno solamente, esto se debe a que el fluoreno es el compuesto que más afecta la HDS de DBT.

La presencia de aromáticos tiene un fuerte efecto sobre la ruta HID pero afecta muy poco la DDS a bajas concentraciones, esta diferencia entre las rutas de HDS indica que la hidrogenación y la hidrogenólisis pueden ocurrir en sitios activos diferentes. Para una alta concentración de aromáticos con excepción las cargas que contenían únicamente naftaleno, se observó también una disminución sobre la ruta DDS, lo cual se puede atribuir a la saturación de los sitios HID y por tanto una migración de las moléculas hacia los sitios DDS.

## REFERENCIAS

1. M.M Ramirez; Studies in surface catalysis; Elsevier Science; Volumen 164; 2007.
2. CONGRESO DE LA REPUBLICA DE COLOMBIA. Ley 1205 de 2008 [en línea].<[http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley\\_1205\\_2008.html](http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley_1205_2008.html)>[consultado el 7 Junio de 2011].
3. M. Egorova, R. Prins; Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfide NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; J. Catal. 224 (2004) 278-287.
4. T. Uday, Turaga, Chunshan Song; MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil; Catal. Today. 86 (2004) 129-140.
5. Z. Liu, Q. Zhang, Y. Zheng, J. Chen; Effects of nitrogen and aromatic on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model; Energy & Fuels. 22 (2008) 860-866.
6. T. Song, Z. Zhang, J. Chen, Z. Ring, H. Yang, Y. Zheng; Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; Energy & Fuels. 20 (2006) 2344–2349.
7. H. Wang, R. Prins; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; J. Catal. 264 (2009) 31-43.

8. H. Topsøe, K. G. Knudsen, L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen; Advances in deep desulfurization; Studies in Surface Science and Catalysis 121 (1999) 13-22.
9. F. van Looij, P. van der Laan, W. H. J. Stork, D. J. DiCamillo, J. Swain; Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel; Appl. Catal. A: Gen 170 (1998) 1-12.
10. H. Kim, J. J. Lee, S. H. Moon; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 287-299.
11. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan; Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism; J. Catal. 191 (2000) 409-422.
12. M. Egorova, R. Prins; hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; J. Catal. 225 (2004) 417-427.
13. M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick and B. C. Gates; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction network; AIChE J. 24 (1978) p. 1015.
14. A. Stanislaus, B. H. Cooper; Aromatic hydrogenation catalysis: A review; Catal. Rev.-Sci. Eng. 36 (1994) 75-123.

15. J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher; Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts; *J. Catal.* 249 (2007) 220–233.
16. H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher; The role of reaction pathways and support interactions development of high activity hydrotreating catalysts; *Catal. Today* 107–108 (2005) 12–22.
17. H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen; A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H<sub>2</sub>S on MoS<sub>2</sub>-based catalysts; *Catal. Today* 111 (2006) 44–51.
18. L. Skyum, P. Zeuthen; Clean Catalysts: New catalyst solution for hydrotreating operations in ULSD, FCC treatment and hydrocracking pretreatment; *Hydrocarbon. Eng.* 11 (2006) 59–62.
19. M. Daage, R.R. Chianelli; Structure–function relations in molybdenum sulfide catalysts: the “Rim-Edge” model; *J. Catal.* 149 (1994) 414–427.
20. Ki-H. Choi, Y. Sano, Y. Korai, I. Mochida; An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil; *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 275–283.
21. R. G. Tailleur, J. Ravigli, S. Quenza, N. Valencia; Catalyst for ultra-low sulfur and aromatic diesel; *Appl. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 227–235.

22. P. L. Grizzle and D. M. Sablotny; Automated liquid chromatographic compound class group-type separation of crude oils and bitumens using chemically bonded silica-HN<sub>2</sub>; Anal. Chem. 58 (1986) 2389-2396.
23. J. S. Thomaon and J. W. Reynolds; Separation of Aromatic hydrocarbons Using Bonded-Phase Charge-Transfer Liquid chromatography; Anal. Chem. 56 (1984) 2434-2441.
24. C. M. Cortés Romero, J. W. Thybaut, G. B. Marin; Naphthalene hydrogenation over a NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Experimental study and kinetic modelling; Catal. Today 130 (2008) 231–242.
25. M. J. Girgis, B. C. Gates; Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing; Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2021-2058.
26. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana; Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production; Catal. Today 153 (2010) 1-68.
27. A. W. WEITKAMP; Stereochemistry and mechanism of hydrogenation of naphthalenes on transition metal catalysts and conformational analysis of the Products; Adv. Catal. 18 (1968) 1-110.
28. A. V. Sapre, B. C. Gates; Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction net-works; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20 (1981) 68-73.

29. T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida; Catalytic activities of NiMo and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene in the presence of naphthalene; *Appl. Catal. A: Gen.* 150 (1997) 1–11.
30. H. Farag, K. Sakanishi, I. Mochida, D. D. Whitehurst; Kinetic analyses and inhibition by naphthalene and H<sub>2</sub>S in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst; *Energy & Fuels.* 13 (1999) 449-453.
31. A. T. Lapinas, M. T. Klein, B. C. Gates, A. Macris, J. E. Lyons; Catalytic hydrogenation and hydrocracking of fluorene: Reaction pathways, kinetics, and mechanisms; *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 ( 1991) 42-50.
32. T. Koltai, M. Macaudo, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemaire, R. Bacaud, M. Vrinat; Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes; *Appl. Catal. A: Gen.* 231 (2002) 253–261.
33. J. H. Kim, X. Ma, C. Song; Kinetic study of effects of aromatic compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene; *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 48 (2003) 553–554.
34. S. Giraldo, y A. Centeno; Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotreatmento (HDT) de fracciones pesadas de crudos Colombianos. Primera etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HID); Informe Final Proyecto Colciencias 1102-08-271-94. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2001.

35. H. S. Fogler; Elements of chemical reaction engineering; 4<sup>th</sup> Edition; Prentice Hall; 2005.
36. L. E. González, K. Rojas; Influencia de la incorporación de boro al catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre su función hidrogenante en reacciones HDA y HDS; trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química, UIS, Bucaramanga, 2008.
37. J. G. Speight, J. Ancheyta; Hydroprocessing of heavy oil and residua; CRC Press; 2007.
38. M. Egorova, R. Prins; Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine; J. Catal. 221 (2004) 11-19.
39. H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen; Size Threshold in the Dibenzothiophene Adsorption on MoS<sub>2</sub> Nanoclusters, ACS Vol. 4 NO. 8 (2010) 4677–4682

## BIBLIOGRAFÍA

A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana; Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production; Catal. Today 153 (2010) 1-68.

A. Stanislaus, B. H. Cooper; Aromatic hydrogenation catalysis: A review; Catal. Rev.-Sci. Eng. 36 (1994) 75-123.

A. T. Lapinas, M. T. Klein, B. C. Gates, A. Macris, J. E. Lyons; Catalytic hydrogenation and hydrocracking of fluorene: Reaction pathways, kinetics, and mechanisms; Ind. Eng. Chem. Res. 30 ( 1991) 42-50.

A. V. Sapre, B. C. Gates; Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction net-works; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20 (1981) 68-73.

A. W. WEITKAMP; Stereochemistry and mechanism of hydrogenation of naphthalenes on transition metal catalysts and conformational analysis of the Products; Adv. Catal. 18 (1968) 1-110.

C. M. Cortés Romero, J. W. Thybaut, G. B. Marin; Naphthalene hydrogenation over a NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Experimental study and kinetic modelling; Catal. Today 130 (2008) 231–242.

CONGRESO DE LA REPUBLICA DE COLOMBIA. Ley 1205 de 2008 [en línea].<[http://www.secretariasenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley\\_1205\\_2008.html](http://www.secretariasenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley_1205_2008.html)>[consultado el 7 Junio de 2011].

F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan; Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism; *J. Catal.* 191 (2000) 409-422.

F. van Looij, P. van der Laan, W. H. J. Stork, D. J. DiCamillo, J. Swain; Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel; *Appl. Catal. A: Gen* 170 (1998) 1-12.

H. Farag, K. Sakanishi, I. Mochida, D. D. Whitehurst; Kinetic analyses and inhibition by naphthalene and H<sub>2</sub>S in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst; *Energy & Fuels*. 13 (1999) 449-453.

H. Kim, J. J. Lee, S. H. Moon; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 287-299.

H. S. Fogler; *Elements of chemical reaction engineering*; 4<sup>th</sup> Edition; Prentice Hall; 2005.

H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher; The role of reaction pathways and support interactions development of high activity hydrotreating catalysts; *Catal. Today* 107–108 (2005) 12–22.

H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen; A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H<sub>2</sub>S on MoS<sub>2</sub>-based catalysts; *Cata. Today* 111 (2006) 44–51.

H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen; Size Threshold in the Dibenzothiophene Adsorption on MoS<sub>2</sub> Nanoclusters, ACS Vol. 4 NO. 8 (2010) 4677–4682

H. Topsøe, K. G. Knudsen, L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen; Advances in deep desulfurization; Studies in Surface Science and Catalysis 121 (1999) 13-22.

H. Wang, R. Prins; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; J. Catal. 264 (2009) 31-43.

J. G. Speight, J. Ancheyta; Hydroprocessing of heavy oil and residua; CRC Press; 2007.

J. H. Kim, X. Ma, C. Song; Kinetic study of effects of aromatic compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene; Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 48 (2003) 553–554.

J. S. Thomaon and J. W. Reynolds; Separation of Aromatic hydrocarbons Using Bonded-Phase Charge-Transfer Liquid chromatography; Anal. Chem. 56 (1984) 2434-2441.

J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher; Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts; J. Catal. 249 (2007) 220–233.

Ki-H. Choi, Y. Sano, Y. Korai, I. Mochida; An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil; Appl. Catal. B: Environ. 53 (2004) 275–283.

L. E. González, K. Rojas; Influencia de la incorporación de boro al catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre su función hidrogenante en reacciones HDA y HDS; trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química, UIS, Bucaramanga, 2008.

L. Skyum, P. Zeuthen; Clean Catalysts: New catalyst solution for hydrotreating operations in ULSD, FCC treatment and hydrocracking pretreatment; Hydrocarbon. Eng. 11 (2006) 59–62.

M. Daage, R.R. Chianelli; Structure–function relations in molybdenum sulfide catalysts: the “Rim-Edge” model; J. Catal. 149 (1994) 414-427.

M. Egorova, R. Prins; Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfide NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; J. Catal. 224 (2004) 278-287.

M. Egorova, R. Prins; hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; J. Catal. 225 (2004) 417-427.

M. Egorova, R. Prins; Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine; J. Catal. 221 (2004) 11-19.

M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick and B. C. Gates; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction network; *AIChE J.* 24 (1978) p. 1015.

M. J. Girgis, B. C. Gates; Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing; *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021-2058.

M.M Ramirez; *Studies in surface catalysis*; Elsevier Science; Volumen 164; 2007.

P. L. Grizzle and D. M. Sablotny; Automated liquid chromatographic compound class group-type separation of crude oils and bitumens using chemically bonded silica-HN<sub>2</sub>; *Anal. Chem.* 58 (1986) 2389-2396.

R. G. Tailleux, J. Ravigli, S. Quenza, N. Valencia; Catalyst for ultra-low sulfur and aromatic diesel; *Appl. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 227–235.

S. Giraldo, y A. Centeno; Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de fracciones pesadas de crudos Colombianos. Primera etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HID); Informe Final Proyecto Colciencias 1102-08-271-94. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2001.

T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida; Catalytic activities of NiMo and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene in the presence of naphthalene; *Appl. Catal. A: Gen.* 150 (1997) 1–11.

T. Koltai, M. Macaudo, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemaire, R. Bacaud, M. Vrinat; Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes; *Appl. Catal. A: Gen.* 231 (2002) 253–261.

T. Song, Z. Zhang, J. Chen, Z. Ring, H. Yang, Y. Zheng; Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; *Energy & Fuels.* 20 (2006) 2344–2349.

T. Uday, Turaga, Chunshan Song; MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil; *Catal. Today.* 86 (2004) 129-140.

Z. Liu, Q. Zhang, Y. Zheng, J. Chen; Effects of nitrogen and aromatic on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model; Energy & Fuels. 22 (2008) 860-866.