

HIDRODESULFURACIÓN DE CRUDOS DE PETRÓLEO: BASE PARA EL MEJORAMIENTO DE COMBUSTIBLES. UNA REVISIÓN

HYDRODESULFURIZATION OF CRUDE OIL: BASIS FOR IMPROVING FUEL. A REVIEW

Aida L. Barbosa^{1*}, Andrés F. Vega¹, Eduardo de Rio Amador¹

(1) Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos materiales LICATUC, Programa de Química, Campus de Zaragocilla, Cartagena - Colombia

*autor de contacto (e-mail: abarbosal@unicartagena.edu.co)

Recibido: 23/09/2013 - Evaluado: 18/11/2013 - Aceptado: 05/04/2014

RESUMEN

Con el fin tener un entendimiento claro, de los factores que afectan la hidrodesulfuración de los crudos de petróleo a niveles ultrabajos, dadas las grandes reservas de crudo pesado presentes en países latinoamericanos, se realizó una revisión no exhaustiva, en las publicaciones científicas de la última década. Los procesos de hidrotreatmento y en particular la hidrodesulfuración, han tenido un interés ambiental considerable en los últimos años, en especial los procesos de ULDS (Ultra Low Diesel Sulfur), debido a que la legislación para emisiones gaseosas es ahora más estricta. La importancia de los procesos de hidrotreatmento en las refinerías, para reducir los contenidos de azufre y cumplir con las regulaciones ambientales internacionales, se estudia de forma tangencial. Así como las nuevas formulaciones catalíticas que empleen metales de transición, soportes como carbón, dióxido de titanio y óxidos mixtos, agentes presulfurantes novedosos y la relación sulfuro de hidrógeno – hidrógeno, diferente a la comúnmente empleada.

ABSTRACT

A non-exhaustive review was carried out from scientific publications of the last decade in order to understand the factors that affect the hydrodesulfurization of the crude oil to ultra- low levels, given the large heavy oil reserves located in Latin American countries. Over the past years, the hydrotreating processes particularly the hydrodesulfurization have been a considerable environmental interest, especially the ULDS (Ultra Low Diesel Sulfur) processes due to the gas emissions legislation now is more severe. The importance of the hydrotreating processes in the refineries to reduce the content of sulfur and accomplish the international environmental regulations is studied tangentially, and also the new catalytic formulations that use transition metals, supports such us coal, titanium dioxide and mixed oxides, novel presulfiding agents , and the relation hydrogen sulfide – hydrogen that is different to the commonly used.

Palabras clave: hidrodesulfuración (HDS); catalizadores de HDS; crudo de petróleo; benzotiofeno
Keywords: hydrodesulfurization (HDS); HDS catalysts; crude oil; benzothiophenes

INTRODUCCIÓN

El crudo de petróleo es una sustancia basada en una mezcla compleja de hidrocarburos (HC), los cuales, además de tener átomos de carbono e hidrógeno en diferente relación, también contienen elementos como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N) y metales pesados, principalmente hierro (Fe), níquel (Ni), y vanadio (V), en su estructura molecular (Ramírez-Corredores & Abhijeet, 2007). Los procesos de refinación permiten la separación y clasificación de estas moléculas, en cortes según el punto de ebullición, obteniéndose productos de alto valor agregado como: gas natural licuado (GNL), gasolina, diesel, jet fuel, lubricantes y ceras entre otros (Gary *et al.*, 2007). El consumo de petróleo a nivel mundial se incrementó de 63.12 millones de barriles por día (MMBPD) en 1980 a 88.94 MMBPD en 2012, representando un incremento del 41%. El consumo total de petróleo en Colombia alcanzó los 287.2 miles de barriles por día (MBPD) en 2012, alcanzando un incremento del 78.7% desde 1980 (160.7 MBPD) (U.S. Energy Information Administration, 2013).

El hidrotreamiento (HDT) es actualmente, uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales. Los procesos de HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrogenación (HDM), hidrodeshidrogenación (HDO) e hidrodeshidrogenación (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover. En la actualidad las regulaciones ambientales a nivel mundial, como la EPA-2004 y la Euro IV, definieron que los productos derivados del petróleo, en especial los combustibles fósiles utilizados en los automóviles, deben tener niveles ultrabajos de azufre, 15 partes por millón en peso (ppmp) máximo para diesel según la American Fuel & Petrochemical Manufactures (AFPM) en su publicación en línea "Diesel Sulfur" y 10 ppmp máximo para diesel y gasolina según la Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, haciendo que los objetivos principales de la industria petrolera en los procesos de HDS sean: la modernización y expansión de las unidades existentes, mejorar la calidad de crudo alimentado, incrementar las condiciones de reacción, temperatura - presión y el desarrollo de catalizadores más resistentes a los efectos desactivantes (Schacht *et al.*, 2002).

El desarrollo de los procesos de desulfuración se ha reportado con el uso de solventes, zeolitas y vía catalítica (Alvarez & Ancheyta, 2008; Babich & Mouljijn, 2003; Huirache-Acuña *et al.*, 2014), siendo este último el motor principal del hidrotreamiento catalítico (Liu *et al.*, 2007), con formulaciones de metales en transición como molibdeno (Mo), wolframio (W), cobalto (Co), níquel (Ni) y hierro (Fe), que presentan una alta actividad frente a otros elementos. Los catalizadores empleados actualmente solo cubren 1/5 de la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales y son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por adsorción fuerte sobre los sitios activos e incrustación de metales y carbón en concentraciones altas, lo que conlleva a un ineficiente aprovechamiento del crudo a hidrotrear (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2005; Hussain *et al.*, 2010; Pacheco *et al.*, 2011; Stanislaus *et al.*, 2010). De los compuestos presentes en el crudo los aromáticos azufrados son conocidos como componentes orgánicos refractarios, debido a su coeficiente de transferencia de masa bajo, punto de ebullición alto y peso molecular alto, lo que causa cierta resistencia a la remoción (Vanrysselberghe & Froment, 1996). El proceso de HDS tiene buenos rendimientos en la remoción de tioles, sulfuros y sulfuros cíclicos (Anantharaj & Banerjee, 2011), pero presenta un rendimiento bajo en la eliminación de tiofenos, por lo cual uno de los principales retos de la HDS, es lograr una remoción significativa de estos compuestos refractarios, en especial los alquil-sustituídos como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), para cumplir con los requerimientos mínimos de contenido de azufre. Esto conlleva a desarrollar diferentes rutas químicas como: la desulfuración directa (DDS), hidrogenación (HYD), y la isomerización (ISO) entre otras (Ramírez *et al.*, 2011). Otro de los factores estudiados, para mejorar el HDT, es la selección del soporte catalítico usado: ZrO₂, TiO₂, MCM-41 y SBA-15, probar metales nobles como fases activas, nuevos promotores catalíticos y aditivos como el Boro y el Flúor (Biswas *et al.*, 2011). Con pocos resultados efectivos en la HDS de crudos pesados y residuos de destilación (Yu & Verkade, 1998).

El propósito de este artículo es realizar una revisión en el proceso de HDS, desde el punto de vista fundamental y aplicado, hasta la fecha; se discuten aspectos importantes en el proceso de HDS de crudos de petróleo como son: tipos de compuestos azufrados presentes, la descripción de las variables del proceso convencional, los sistemas catalíticos y las cinéticas asociadas desde una base científica e informativa, con el fin de brindarle al lector un panorama de los últimos desarrollos acerca del proceso de HDS.

COMPUESTOS AZUFRADOS PRESENTES EN EL CRUDO

Los crudos de petróleo contienen una mezcla compleja de una gran variedad de componentes azufrados, los cuales a su vez tienen diferente reactividad. El contenido de azufre en el petróleo puede variar del 0.05 al 8% p/p, pero generalmente se encuentra entre el 1 y 4% p/p. Los avances en las técnicas de separación y análisis han facilitado el trabajo de caracterización de estos compuestos en los que se encuentran sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT), la Tabla 1, muestra las propiedades de algunos de los compuestos azufrados presentes en el crudo. En el rango de destilados medios principalmente se encuentran derivados del BT y del DBT, aumentando su concentración en fracciones más pesadas como en el gasóleo de vacío (GOV) (Speight, 2000). Estos resultados claramente indican que la distribución de los alquil-BT, está principalmente concentrada en las fracciones de crudo, que tienen punto de ebullición menor o iguales a 300°C, mientras que los alquil-DBT están presentes en las fracciones de crudos, con puntos de ebullición mayores a los 300°C. Las fracciones entre los 300 – 340°C contienen una alta concentración de C₁/C₂-DBT junto con C₅/C₆-BT; es de hacer notar que la distribución de estos compuestos también depende del origen del petróleo (Stanislaus *et al.*, 2010).

Tabla 1: Propiedades físico-químicas de compuestos azufrados, presentes en el crudo de petróleo.

	Punto de congelación (K)	M. Dipolar (Db)	PM	P _c (Bar)
Tiofeno (C ₄ H ₄ S)	234.94	0.5396	84.1417	56.9
Benzotiofeno (C ₈ H ₆ S)	304.50	0.6295	134.2016	41.4
2-Metiltiofeno (C ₅ H ₆ S – 01)	209.79	0.6745	98.1686	49.1
3-Metiltiofeno (C ₅ H ₆ S – 02)	204.19	0.9563	98.1686	49.1
Dibenzotiofeno (C ₁₂ H ₈ S)	371.82	0.7914	184.2615	38.6
3-Etil-2,5-Dimetiltiofeno (C ₈ H ₁₂ S)	195.00	0.2218	140.2492	32.6
2-Metil-benzotiofeno (C ₉ H ₈ S)	324.65	1.1242	148.2285	40.0
4,6-Dimetildibenzotiofeno (C ₁₄ H ₁₂ S)	425.65	0.3897	212.3152	29.8
2-Etiltiofeno (C ₆ H ₈ S – 01)	210.00	0.4376	112.1955	44.1
2-n-Propiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S)	210.00	0.4496	126.2224	38.9
2,5-Dimetiltiofeno (C ₆ H ₈ S – 02)	210.58	0.5096	112.1955	44.6
2,7-Dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S)	341.50	0.7195	162.2554	34.6
4-Metil-Dibenzotiofeno (C ₁₃ H ₁₀ S)	339.20	0.8124	198.2884	33.7
2-Propilbenzotiofeno (C ₁₁ H ₁₂ S)	387.20	1.0103	176.2822	31.5
2-Butilbenzotiofeno (C ₁₂ H ₁₄ S)	425.65	0.9473	190.3091	28.4
2-Etilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S – 02)	282.35	0.9713	162.2554	35.2
2,3-Dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S – 03)	282.15	1.1631	162.2554	34.8
2,3,5-Trimetiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S – 02)	215.00	0.7524	126.2224	36.3

PM: Peso Molecular, P_c. Fuente propia, base de datos Aspen Properties V 7.2 – AspenONE®.

Continuación Tabla 1

	G. Específica (60°F)	TBP (K)	T _C (K)	V _C (m ³ /kmol)
Tiofeno (C ₄ H ₄ S)	1.0612	357.31	579.35	0.2190
Benzotiofeno (C ₈ H ₆ S)	1.2215	493.05	754.00	0.3490
2-Metiltiofeno (C ₅ H ₆ S – 01)	1.0167	385.71	609.00	0.2750
3-Metiltiofeno (C ₅ H ₆ S – 02)	1.0191	388.55	613.00	0.2760
Dibenzotiofeno (C ₁₂ H ₈ S)	1.1841	604.60	897.00	0.5120
3-Etil-2,5-Dimetiltiofeno (C ₈ H ₁₂ S)	1.0792	456.15	669.00	0.4240
2-Metil-benzotiofeno (C ₉ H ₈ S)	1.1192	519.00	780.00	0.4380
4,6-Dimetildibenzotiofeno (C ₁₄ H ₁₂ S)	1.2631	660.30	939.40	0.6180
2-Etiltiofeno (C ₆ H ₈ S – 01)	0.9901	407.15	626.60	0.3280
2-n-Propiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S)	0.9666	431.65	649.20	0.3810
2,5-Dimetiltiofeno (C ₆ H ₈ S – 02)	0.9823	409.95	629.90	0.3280
2,7-Dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S)	1.0592	528.70	771.30	0.4900
4-Metil-Dibenzotiofeno (C ₁₃ H ₁₀ S)	1.2005	622.80	904.10	0.5650
2-Propilbenzotiofeno (C ₁₁ H ₁₂ S)	0.9488	563.60	807.50	0.5820
2-Butilbenzotiofeno (C ₁₂ H ₁₄ S)	0.9709	581.80	818.70	0.6350
2-Etilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S – 02)	1.0865	531.00	775.70	0.4640
2,3-Dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S – 03)	1.1065	538.00	786.00	0.4820
2,3,5-Trimetiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S – 02)	0.9733	437.65	656.80	0.3980

P_C: Presión Crítica, TBP: True Boiling Point, T_C: Temperatura Crítica, V_C: Volumen Crítico. Fuente propia, base de datos Aspen Properties V 7.2 – AspenONE®.

Reactividad y mecanismos de reacción de la HDS

La reacción de HDT es exotérmica e irreversible, bajo las condiciones típicas de proceso (Gates *et al.*, 1979; Vrinat, 1983). Actualmente la información termodinámica disponible de compuestos presentes en fracciones pesadas es muy limitada, sin embargo (Vrinat, 1983), proporciona información para la HDS del DBT. Acorde con estos resultados la conversión del DBT en bifenilo, es favorecida a la temperatura del proceso industrial, entre 320°C y 450°C, con un $\Delta H^\circ = -11$ kcal/mol (Castañeda López, 2006). Los sulfuros, tioles y tiofenos de bajo peso molecular en general, son más activos que los BT y DBT presentes en el crudo, debido a su solubilidad y propiedades químicas. En los compuestos pertenecientes al grupo tiofeno, la reactividad se incrementa con la disminución del número de anillos, siempre y cuando estos no sean cuatro o más, en cuyo caso la reactividad de los compuestos se incrementa, con el aumento en el número de anillos aromáticos presentes. Razón por la cual, se plantean dos posibles mecanismos de reacción para la HDS (Gates *et al.*, 1979), mostrados en la Figura 1. El mecanismo de hidrogenación (HYD), consiste en la saturación de los dobles enlaces y la remoción del azufre presente en la molécula. Vrinat (1983), halló que este mecanismo está limitado termodinámicamente por la temperatura, ya que la constante de equilibrio para la hidrogenación de tiofeno en tetrahidrotiofeno, es menor a la unidad a temperaturas por encima de los 350°C. El segundo mecanismo de reacción es la hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), el cual consiste en el desplazamiento del azufre por el hidrógeno, sin la saturación de los dobles enlaces presentes en la molécula (Mochida & Choi, 2004). Reactividad y mecanismos de reacción de la HDS.

Valencia *et al.* (2012), realizaron estudios centrados en comprender la importancia de la aromaticidad de los compuestos presentes en los crudos de petróleo en los procesos de HDN, HDO y HDS, utilizando como técnica de análisis la teoría funcional de densidad (TFD), en sus estudios encontraron que la energía de estabilización aromática (ESA) en compuestos protonados o no protonados, sumada a una estrecha relación entre la aromaticidad y la basicidad de los compuestos, influye en la reactividad de los compuestos aromáticos en los procesos de HDT y en el envenenamiento de los catalizadores heterogeneos.

VARIABLES DE PROCESO DE LA HDS

En general las variables de proceso en la reacción de HDT, y por tanto en HDS, son la temperatura, presión, presión parcial de H_2 , relación gas/crudo y velocidad espacial del líquido por hora (VELH). Estudios cinéticos han demostrado que la velocidad de reacción de la HDS, aumenta con la reducción del contenido de azufre, el aumento tanto; de la temperatura como de la presión parcial de H_2 , y velocidades espaciales bajas (Andari *et al.*, 1996; Knudsen *et al.*, 1999; Landau, 1997). Los valores de estas variables, dependen de la calidad del crudo alimentado y las especificaciones de los productos, por ejemplo para fracciones livianas de petróleo como las naftas, generalmente se manejan temperaturas entre los 260°C y los 343°C y presiones entre los 14 bar y los 34 bar, mientras que para fracciones más pesadas, los rangos de temperatura y la presión se encuentran entre los 343°C a 427°C y 69 bar hasta 138 bar respectivamente (Botchwey *et al.*, 2003).

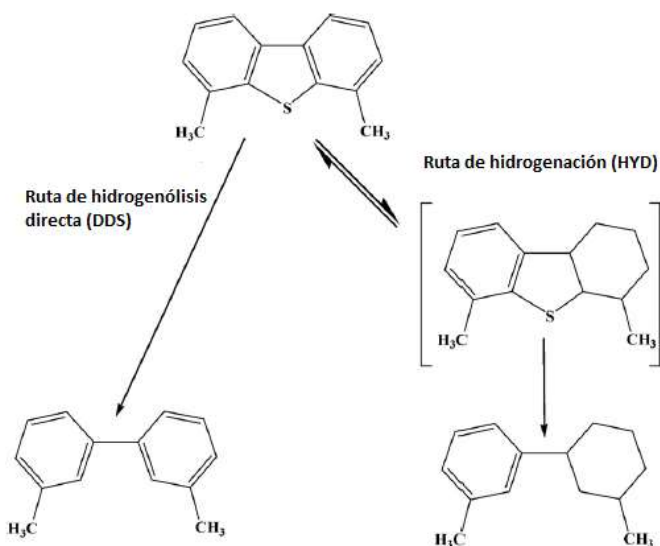


Fig. 1: Rutas químicas en la HDS de los alquil-DBT en crudos de petróleo (Stanislaus *et al.*, 2010).

Uno de los mayores retos del HDT de diesel y otros derivados del petróleo, es la optimización de las condiciones de proceso. Así como de los sistemas catalíticos empleados, con el fin de remover los compuestos refractarios que contengan azufre y nitrógeno y adicionalmente el contenido de aromáticos. González-Cortés *et al.* (2014), estudiaron las reacciones de HDS, HDN y HDA sobre catalizadores de $NiMoW/\gamma-Al_2O_3$, sintetizados bajo el método de impregnación-combustión y evaluaron su influencia en la actividad catalítica, obteniendo que usando alimentos con densidad baja y punto final de ebullición alto, la actividad en la HDS fue baja y demandó condiciones de proceso más extremas (temperatura, presión parcial de H_2 y tiempos de retención menores, para la obtención de contenidos de aromáticos bajos, número de cetano alto y contenidos de azufre y nitrógeno bajos. Hallaron que la cantidad de compuestos nitrogenados y aromáticos, influyó fuertemente en la actividad de la mayoría de catalizadores en el proceso de HDS. Finalmente se muestra que el wolframio incrementó la selectividad en los catalizadores de NiMo, hacia el proceso de HDS.

Maity *et al.* (2012), estudiaron la desactivación temprana, de una serie de catalizadores CoMo soportados sobre alumina, alumina-titania, alumina-silica y carbón, empleados en el tratamiento de crudos pesados. Las actividades catalíticas en HDS y HDM fueron medidas en condiciones de alta presión y temperatura, para acelerar la desactivación. Los resultados mostraron que el catalizador $CoMo/Al_2O_3$, se desactiva por una deposición de coke alta sobre sus sitios activos y los catalizadores $CoMo/Al_2O_3-TiO_2$ y $CoMo/Al_2O_3-SiO_2$ se desactivan en las primeras etapas, debido al contenido de metales sulfatados y a la deposición de coke. Maity *et al.* (2013), estudiaron la pérdida de actividad HDS, para corriente de destilados, encontrando que alimentos con

contenidos de alfastos y metales altos, muestran una desactivación elevada. También reportan la regeneración catalítica, por el tratamiento térmico del coque, depositado sobre los sitios activos del catalizador, siendo la principal causa de desactivación.

Temperatura

La temperatura de reacción, es una variable importante que influye en los procesos de HDT, debido a que su aumento favorece la reacción de HDS, hidrocrackeo (HCR) y el reformado catalítico (RC), sin embargo esta no debe ser excesiva, se debe trabajar con la mínima temperatura en la cual se alcanza las especificaciones de los productos, llamada temperatura de inicio de corrida (TDIC). Las temperaturas altas producen una desactivación catalítica acelerada y por tanto a un ciclo de operación más corto, además de influir en la limitación termodinámica para la HDS, en los alquil-DBT por el mecanismo de hidrogenación (Jones & Pujadó, 2006). Generalmente en el proceso industrial, con el fin de mantener la conversión en la remoción de azufre, se incrementa gradualmente la temperatura, para evitar la desactivación catalítica por adsorción de coque sobre los sitios activos, hasta la temperatura máxima permisible para la HDS, conocida como temperatura de fin de corrida (TDFC).

Presión parcial de hidrógeno

La velocidad de reacción de la HDS, mejora con el aumento en la presión parcial de H₂. El aumento en la presión parcial de H₂ permite la disolución del sulfuro de hidrógeno (H₂S), inhibidor de la reacción, incrementando de esta forma el rendimiento de la HDS (Whitehurst *et al.*, 1998) y reduciendo la formación de coque sobre la superficie del catalizador, ampliando su vida útil (Girgis & Gates, 1991). Cambios en la presión parcial producen variación en los mecanismos de reacción de la HDS. El mecanismo de HDS ocurre a presiones de hidrógeno relativamente bajas, mientras que el mecanismo de HYD es favorecido a presiones parciales altas, lo que desplaza el equilibrio termodinámico hacia la saturación de los anillos aromáticos, logrando de esta forma una HDS por hidrogenación. En general, trabajar a presiones parciales de hidrógeno altas, evita el aumento considerable en la temperatura de reacción y los efectos negativos en la desulfurización de compuestos poliaromáticos azufrados (Stanislaus *et al.*, 2010).

Tabla 2: Requerimientos de presión y catalizador en el reactor para diferentes tipos de alimentación (Stanislaus *et al.*, 2010)

	Unidad de presión		
	Baja	Media	Alta
Presión (Bar)	27 – 41	34 – 55	48 – 89
Presión parcial H ₂	14 – 31	27 – 45	45 – 65
VELH (h ⁻¹)	0.5 – 1.5	0.5 – 1.5	0.5 – 1.0
Consumo de H ₂ (PCE/Barril)	< 250	200 – 500	> 500
Catalizador	CoMo	CoMo/NiMo/CoNiMo	NiMo

La presión parcial de hidrógeno es influenciada principalmente por la presión total dentro del reactor. Factores como la pureza, cantidad de hidrógeno de reciclo, así como su consumo, también afectan la presión parcial a través del reactor. El aumento de la concentración, en la reposición de hidrógeno o en el gas de purga, reduce la TDIC del reactor e incrementa la vida del catalizador dentro del ciclo (Knudsen *et al.*, 1999). Las operaciones de HDS se pueden agrupar según la presión total del reactor en tres grupos: baja, media y alta presión. Las unidades de baja presión generalmente se utilizan para HDS fracciones de crudo como el gasóleo atmosférico (GOA) usando catalizadores de CoMo, las unidades de media presión se utilizan para HDS de fracciones de crudo como el GOV o el gasóleo ligero de vacío (GOLV) utilizando catalizadores de CoMo o NiMo, dependiendo

del grado de HDS deseado y la cantidad de hidrógeno disponible. Las unidades de presión alta son utilizadas para HDS de fracciones de crudo como el gasóleo pesado (GOP) y gasóleo de coquización (GOC), utilizando catalizadores preferiblemente NiMo, que facilita la remoción de los alquil-DBT los cuales están estéricamente impedidos. La Tabla 2 resume las condiciones para cada caso.

Velocidad espacial por hora de líquido (VEHL)

Conocida como Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), se define como la relación entre el flujo volumétrico, en horas, del alimento y el volumen del catalizador. La VEHL es el inverso del tiempo de residencia. Por lo general al reducir la VEHL mejora la actividad de HDS, debido a que aumenta el tiempo de contacto entre las fases y el catalizador, sin embargo una reducción extrema conlleva a problemas hidráulicos como la canalización, la cual representa una distribución pobre del líquido sobre el catalizador (Jones & Pujadó, 2006). Valores altos de la VEHL representan tiempos de contacto breves, incrementándose las caídas de presión. La selección del valor de la VEHL para trabajar depende de la actividad del catalizador, el tipo de crudo y la presión parcial de hidrógeno, con el valor de la VEHL se puede definir la cantidad de catalizador necesario para obtener el rendimiento deseado.

Una de las ventajas del aumento del volumen del catalizador, o la reducción de la VEHL, es la operación del reactor a menor temperatura, se ha demostrado que al reducir la VEHL un 50% conlleva a una reducción de 20°C en la temperatura promedio del reactor, mientras todas las demás variables de proceso se mantienen constantes (Knudsen *et al.*, 1999), otro de los beneficios es que al reducir la temperatura promedio del reactor, y por tanto la TDIC, se reduce la desactivación del catalizador.

Relación gas/crudo

Está consiste en la cantidad de gas alimentado al reactor por unidad de crudo alimentado. Como variable de proceso es muy importante, ya que a relaciones bajas la desactivación del catalizador es elevada. En general, la relación mínima de gas/crudo, debe ser de por lo menos 4 veces la cantidad de hidrógeno a consumir por unidad de crudo alimentado (Jones & Pujadó, 2006). Bej *et al.* (2001), reportaron para la HDS que existe un valor óptimo para esta relación, lo cual depende del crudo y las variables de proceso. También encontró que la conversión del HDT aumenta para relaciones volumétricas gas/crudo superiores a los 800 mL/mL, debido al aumento de la presión parcial de hidrógeno, la cual favorece que haya una prehidrogenación de los anillos aromáticos, además que cuando el hidrógeno se encuentra en exceso, la cinética de reacción de HDT se comporta como de pseudo-primer orden con respecto a la presión parcial del mismo.

CINÉTICAS ASOCIADAS AL PROCESO DE HIDRODESULFURACION

El HDT del petróleo ha sido motivo de diferentes estudios (Sau *et al.*, 1997; Te *et al.*, 2003), incluyendo modelos cinéticos y diseños de reactores, desarrollándose varias expresiones matemáticas utilizadas en la literatura, con el fin de predecir o simular las reacciones de HDT. Estas expresiones utilizan modelos cinéticos como: el enfoque estructural, relación lineal de la energía libre, teoría del continuo, entre otros (Sau *et al.*, 1997; Te *et al.*, 2003). La obtención y posterior estudio de los parámetros cinéticos, o coeficientes de transferencia, ayuda al entendimiento de los sistemas reaccionantes, mejorando la eficiencia de los reactores y en general optimizando toda la planta (Elizalde & Ancheyta, 2012). La reacción de HDS ha sido ampliamente estudiada, se basa en dos modelos cinéticos principales: el modelo de ley de potencias y el modelo de Langmuir-Hinshelwood. El modelo de ley de potencias es sencillo pero no tiene en cuenta la inhibición en los procesos de reacción, por otro lado el modelo de Langmuir-Hinshelwood si tiene en cuenta la inhibición, pero es más complejo. El modelo de ley de potencias sigue la forma de la ecuación 1, donde (v_i) es la velocidad de reacción del componente (i), (k) es la constante de reacción, (C) es la concentración, (P) es la presión parcial de hidrógeno y (n, m) son los órdenes de reacción de la concentración y presión parcial, respectivamente.

$$-r_i = kC_i^n P_j^m \quad (1)$$

El modelo de Langmuir-Hinshelwood sigue la forma de la ecuación 2, donde (r_i) es la velocidad de reacción de (i), (k_i) es la constante de reacción, (C_i) es la concentración, (C_j) es la concentración del término inhibidor, (K_j) es el término de adsorción de todas la especies involucradas en el estudio cinético y (n) es una constante que puede tomar valores entre 1 y 2.

$$-r_i = \frac{k_i C_i}{(1 + K_j C_j)^n} \quad (2)$$

La mayoría de los estudios cinéticos reportados (Ancheyta *et al.*, 2001; Ferdous *et al.*, 2005; Speight, 2000; Vanrysselberghe & Froment, 2002), utilizan el modelo de componentes, los compuestos de la familia del tiofeno son comúnmente usados en las cinéticas de HDS, debido a que son los componentes del petróleo con menor reactividad (Kabe *et al.*, 1999).

Modelo de ley de potencias

Son comunes los estudios cinéticos de primer orden reportados en la literatura (Ancheyta *et al.*, 2001; Ferdous *et al.*, 2005; Speight, 2000; Vanrysselberghe & Froment, 2002). La velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta el peso molecular de los compuestos, además compuestos con estructuras simples como los tioles (R-SH) y sulfuros (R-S-R') reaccionan más rápido, que los compuestos con anillos e insaturaciones, como los tiofenos (Speight, 2000). La cinética de descomposición de los BT y DBT en mezclas complejas ha sido publicada por Kabe *et al.* (1992), quienes estudiaron la HDS del crudo liviano a temperaturas entre 245°C y los 374°C sobre $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, encontrando que los alquil-BT son menos reactivos, que los BT siendo el 2,3,7-trimetil-BT el de menor actividad. Ma *et al.*, (1994), obtuvieron resultados similares en la HDS de alquil-BT y DBT, catalizados por $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fracciones de crudo como el diesel, GOA y GOV. Oyekunle y Kalejaiye (2003), estudiaron la cinética de HDS del crudo residual a temperaturas de 320°C y 440°C encontrando que el orden de la reacción disminuye, mientras la constante de reacción aumenta con el incremento la temperatura. También encontró que el orden de reacción, depende del tipo de distribución de los compuestos y el tipo de catalizador utilizado en la HDS. Debido a que el crudo a tratar por HDS tiene compuestos con diferentes pesos moleculares, lo que se traduce en poseer diferentes velocidades de reacción, es muy complicado llegar a una expresión global de HDS usando un modelo simple. Los estudios también han mostrado que el modelo de ley de potencias solo es válido para desulfuraciones moderadas. Chen y Ring (2004), encontraron que a altas temperaturas la hidrogenación del anillo de tiofeno llega a ser un factor limitante, por tanto el modelo de ley de potencias falla en la representación de la cinética de HDS.

Modelo Langmuir-Hinshelwood

Al igual que con el modelo de ley de potencias, el modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) ha sido ampliamente utilizado en la literatura (Korsten & Hoffmann, 1996; Olafadehan & Oghenekaro, 2008; Rodríguez & Ancheyta, 2004; Wang *et al.*, 2004). Generalmente el modelo está basado en el siguiente mecanismo (Owusu-Boakye *et al.*, 2006):

1. Adsorción de los reactivos por los sitios activos presentes en la superficie del catalizador.
2. La reacción toma lugar entre los reactivos adsorbidos, o absorbidos, y los reactivos presentes en la solución formando de esta manera productos.
3. Desorción de los productos en los sitios activos y flujo hacia la solución.

La utilización del modelo LH para simular la alimentación de una planta industrial es muy complicado, debido a la gran cantidad de coeficientes que deben ser determinados, así como la dificultad para encontrar su valor numérico

(Botchwey *et al.*, 2006). Sin embargo este modelo describe en mejor forma la cinética de HDS, teniendo en cuenta los efectos de inhibición que es una situación más real en los crudos. La ecuación 3 es citada frecuentemente en la literatura para la cinética de HDS y HDN, y asume los siguientes criterios (Botchwey *et al.*, 2006):

- El factor cinético limitante es la reacción en la superficie.
- Todas las reacciones son de pseudo - primer orden.
- Las reacciones toman lugar en un régimen de flujo pistón.

$$-\gamma_i = \frac{k_i K_i K_{H_2} P_{H_2} C_i}{1 + K_i C_i + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2 S} P_{H_2 S}} \quad (3)$$

La mayoría de los modelos LH son derivados de la suposición de que la hidrogenólisis del enlace C - S es el paso limitante en la cinética, sin embargo otros pasos del mecanismo de reacción, como la adsorción/desorción de los reactivos/productos en los sitios activos presentes en la superficie del catalizador, también pueden ser considerados como limitantes. Las expresiones cinéticas LH y los modelos de ley de potencias, así como sus parámetros pueden ser evaluados utilizando cualquiera de los siguientes métodos:

- Método diferencial.
- Método integral.
- Análisis lineal de mínimos cuadrados.
- Análisis no - lineal de mínimos cuadrados.

Olafadehan y Oghenekaro (2008), desarrollaron el mecanismo cinético de reacción para la hidrogenólisis del tiofeno sobre $\text{CoMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, los datos experimentales fueron ajustados por el set de ecuaciones del modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), tanto para la hidrogenación del buteno como para la hidrogenólisis del tiofeno; en sus resultados se encuentra la excelente predicción de energías de activación, entalpías, energía libre de Gibbs y entropías de adsorción según los datos reportados en la literatura. Wang *et al.* (2004), investigaron la cinética de HDS catalizada por $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$ a temperaturas entre 280°C y 340°C a 5.0 MPa, encontrando que el modelo LH llega a ser de primer orden con respecto a la concentración de DBT, si la adsorción del DBT es despreciable y la concentración del DBT es baja. Además dedujeron que la relación atómica Co/Mo, influye mayoritariamente la constante de la hidrogenólisis que la constante de hidrogenación, implicando que estas dos reacciones pueden llevarse a cabo en sitios activos separados, y que el dopaje de la matriz de Mo con Co podría incrementar favorablemente la hidrogenólisis.

SISTEMAS CATALÍTICOS

La selección adecuada del soporte, representa un enfoque promisorio en el desarrollo de catalizadores con mayor selectividad. En los procesos catalíticos de HDS se han utilizado metales nobles como promotores y una gran variedad de arcillas, zeolitas y mezcla de óxidos como soportes catalíticos (Huirache-Acuña *et al.*, 2014; Spojakina *et al.*, 2005). En los últimos 10 años herramientas computacionales se utilizan con mayor frecuencia, para el entendimiento a nivel atómico de los catalizadores de HDS (Besenbacher *et al.*, 2008; Paul *et al.*, 2008; Valencia *et al.*, 2012), con el fin de poder esclarecer la ciencia de la HDS catalítica, obteniéndose como resultados, una buena definición de la estructura cristalina de las fases de los catalizadores basados en disulfuro de molibdeno (MoS_2), la proposición de métodos, como el modelo de presencia de borde, más conocido como "rim-edge model", para explicar las diferencias entre las características geométricas de estos cristales y el estudio de la estructura de la fase sulfurada. Lo que ha dado base a la postulación de la fase activa Co-Mo-S como promotora de HDS, constituyéndose en el modelo de gran aceptación en la comunidad científica (Joshi *et al.*, 2009).

Estudios recientes han desarrollado catalizadores de NiW soportados sobre nanotubos de TiO_2 (NiW/Ti-NT), midiendo su actividad en la HDS, frente a catalizadores de NiW soportados sobre TiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los ensayos catalíticos revelan que el catalizador NiW/Ti-NT es dos veces mas activo, que los catalizadores soportados sobre

los soportes convencionales, además los estudios concluyen que esta mejora en la actividad se debe a la alta cantidad de sulfuros de W, que interaccionan con los sulfuros de Ni debido a efectos electrónicos (Palcheva *et al.*, 2013). Liu *et al.* (2014), desarrollan catalizadores nanométricos de MoS₂/grafeno, utilizando radiación microondas. Logrando una HDS efectiva para la conversión de Sulfuro de Carbonilo a baja temperatura (<300°C). Se concluye que la radiación microonda incrementa la capacidad de absorción del grafeno, conduciendo a la descomposición del precursor molibdeno, produciendo cristalitas muy pequeñas y MoS₂ muy uniforme, con costos de síntesis bajos.

Sistemas catalíticos tradicionales

Los catalizadores más utilizados en procesos de HDS, son sistemas basados en MoS₂ (Ertl *et al.*, 2008; Topsøe *et al.*, 1996). Este compuesto presenta una actividad sobresaliente para HDS entre los sulfuros de metales de transición (Pecoraro & Chianelli, 1981; Topsøe *et al.*, 1996), y un costo relativamente bajo del molibdeno. Se ha demostrado que otros metales como Co y Ni, al ser combinados con el MoS₂, aumenta su actividad de HDS, además se nota que la forma cristalina de las fases activas, la dinámica entre las intercapas presentes en la estructura de los metales de transición y las propiedades catalíticas de los sistemas CoNiMo/Carbon-Al₂O₃, influyen sobre la actividad catalítica y las reacciones de hidrogenación (Nikulshin *et al.*, 2014; Pecoraro & Chianelli, 1981). Este tipo de sistemas catalíticos son muy activos para procesar crudos convencionales livianos, sin embargo, presentan baja actividad frente a los compuestos de azufre altamente refractario, como BT y DBT (Furimsky, 2003). Ahmed *et al.* (2011), sintetizaron una serie de catalizadores de CoMo/γ-Al₂O₃ con relaciones de Co/(Co+Mo) de 0.3, 0.4 y 0.5; estudiaron la influencia del contenido de Co en las rutas químicas en la HDS de BT y DBT, encontrando que la carga de Co tiene una influencia significativa en la HDS de BT y DBT, así como, en la ruta química de desulfuración directa (DDS); sus resultados muestran que la relación Co/(Co+Mo) igual a 0.4 es la que presenta los mejores resultados de la serie sintetizada. Para aumentar la actividad y selectividad de un catalizador, ante un grupo de compuestos resistentes, existen dos factores de rigor que suelen analizarse: la selección de un metal promotor y de un soporte adecuado (Knudsen *et al.*, 1999; Topsøe *et al.*, 1996).

Nikulshin *et al.* (2014), estudiaron la relación entre la morfología de las fases activas y las propiedades catalíticas de los sistemas CoNiMo/Carbon-Al₂O₃ en el proceso de HDS. Los resultados indicaron que la actividad catalítica en la HDS y las reacciones de hidrogenación, dependen de la forma cristalina de la fase activa y a la dinámica entre las intercapas presentes en la estructura de los metales de transición.

Hierro como metal promotor

Existe un modelo ampliamente aceptado en la literatura, que describe la fase activa del catalizador de MoS₂ promovida con Co o Ni, el llamado nanoclúster tipo Co-Mo-S o Ni-Mo-S (Topsøe *et al.*, 1996; Topsøe & Topsøe, 1983; Wivel *et al.*, 1981). Esta estructura es análoga al nanoclúster MoS₂ pero con átomos de Co o Ni sustituidos en los bordes del cristal (Kibsgaard *et al.*, 2010). Mediante espectroscopia Mössbauer se ha encontrado evidencia de una fase activa análoga con hierro, FeMoS (Topsøe *et al.*, 1996; Topsøe *et al.*, 1981; Topsøe *et al.*, 1984), haciéndolo interesante como componente catalítico, además se debe resaltar que el papel del hierro en la actividad del catalizador de MoS₂ no apunta en una sola dirección. Las estructuras Fe-Mo-S cuando ambos catalizadores no se encuentran soportados, registran una menor actividad respecto al MoS₂ (Topsøe *et al.*, 1984). Sin embargo, al utilizarse carbón activado como soporte, el hierro tiene un efecto promotor sobre el MoS₂ (Ramselaar *et al.*, 1989a), mejorándose notoriamente su actividad.

Las primeras aplicaciones del hierro en procesos de hidrodesulfuración se encuentran en la literatura de patentes (Franklin & Port, 1952; Oil Processes LDT, 1938; Oppau & Mannheim, 1935; Voorhies *et al.*, 1945). Entre las décadas de 1930 y 1960 se generaron estudios sobre hidrodesulfuración de tiofeno, específicamente en procesos de purificación de benceno y hornos de coque. Ninguna de estas aplicaciones se refería a hidrotratamiento de fracciones de crudo. En patentes generadas entre 1976 y 1980 (Beuther *et al.*, 1974; Wolk *et al.*, 1976; Yanik & Frayer, 1978; Yanik *et al.*, 1978), se incluyen diversas aplicaciones de otra índole. Aunque

se menciona al hierro como componente de los sistemas catalíticos, no se hace mención al tipo de compuestos azufrados hidrotratados por el sistema (se reporta azufre total). Patentes recientes, entre 2001 y 2010 (Hatanaka *et al.*, 2001; Iki *et al.*, 2010; Kokayeff & Leonard, 2010, Jul 06), describen procesos de hidrodesulfuración sobre fracciones de crudo específicas: diesel, gasóleo y nafta de craqueo catalítico. Estos trabajos no pormenorizan la utilización singular del hierro como metal promotor del sistema catalítico, sino que lo incluyen dentro de un grupo de metales con actividad para HDS demostrada, tales como los del grupo VI-B (Mo o W) y VIII-B (Fe, Co o Ni). Con ningún reporte a la fecha de la actividad de HDS de tiofeno de la fase FeMoS a escala industrial, como si es el uso del hierro en remoción de azufre total.

Estudios detallados y específicos del hierro como metal promotor en procesos de HDS de tiofeno y sus derivados, se encuentran en publicaciones específicas del área de catálisis y materiales. McCarty *et al.* (1985), prepararon varios catalizadores bimetalicos basados en MoX ($X = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Ag}$ y otros metales nobles). Para el $\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ obtuvieron similar actividad de HDS de tiofeno comparado con $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ y $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (0.14, 0.18 y 0.15 10^{-8} / m^2s actividad de tiofeno a 573 K relativa a MoS_2 , respectivamente). Bartsch y Tanielian (1977), estudiaron la HDS de BT y DBT disueltos en n-dodecano ($n - \text{C}_{12}$) mediante catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando pre-reducción en H_2 (2 L/h a 20°C) a varias temperaturas (300°C, 400°C, y 500°C). Al compararlos con sistemas $\text{CoO}\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, el sistema de hierro presentó menor actividad para la hidrogenólisis de BT, pero igual actividad para DBT a 400°C. Ramselaar *et al.* (1989b), prepararon catalizadores de Fe_2O_3 soportados en carbón, y determinaron su actividad para HDS de tiofeno. En su trabajo se muestra una correlación entre la actividad de HDS por mol de Fe y el tamaño promedio de partícula de FeS_2 , el cual dependió del método de preparación del óxido precursor. Para contenidos de Fe a partir de 2.7% p/p, se produce un fortalecimiento de la interacción entre las partículas de Fe_2O_3 y el soporte, proporcionando mayor estabilidad térmica.

Galarraga y de Agudelo (1992), prepararon catalizadores basados en $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que una vez presulfurado ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ relación 10:1, a 350°C por 3 h), detectaron por difracción de rayos X la presencia de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha - \text{FeMoO}_4$ y $\beta - \text{FeMoO}_4$ en los precursores catalíticos, así como Fe_7S_8 hexagonal y $\text{Fe}_x\text{Mo}_y\text{S}_z$ por espectroscopia Mössbauer en los catalizadores presulfurados. Quartararo *et al.* (2000), determinaron la actividad catalítica en la HDS de BT y DBT de varios sulfuros monometalicos, entre ellos el Fe, soportados en Al_2O_3 . Se obtuvo una curva similar a la curva de volcano para los sulfuros no soportados (Pecoraro & Chianelli, 1981), sugiriendo que el soporte de Al_2O_3 no tiene influencia en la forma de la curva. La actividad de HDS de DBT para el FeS_2 fue comparable a la de NiS_2 , aunque fue menor comparada con la de metales más nobles como Ru, Mo y Renio (Re). Los catalizadores basados en Ni, Mo, Fe, cobre (Cu) y manganeso (Mn) presentaron buen grado de sulfuración, en contraposición a una pobre sulfuración para Ru, Re y zinc (Zn).

Se han realizado estudios de la actividad de HDS, para catalizadores basados en Fe y otros metales (Brito *et al.*, 1994; Brito & Barbosa, 1997). Scott *et al.* (1997), determinaron la actividad de HDS de tiofeno en catalizadores de FeV sulfurados no soportados. Se detectó la formación de $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$ y $\text{V}_{0.74}\text{S}$. La actividad de HDS de estos catalizadores sólo es considerable a 30% p/p de Fe. También se comprobó que $\text{V}_{0.74}\text{S}$ presenta actividad de HDS similar al MoS_2 . Bezverkhyy *et al.* (2004), prepararon una serie de Pentlanditas altamente dispersas, entre ellas FeCo_8S_8 y $\text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_8$. Para el catalizador de NiFe, se obtuvo la actividad más baja de HDS de tiofeno. Por otro lado, el catalizador de FeCo presentó actividad similar al catalizador de NiCo, sugiriendo al igual que los resultados de Quartararo *et al.* (2000), que el Fe posee grado de actividad de HDS equiparable al del Ni en catalizadores bimetalicos. Isoda *et al.* (1998), prepararon catalizadores de Fe, Ni y Co soportados en zeolitas γ -desaluminadas. Las zeolitas cargadas con Ni presentaron la mejor selectividad hacia alquil-BT, mientras que las muestras con Co y Fe presentaron menor actividad, decreciente en el mismo orden, aunque las tres zeolitas lograron reducciones de BT hasta 50 ppm a temperaturas entre 340°C y 380°C.

Óxidos o mezclas de óxidos empleados como soporte catalítico en HDS

La selección de los materiales a usar como soporte de HDS, es clave en la preparación de catalizadores activos y selectivos. Estos deben presentar propiedades mecánicas y texturales adecuadas, estabilidad a altas temperaturas

y área superficial elevada, para asegurar una amplia dispersión de los metales activos. Se han utilizado gran variedad de soportes para sistemas catalíticos de HDS tales como: Al_2O_3 , SiO_2 , zeolitas, arcillas, TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ entre otros (Boahene *et al.*, 2011; Huirache-Acuña *et al.*, 2014; Mendoza-Nieto *et al.*, 2013; Ramirez *et al.*, 1989; Romero-Pérez *et al.*, 2012; Song *et al.*, 2000), siendo el Al_2O_3 es el más utilizado.

Entre 1978 y 1986 se publicaron una serie de trabajos que mostraban un creciente interés en el carbón activado como soporte para catalizadores de HDS (de Beer *et al.*, 1984; de Beer *et al.*, 1981; Duchet *et al.*, 1983; Jüntgen, 1986; Ledoux *et al.*, 1986; Reddy & Subrahmanyam, 1986; Topsøe & Clausen, 1986; Vissers *et al.*, 1984; Scaroni *et al.*, 1985). Debido a sus ventajas potenciales que son: bajo costo y fácil recuperación del metal activo mediante combustión del carbón. Vissers *et al.* (1984), al igual que Ledoux *et al.* (1986) reportaron la actividad para HDS de tiofeno en sulfuros de metales de transición de la primera, segunda y tercera serie, soportados en carbón activado. Los sistemas catalíticos soportados en carbones han mostrado ser menos sensibles a desactivación por formación de coque (de Beer *et al.*, 1984; Scaroni *et al.*, 1985). Igualmente se ha reportado, que la utilización de soportes relativamente inertes como el carbón, con una interacción leve con el metal activo en comparación a soportes como Al_2O_3 o SiO_2 , aumenta la actividad de HDS de tiofeno en MoS_2 promovido y no promovido (Duchet *et al.*, 1983; Prabhu *et al.*, 2011; Reddy & Subrahmanyam, 1986; Topsøe & Clausen, 1986). Groot *et al.* (1984), demostraron que catalizadores FeS_2 soportados en carbón activado, con cargas del metal hasta 2.0 átomos/nm² por área superficial de soporte, presentaron una mayor actividad de HDS a presión atmosférica, comparada con la del MoS_2 soportado en carbón. Esto indica que catalizadores basados en sulfuros de hierro y soportados en carbón activado, son sistemas de bajo costo que podrían utilizarse en procesos de HDS de tiofeno y sus derivados. Estudios recientes realizados por Liu *et al.* (2011), revelaron que los soportes de alumina - carbon activado (AAC), utilizados en la HDS de DBT exhiben características mesoporosas y mayor resistencia mecánica, mientras que sus fases separadas Al_2O_3 y carbón activado, presentan características microporosas, además muestran que los catalizadores de NiMo/AAC poseen una actividad alta y estabilidad, atribuida a la estructura mesoporosa del soporte y una alta dispersión de los metales Ni y Mo sobre el soporte de AAC. Otros autores como Aridi y Al-Daous (2009), estudiaron la HDS del 4,6 - DMDBT sobre catalizadores de MoS_2 soportados sobre carbón macroporoso recubierto de nanopartículas de aluminosilicatos, encontrando una alta dispersión y estabilidad de las nanopartículas de aluminosilicatos junto con una alta acidez del soporte reportando una actividad de aproximadamente 3.5 veces mayor que con los catalizadores soportados solamente sobre los aluminosilicatos, la cual es atribuida a la habilidad del sistema en incrementar la ruta química de hidrogenación (HYD).

Recientemente, Puello-Polo y Brito (2008; 2010) investigaron la actividad de HDS de tiofeno, utilizando carbón activado como soporte y carburos de FeMo, CoMo y NiMo, como fases activas. En el primer trabajo (Puello-Polo & Brito, 2008), averiguaron la función del tipo de precursor catalítico, sulfatos vs nitratos, y del método de síntesis de los catalizadores, tradicional vs carbotérmico, en la actividad de HDS. Los catalizadores derivados de sulfatos mostraron una actividad inicial elevada, aunque se desactivan fuertemente durante los primeros 40 minutos de reacción; los catalizadores derivados de nitratos presentaron mayor estabilidad, aunque una menor actividad durante las 3 horas de prueba.

Otras líneas de evidencia sugieren que sistemas catalíticos soportados en dióxido de titanio (TiO_2) presentan mayor actividad de HDS inicial comparados con catalizadores soportados en Al_2O_3 (Damyanova *et al.*, 1995; Ramirez *et al.*, 1999). Spojakina *et al.* (2005), determinaron la HDS de tiofeno para catalizadores FeMo soportados en TiO_2 , con cargas diferentes de Fe y Mo, utilizando heteropoliácidos como precursores. Se constató un efecto sinérgico, aportado por el soporte, al catalizador de sólo Mo, de mayor magnitud en el caso de 6% p/p Mo que para 12% p/p Mo. La mayor actividad de HDS se obtuvo en una relación Fe/Mo=0.1. Por otro lado, Barbosa y Brito (2010) determinaron la actividad de HDS de tiofeno en sistemas FeMo, no soportados, y soportados al 6% p/p en carbón activado y TiO_2 . Se confirmó el efecto promotor del Fe sobre Mo, y los resultados sugieren la aplicabilidad del TiO_2 como soporte con elevada actividad catalítica.

Mendoza-Nieto *et al.* (2013), reportan los resultados del estudio comparativo entre los catalizadores de NiMo y NiW soportados sobre SBA-15 en el proceso de HDS, reportaron que el sistema catalítico NiMoW/SBA-15 presenta la mayor actividad en el proceso de HDS, esta actividad se atribuye a la diferencia entre las características de las especies de Mo y el W en el catalizador trimetalico.

Uso de carbón nanoporoso como soporte catalítico en HDS

Los materiales nanoporosos han recibido mucha atención, debido a sus potenciales aplicaciones en procesos industriales (Davis, 2002); ejemplo de este tipo de materiales son: carbones activados, minerales arcillosos, geles inorgánicos tipo sílica gel, alúmina activada, y zeolitas de aluminosilicatos. Estos sólidos con porosidad nanométrica son materiales de alto desempeño, dada su elevada área superficial (Davis, 2002). Recientemente se han propuesto diversos métodos para sintetizar y controlar la estructura porosa de estos materiales, entre los cuales se encuentran: impresión de sílica coloidal, patronaje de microesferas, andamiaje en sílica mesoporosa (Corma, 1997; Choi & Ryoo, 2003; Gierszal & Jaroniec, 2006; Joo *et al.*, 2001; Lu & Zhang, 2006) y laser con radiación microondas. En el frente de este campo, materiales como carbones ordenados mesoporosos (Farzin Nejad *et al.*, 2013; Jun *et al.*, 2000; Zakhidov *et al.*, 1998), microporosos (Kyotani *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 2000; Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1998; Ryoo *et al.*, 1999; Soghrati *et al.*, 2012) y zeolitas mesoporosas uniformes han sido obtenidos (Huirache-Acuña *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2000).

En particular, el proceso sol-gel ha cobrado importancia en la síntesis de aerogeles, por su elevada continuidad porosa (Ryoo *et al.*, 1999). Los aerogeles de carbón presentan una forma monolítica, apariencia brillante y densidad entre 0.04 g/cm^3 y 1.3 g/cm^3 . Se forman tras la pirolisis de aerogeles poliméricos como la mezcla resorcinol - formaldehído, su estructura y propiedades dependen de la aglomeración uniforme de las partículas esféricas de carbón. Cada partícula individual de carbón contiene una malla entretejida de placas cristalinas, con pequeños poros de aproximadamente 0.6 nm (Pekala & Alviso, 1992). El aerogel de carbón resultante presenta un área superficial de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de mesoporos de $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Soghrati *et al.* (2012; 2013), realizaron el recubrimiento de monolitos de cordierita con nanotubos de carbón, utilizándolo como soporte en el proceso HDS, utilizando como fases activas especies de Co y Mo. Los resultados muestran un área superficial alta, con una buena distribución de poro después del pretratamiento ácido del soporte y una buena distribución de los nanotubos de carbón, sobre la superficie del sustrato monolítico; la actividad catalítica fue evaluada en la HDS de naftas, obteniéndose una reducción en el contenido de azufre de 2670 ppm a 13 ppm.

Influencia de la sal precursora

Es un hecho establecido en la práctica industrial y en la investigación científica de materiales catalíticos, que el tipo de sal precursora, fuente del metal activo, tiene un efecto significativo sobre el desempeño del catalizador final. Variables como actividad, selectividad, desactivación, entre otras se ven influenciadas por el tipo de sal precursora utilizada (Kusama *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005; Pekala & Alviso, 1992; Ren *et al.*, 2007; Wang & Lu, 1998; Xiong *et al.*, 2010). Impurezas y subproductos de reacción generados según la utilización de una sal determinada, deben ser minimizados para que no participen ampliamente en el bloqueo de los sitios activos en la estructura del catalizador. Con el fin de interpretar los resultados experimentales, los trabajos más recientes hacen uso de simulaciones moleculares de la teoría funcional de densidad (TFD), para dilucidar las causas fenomenológicas a partir de primeros principios (Kibsgaard *et al.*, 2010).

En la preparación de catalizadores de molibdeno, la sal precursora más utilizada es el heptamolibdato de amonio (Bartsch & Tanielian, 1977; Bezverkhyy *et al.*, 2004; Galarraga & de Agudelo, 1992; Isoda *et al.*, 1998; Kibsgaard *et al.*, 2010; Kusama *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005; McCarty *et al.*, 1985; Park, 2009; Pecoraro & Chianelli, 1981; Pérez-Cabero *et al.*, 2004; Puello-Polo & Brito, 2008; Quartararo *et al.*, 2000; Ramselaar *et al.*, 1989b; Ren *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 1997; Spojakina *et al.*, 2005). El uso extendido de este precursor se fundamenta en los resultados satisfactorios obtenidos con el mismo, en términos de estructura cristalina y

dispersión de las fases activas, además de su disponibilidad económica y facilidad de manejo. Para los catalizadores basados en hierro, el tipo de sales precursoras utilizadas es más amplio. En la literatura se encuentran nitratos (Bartsch & Tanielian, 1977; Galarraga & de Agudelo, 1992; Isoda *et al.*, 1998; Kusama *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005; Puello-Polo & Brito, 2008, 2010; Ramselaar *et al.*, 1989b; Ren *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 1997; Spojakina *et al.*, 2005), sulfatos (Bezverkhyy *et al.*, 2004; Kibsgaard *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2005; Puello-Polo & Brito, 2008; Puello-Polo & Brito, 2010), cloruros (Kibsgaard *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2007), heteropoliácidos (Araki *et al.*, 2002), oxalatos (Pérez-Cabero *et al.*, 2004; Quartararo *et al.*, 2000), y otros menos comunes como citrato amónico (Park, 2009), ftalocianina y carbonato de hierro (Pérez-Cabero *et al.*, 2004). Como se aprecia, los precursores de nitrato y sulfato de hierro son los más utilizados. Compuestos como acetato de hierro y acetilacetato de hierro podrían también utilizarse como precursores catalíticos para sistemas de HDS. Debido a que estos dos precursores presentan una baja representación en la literatura, podría investigarse el nivel de actividad de los catalizadores de HDS preparados a partir de los mismos como precursores, y compararlos con los catalizadores más comunes de nitratos y sulfatos.

Influencia del agente sulfurante en las reacciones de hidrosulfuración

Otro aspecto fundamental en los procesos catalíticos de HDS, lo constituye el agente sulfurante. Para que los sistemas catalíticos bimetalicos como CoMo, NiMo, FeMo o NiW presenten su mayor actividad, estos deben ser presulfurado antes de llevar a cabo las reacciones de HDS (Khodadadian *et al.*, 2011). El proceso de presulfuración consiste en llevar la fase metálica del metal activo a disulfuro metálico, formando la fase activa útil para HDS. Existen dos métodos comunes para este fin: sulfuración en fase gaseosa y sulfuración en fase líquida (Khodadadian *et al.*, 2011). La sulfuración en fase gaseosa consiste en hacer pasar una corriente de (H_2S/H_2) o (CS_2/H_2) sobre el catalizador a 400°C durante 2 h (Bartsch & Tanielian, 1977; Pecoraro & Chianelli, 1981; Ramselaar *et al.*, 1989b; Bezverkhyy *et al.*, 2004; Galarraga & de Agudelo, 1992; Isoda *et al.*, 1998; Scott *et al.*, 1997). Este es el tipo de presulfuración más aplicado en investigación científica, no obstante, en la práctica industrial rara vez se utiliza este método, y en su lugar se utiliza agentes sulfurantes en fase líquida (Aimin & Ping, 2006). Adicionalmente, otro tipo de agentes sulfurantes son: mercaptanos, polisulfuros y sulfóxidos (Khodadadian *et al.*, 2011). La cantidad de azufre que se proporciona al catalizador, depende de las relaciones estequiométricas derivadas del contenido de metal activo. Es común aplicar un exceso para garantizar sulfuración completa.

Se ha mostrado que la sulfuración mediante compuestos organosulfurados, como dimetildisulfuro (DMDS) y dimetilsulfuro (DMS), genera catalizadores con mayor actividad en comparación a la sulfuración con (H_2S/H_2) (Aimin & Ping, 2006). Tanto DMDS como DMS son utilizados comúnmente en la práctica industrial, y de manera más reciente en la investigación científica. Topsøe *et al.* (2011), han encontrado por microscopía de efecto túnel (MET) que el tipo de agente sulfurante afecta el tamaño y forma de los clústers resultantes de MoS_2 . En otros trabajos (Ge *et al.*, 2008; Ge *et al.*, 2009; Ge *et al.*, 2010) han utilizado tiosulfato de amonio como agente sulfurante, para catalizadores de Mo en HDS de tiofeno. Sus resultados demostraron una menor actividad de HDS comparado con la presulfuración con (H_2S/H_2). Las causas de esta diversidad en actividad catalítica es aún materia de especulación. Los trabajos más recientes (Topsøe *et al.*, 2011) han utilizado simulaciones moleculares TFD para dilucidar las causas de tales efectos a partir de primeros principios. Hasta la fecha, no se ha investigado el efecto de las distintas clases de agentes sulfurantes en la actividad catalítica de HDS de catalizadores basados en FeMo.

CONCLUSIONES

La creciente demanda de combustibles fósiles con bajo contenido de azufre a nivel mundial y el particular incremento en el consumo de crudo en Colombia, ha llevado a que los procesos de hidrot ratamiento sean de vital importancia en las refinerías nacionales y mundiales, haciendo que los complejos industriales sometan sus unidades a una eventual modernización y expansión, así como al cambio en las condiciones de proceso. La investigación en el diseño y formulación de nuevos catalizadores con metales de Mo, Ni, Co y Fe sobre soportes de alúmina u mezclas de óxidos, deben plantear el uso de nuevos métodos de síntesis con presencia de

materiales nanoestructurados a base de alúmina y aditivos que podrían mejorar la HDS en crudos pesados o la presencia de soportes multifuncionales o híbridos más estables para la HDS de compuestos refractarios azufrados, presentes en el crudo con diferente reactividad como los BT, DBT y sus derivados alquilados, cuyo impedimentos estéricos entre los átomos de azufre y los centros activos, dificultan su remoción.

Otro de los desarrollos podría centrarse en la reducción en el tamaño de partículas de níquel, cobalto, hierro y molibdeno. En general los posibles mecanismos de reacción que se han planteado en los procesos de hidrodesulfuración son la hidrogenación de los anillos aromáticos, la cual según estudios realizados, presenta limitaciones termodinámicas frente a la temperatura, y la hidrogenólisis o remoción directa del azufre. Las variables de proceso tiene una gran influencia dentro del proceso HDS, ya que la elección de sus valores inciden directamente sobre el rendimiento y conversión final de la reacción, así como en las propiedades de los catalizadores y su tiempo medio de utilidad, es importante el análisis del tipo de crudo alimentado y las especificaciones de los productos a obtener, para hacer una elección acertada. Los sistemas catalíticos son un punto importante dentro de los procesos de HDS. El uso de herramientas computacionales podría ayudar a esclarecer la conformación de la fase activa, la caracterización de los centros activos y modelar nuevos agentes catalíticos, con el fin de mejorar la actividad del catalizador, así como reducir su vulnerabilidad a la desactivación por diferentes factores. Los catalizadores más utilizados siguen siendo los sistemas basados en metales de transición, pero obteniéndose reducciones significativas en el tamaño de partícula en particular para los disulfuros de molibdeno, lo que aumenta la reactividad y estabilidad frente a los agentes desactivantes, aunque se han realizado importantes estudios con la utilización de catalizadores basados en hierro y otros metales donde se han encontrado resultados similares a los reportados con molibdeno.

AGRADECIMIENTOS

El ingeniero Andrés Felipe Vega Pardo, agradece al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación Colciencias la Beca Joven Investigador de Colciencias convenio No. 0722- 2012. A Colciencias y a la Universidad de Cartagena por la financiación del proyecto No. 110756933287.

NOMENCLATURA

4,6-DMDBT	: 4,6-dimetildibenzotiofeno
AFPM	: American Fuel & Petrochemical Manufactures
BT	: Benzotiofeno
DBT	: Dibenzotiofeno
DDS	: Ruta química de hidrogenólisis o desulfuración directa
DMS	: Dimetilsulfuro
DMDS	: Dimetildisulfuro
DNT	: Dinaftotiofeno
GNL	: Gas Natural Licuado
GOA	: Gasóleo atmosférico
GOC	: Gasóleo de coquización
GOLV	: Gasóleo ligero de vacío
GOP	: Gasóleo pesado
GOV	: Gasóleo de vacío
HC	: Hidrocarburos
HCR	: Hidrocraqueo
HDA	: Hidrodesaromatización
HDM	: Hidrodesmetalización
HDN	: Hidrodesnitrogenación
HDO	: Hidrodesoxigenación
HDS	: Hidrodesulfuración
HDT	: Hidrotratamiento
HYD	: Ruta química de hidrogenación

ISO	: Ruta química de isomerización
LH	: Langmuir-Hishelwood
LHHW	: Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson
MBPD	: Miles de barriles por día
MET	: Microscopía de efecto túnel
MMBPD	: Millones de barriles por día
PCE	: Pies cúbicos estándar
ppm	: Partes por millón
ppmp	: Partes por millón en peso
p/p	: Relación peso a peso
RC	: Reformado catalítico
TDFC	: Temperatura de fin de corrida
TDIC	: Temperatura de inicio de corrida
TFD	: Teoría funcional de densidad
VELH	: Velocidad espacial del líquido por hora

REFERENCIAS

1. Ahmed, K., Ali, S., Ahmed, S. & Al-Saleh, M. (2011). Simultaneous hydrodesulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene over CoMo/Al₂O₃ catalysts with different [Co/(Co + Mo)] ratios. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 103 (1), 113-123.
2. Aimin, Z. & Ping, N. (2006). Influences of Platinum Precursors and Solution Acidities on REO-Based Catalysts Performances. *Journal of Rare Earths*, 24 (1, Supplement 1), 39-41.
3. Alvarez, A. & Ancheyta, J. (2008). Simulation and analysis of different quenching alternatives for an industrial vacuum gasoil hydrotreater. *Chemical Engineering Science*, 63 (3), 662-673.
4. Anantharaj, R. & Banerjee, T. (2011). Fast Solvent Screening for the Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrodenitrication of Diesel Oil Using Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (6), 2770-2785.
5. Ancheyta, J., Angeles, M.J., Macías, M.J., Marroquín, G. & Morales, R. (2001). Changes in Apparent Reaction Order and Activation Energy in the Hydrodesulfurization of Real Feedstocks. *Energy & Fuels*, 16 (1), 189-193.
6. Andari, M.K., Abu-Seedo, F., Stanislaus, A. & Qabazard, H.M. (1996). Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil. *Fuel*, 75 (14), 1664-1670.
7. Araki, Y., Honna, K. & Shimada, H. (2002). Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO₂. *Journal of Catalysis*, 207 (2), 361-370.
8. Aridi, T.N. & Al-Daous, M.A. (2009). HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene over MoS₂ catalysts supported on macroporous carbon coated with aluminosilicate nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 359 (1-2), 180-187.
9. Babich, I.V. & Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review ☆. *Fuel*, 82 (6), 607-631.
10. Barbosa, A.L. & Brito, J. (2010). *Influencia de la estructura porosa del carbón activo en sistemas Fe-Mo, MoO₃/C y Fe-Ti empleadas en la HDS de tiofeno*. Paper presented at the XXIX Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2010, 27 de septiembre al 01 de octubre, Cartagena de Indias - Colombia. (MYE147), p 111.
11. Bartsch, R. & Tanielian, C. (1977). Hydrodesulfurization: II. Hydrogenolysis of benzothiophene and dibenzothiophene over prerduced Fe₂O₃-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 50 (1), 35-42.

12. Bej, S.K., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2001). Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil. *Energy & Fuels*, 15 (2), 377-383.
13. Besenbacher, F., Brorson, M., Clausen, B.S., Helveg, S., Hinnemann, B., Kibsgaard, J., *et al.* (2008). Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects. *Catalysis Today*, 130 (1), 86-96.
14. Beuther, H., Chun, S.W. & Montagua, A.A. (1974, 08 Octubre). U.S. Pat. 3,840,473.
15. Bezverkhy, I., Afanasiev, P. & Danot, M. (2004). Preparation of Highly Dispersed Pentlandites (M,M')₉S₈ (M, M' = Fe, Co, Ni) and Their Catalytic Properties in Hydrodesulfurization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (23), 7709-7715.
16. Biswas, P., Narayanasarma, P., Kotikalapudi, C.M., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2011). Characterization and Activity of ZrO₂ Doped SBA-15 Supported NiMo Catalysts for HDS and HDN of Bitumen Derived Heavy Gas Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (13), 7882-7895.
17. Boahene, P.E., Soni, K.K., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2011). Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 402 (1-2), 31-40.
18. Botchwey, C., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2003). Product Selectivity during Hydrotreating and Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Gas Oil. *Energy & Fuels*, 17 (5), 1372-1381.
19. Botchwey, C., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2006). Simulation of a Two-Stage Micro Trickle-Bed Hydrotreating Reactor using Athabasca Bitumen-Derived Heavy Gas Oil over Commercial Catalyst: Effect of H₂S on Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4 (1). DOI: 10.2202/1542-6580.1342.
20. Brito, J., Barbosa, A.L., Albornoz, A., Severino, F. & Laine, J. (1994). Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: Effect of phase composition. *Catalysis Letters*, 26 (3-4), 329-337.
21. Brito, J.L. & Barbosa, A.L. (1997). Effect of Phase Composition of the Oxidic Precursor on the HDS Activity of the Sulfided Molybdates of Fe(II), Co(II), and Ni(II). *Journal of Catalysis*, 171(2), 467-475.
22. Castañeda López, L.C. (2006). *Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil/diesel*, . Unpublished Doctoral Dissertation, Texas A&M University, EE.UU.
23. Corma, A. (1997). From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, 97 (6), 2373-2420.
24. Chen, J. & Ring, Z. (2004). HDS reactivities of dibenzothiophenic compounds in a LC-finer LGO and H₂S/NH₃ inhibition effect. *Fuel*, 83 (3), 305-313.
25. Choi, M. & Ryou, R. (2003). Ordered nanoporous polymer-carbon composite. *Nature*, 423, 473-476.
26. Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. (2005). *Concepts of modern catalysis and kinetics*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
27. Damyanova, S., Spojakina, A. & Jiratova, K. (1995). Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 125 (2), 257-269.
28. Davis, M. (2002). Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 417, 813-821.

29. de Beer, V.H.J., Derbyshire, F.J., Groot, C.K., Prins, R., Scaroni, A.W. & Solar, J.M. (1984). Hydrodesulphurization activity and coking propensity of carbon and alumina supported catalysts. *Fuel*, 63(8), 1095-1100.
30. de Beer, V.H.J., Duchet, J.C. & Prins, R. (1981). The role of cobalt and nickel in hydrodesulfurization: Promoters or catalysts? *Journal of Catalysis*, 72 (2), 369-372.
31. Duchet, J.C., van Oers, E.M., de Beer, V.H.J. & Prins, R. (1983). Carbon-supported sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, 80 (2), 386-402.
32. Elizalde, I. & Ancheyta, J. (2012). Modeling the Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrocracking of Heavy Residue Oil by using the Continuous Kinetic Lumping Approach. *Energy & Fuels*, 26 (4), 1999-2004.
33. Ertl, G., Knözinger, H. & Weitkamp, J. (2008). *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
34. Farzin Nejad, N., Shams, E., Amini, M.K. & Bennett, J.C. (2013). Synthesis of magnetic mesoporous carbon and its application for adsorption of dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology*, 106 (0), 376-384.
35. Ferdous, D., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2005). Hydrodenitrogenation and Hydrodesulphurization of Heavy Gas Oil Using NiMo/Al₂O₃ Catalyst Containing Phosphorus: Experimental and Kinetic Studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83 (5), 855-864.
36. Franklin, L.U. & Port, A. (1952, Mar 04). U.S. Pat. 2,587,987.
37. Furimsky, E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 240 (1-2), 1-28.
38. Galarraga, C. & de Agudelo, M.M.R. (1992). A stable catalyst for heavy oil processing II. Preparation and characterization. *Journal of Catalysis*, 134 (1), 98-106.
39. Gary, J.H., Handwerk, G.E. & Kaiser, M.J. (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics* (Fifth ed.): CRC Press. Hardcover.
40. Gates, B., Katzer, J. & Schuit, G. (1979). *Chemistry of catalytic processes*: McGraw-Hill.
41. Ge, H., Li, X-k., Wang, J-g., Lü, Z-j., Qin, Z-f. & Zhou, L-g. (2009). Study on hydrodesulfurization of thiophene over Mo/Al₂O₃ catalyst presulfided by thiosulfate ammonium. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(2), 199-204.
42. Ge, H., Li, X., Qin, Z., Lü, Z. & Wang, J. (2008). Highly active Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst presulfided with ammonium thiosulfate. *Catalysis Communications*, 9 (15), 2578-2582.
43. Ge, H., Li, X., Wang, G., Qin, Z., Lü, Z. & Wang, J. (2010). Presulfidation of CoMo and NiMoP Catalysts by Ammonium Thiosulfate. *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (1), 18-20.
44. Gierszal, K.P. & Jaroniec, M. (2006). Carbons with Extremely Large Volume of Uniform Mesopores Synthesized by Carbonization of Phenolic Resin Film Formed on Colloidal Silica Template. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (31), 10026-10027.
45. Girgis, M.J. & Gates, B.C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (9), 2021-2058.

46. González-Cortés, S.L., Rugmini, S., Xiao, T., Green, M.L.H., Rodulfo-Baechler, S.M. & Imbert, F.E. (2014). Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 475 (0), 270-281.
47. Groot, C.K., van Der Kraan, A.M., De Beer, V.H.J. & Prins, R. (1984). Carbon-Supported Iron Sulfide Catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 93 (8-9), 707-718.
48. Hatanaka, S., Sadakane, O. & Iki, H. (2001, April 17). U.S. Pat. 6,217,748.
49. Huirache-Acuña, R., Rivera-Muñoz, E.M., Pawelec, B., Ostrooumov, M., Maya-Yescas, R. & Rico, J.L. (2014). The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 220-222 (0), 301-309.
50. Hussain, M., Yun, J.S., Ihm, S.-K., Russo, N. & Geobaldo, F. (2010). Synthesis, Characterization, and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Novel Macroporous and Mesomacroporous Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (5), 2530-2535.
51. Iki, H., Hatanaka, S., Morita, E. & Takahashi, S. (2010, Aug 17). U.S. Pat. 7,776,784.
52. Isoda, T., Kusakabe, K., Morooka, S., & Mochida, I. (1998). Reactivity and Selectivity for the Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over Metal-Loaded and Dealuminated Y-Zeolites. *Energy & Fuels*, 12 (3), 493-502.
53. Jones, D. & Pujadó, P. (2006). *Handbook of petroleum processing*: Springer.
54. Joo, S.H., Choi, S.J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O., *et al.* (2001). Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 412 (6843), 169-172.
55. Joshi, Y.V., Ghosh, P., Venkataraman, P.S., Delgass, W.N. & Thomson, K. T. (2009). Electronic Descriptors for the Adsorption Energies of Sulfur-Containing Molecules on Co/MoS₂, Using DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (22), 9698-9709.
56. Jun, S., Joo, S.H., Ryou, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., *et al.* (2000). Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (43), 10712-10713.
57. Jüntgen, H. (1986). Activated carbon as catalyst support: A review of new research results. *Fuel*, 65 (10), 1436-1446.
58. Kabe, T., Ishihara, A. & Tajima, H. (1992). Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (6), 1577-1580.
59. Kabe, T., Qian, W. & Ishihara, A. (1999). *Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation: chemistry and engineering*: Wiley-VCH.
60. Khodadadian, M., Taghizadeh, M. & Hamidzadeh, M. (2011). Effects of various barium precursors and promoters on catalytic activity of Ba-Ti perovskite catalysts for oxidative coupling of methane. *Fuel Processing Technology*, 92 (6), 1164-1168.
61. Kibsgaard, J., Tuxen, A., Knudsen, K.G., Brorson, M., Topsøe, H., Lægsgaard, E., *et al.* (2010). Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3D-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 272 (2), 195-203.

62. Knudsen, K.G., Cooper, B.H. & Topsøe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*, 189 (2), 205-215.
63. Kokayeff, P. & Leonard, L. E. (2010, Jul 06). U.S. Pat. 7,749,375.
64. Korsten, H. & Hoffmann, U. (1996). Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, 42 (5), 1350-1360.
65. Kusama, H., Bando, K.K., Okabe, K. & Arakawa, H. (2001). CO₂ hydrogenation reactivity and structure of Rh/SiO₂ catalysts prepared from acetate, chloride and nitrate precursors. *Applied Catalysis A: General*, 205 (1-2), 285-294.
66. Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. & Tomita, A. (1997). Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chemistry of Materials*, 9 (2), 609-615.
67. Landau, M V. (1997). Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catalysis Today*, 36 (4), 393-429.
68. Ledoux, M.J., Michaux, O., Agostini, G. & Panissod, P. (1986). The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 102 (2), 275-288.
69. Lee, E-K., Jung, K-D., Joo, O-S. & Shul, Y-G. (2005). Influence of iron precursors on catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur over Fe/MgO catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239 (1-2), 64-67.
70. Liu, F., Xu, S., Cao, L., Chi, Y., Zhang, T. & Xue, D. (2007). A Comparison of NiMo/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (20), 7396-7402.
71. Liu, F., Xu, S., Chi, Y. & Xue, D. (2011). A novel alumina-activated carbon composite supported NiMo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Catalysis Communications*, 12 (6), 521-524.
72. Liu, N., Wang, X., Xu, W., Hu, H., Liang, J. & Qiu, J. (2014). Microwave-assisted synthesis of MoS₂/graphene nanocomposites for efficient hydrodesulfurization. *Fuel*, 119 (0), 163-169.
73. Lu, M.H. & Zhang, Y. (2006). Microbead Patterning on Porous Films with Ordered Arrays of Pores. *Advanced Materials*, 18 (23), 3094-3098.
74. Ma, X., Sakanishi, K. & Mochida, I. (1994). Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (2), 218-222.
75. Ma, Z., Kyotani, T. & Tomita, A. (2000). Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite. [10.1039/B006295M]. *Chemical Communications*, (23), 2365-2366.
76. Maity, S.K., Ancheyta, J., Alonso, F. & Rayo, P. (2013). Hydrodesulfurization activity of used hydrotreating catalysts. *Fuel Processing Technology*, 106 (0), 453-459.
77. Maity, S. K., Blanco, E., Ancheyta, J., Alonso, F., & Fukuyama, H. (2012). Early stage deactivation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts. *Fuel*, 100(0), 17-23.
78. McCarty, K.F., Anderegg, J.W. & Schrader, G.L. (1985). Hydrodesulfurization catalysis by Chevrel phase compounds. *Journal of Catalysis*, 93 (2), 375-387.

79. Mendoza-Nieto, J.A., Vera-Vallejo, O., Escobar-Alarcón, L., Solís-Casados, D. & Klimova, T. (2013). Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Fuel*, *110* (0), 268-277.
80. Mochida, I. & Choi, K.-H. (2004). An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, *47* (3), 145-163.
81. Nikulshin, P.A., Salnikov, V.A., Mozhaev, A.V., Minaev, P.P., Kogan, V.M. & Pimerzin, A.A. (2014). Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions. *Journal of Catalysis*, *309* (0), 386-396.
82. Oil Processes LDT. (1938, Jul 25). G.B. Pat. 489,544.
83. Olafadehan, O.A. & Oghenekaro, S.O. (2008). Kinetic Models for Hydrogenolysis of Thiophene on Co-Mo/ γ -Alumina Catalyst. *Petroleum Science and Technology*, *26* (3), 278-297.
84. Oppau, H.K. & Mannheim, H. (1935, Mar 26). U.S. Pat. 1,996,008.
85. Owusu-Boakye, A., Dalai, A.K., Ferdous, D. & Adjaye, J. (2006). Experimental and Kinetics Studies of Aromatic Hydrogenation in a Two-Stage Hydrotreating Process using NiMo/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ Catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *84* (5), 572-580.
86. Oyekunle, L.O. & Kalejaiye, B.O. (2003). Kinetic Modeling of Hydrodesulphurization of Residual Oils. I. Power Law Model. *Petroleum Science and Technology*, *21* (9-10), 1475-1488.
87. Pacheco, M.E., Martins Salim, V.M. & Pinto, J.C. (2011). Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50* (10), 5975-5981.
88. Palcheva, R., Dimitrov, L., Tyuliev, G., Spojakina, A. & Jiratova, K. (2013). TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity. *Applied Surface Science*, *265* (0), 309-316.
89. Park, S. (2009). Preparation of iron oxides using ammonium iron citrate precursor: Thin films and nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, *182* (9), 2456-2460.
90. Paul, J.-F., Cristol, S. & Payen, E. (2008). Computational studies of (mixed) sulfide hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, *130* (1), 139-148.
91. Pecoraro, T.A. & Chianelli, R.R. (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, *67* (2), 430-445.
92. Pekala, R. & Alviso, C. (1992). Carbon aerogels and xerogels. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, *270*, 3-14.
93. Pérez-Cabero, M., Monzón, A., Rodríguez-Ramos, I. & Guerrero-Ruíz, A. (2004). Syntheses of CNTs over several iron-supported catalysts: influence of the metallic precursors. *Catalysis Today*, *93-95* (0), 681-687.
94. Prabhu, N., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2011). Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon. *Applied Catalysis A: General*, *401* (1-2), 1-11.
95. Puello-Polo, E. & Brito, J.L. (2008). Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *281* (1-2), 85-92.

96. Puello-Polo, E. & Brito, J.L. (2010). Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides. *Catalysis Today*, 149 (3–4), 316-320.
97. Quartararo, J., Mignard, S. & Kasztelan, S. (2000). Hydrodesulfurization and hydrogenation activities of alumina- supported transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 192 (2), 307-315.
98. Ramírez-Corredores, M.M. & Abhijeet, P.B. (2007). Chapter 2 Conventional refining processes. In M. M. Ramírez-Corredores & P. B. Abhijeet (Eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. Volume 164, pp. 9-63): Elsevier.
99. Ramirez, J., Cedeño, L. & Busca, G. (1999). The Role of Titania Support in Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts. *Journal of Catalysis*, 184 (1), 59-67.
100. Ramirez, J., Fuentes, S., Díaz, G., Vrinat, M., Breyse, M. & Lacroix, M. (1989). Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts : Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts. *Applied Catalysis*, 52 (1), 211-224.
101. Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Sánchez-Minero, F., Macías-Alcántara, V., Castillo-Villalón, P., Oliviero, L., *et al.* (2011). HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀. *Energy & Fuels*, 26 (2), 773-782.
102. Ramselaar, W.L.T.M., Crajé, M.W.J., Gerkema, E., De Beer, V.H.J. & Van Der Kraan, A.M. (1989a). Sulphidation of carbon-supported iron-molybdenum oxide catalysts. *Applied Catalysis*, 54 (1), 217-239.
103. Ramselaar, W.L.T.M., Hadders, R.H., Gerkema, E., De Beer, V.H.J., Van Oers, E.M. & Van Der Kraan, A.M. (1989b). Sulfidation of carbon-supported iron oxide catalysts. *Applied Catalysis*, 51 (1), 263-283.
104. Reddy, B.M., & Subrahmanyam, V.S. (1986). Oxygen chemisorption and activity studies on alumina- and carbon-supported hydrodesulphurization catalysts. *Applied Catalysis*, 27 (1), 1-8.
105. Ren, S., Qiu, J., Wang, C., Xu, B., Fan, Y. & Chen, Y. (2007). Influence of Nickel Salt Precursors on the Hydrogenation Activity of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 28 (7), 651-656.
106. Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L.R. & Rodríguez, J.J. (1998). Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template. *Chemistry of Materials*, 10 (2), 550-558.
107. Rodríguez, M.A. & Ancheyta, J. (2004). Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater. *Energy & Fuels*, 18 (3), 789-794.
108. Romero-Pérez, A., Infantes-Molina, A., Jiménez-López, A., Jalil, E. R., Sapag, K. & Rodríguez-Castellón, E. (2012). Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions. *Catalysis Today*, 187(1), 88-96.
109. Ryoo, R., Joo, S.H. & Jun, S. (1999). Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (37), 7743-7746.
110. Sau, M., Narasimhan, C.S.L. & Verma, R.P. (1997). A Kinetic model for hydrodesulfurisation. In B.D.G.F. Froment & P. Grange (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. Volume 106, pp. 421-435): Elsevier.
111. Scaroni, A.W., Jenkins, R.G. & Walker Jr, P.L. (1985). Coke deposition on Co-Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/C catalysts. *Applied Catalysis*, 14 (0), 173-183.

112. Scott, C.E., Embaid, B.P., Gonzalez-Jimenez, F., Hubaut, R. & Grimblot, J. (1997). Behavior of Iron–Vanadium Sulfide Catalysts for Hydrotreating Reactions. *Journal of Catalysis*, *166* (2), 333-339.
113. Schacht, P., Hernández, G., Cedeño, L., Mendoza, J. H., Ramírez, S., García, L., *et al.* (2002). Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Stabilized TiO₂. *Energy & Fuels*, *17*(1), 81-86.
114. Soghrati, E., Kazemeini, M., Rashidi, A.M. & Jozani, K.J. (2012). Preparation and Characterization of Co-Mo Catalyst Supported on CNT Coated Cordierite Monoliths Utilized for Naphta HDS Process. *Procedia Engineering*, *42* (0), 1484-1492.
115. Soghrati, E., Kazemeini, M., Rashidi, A.M. & Jozani, K.J. (2013). Development of a structured monolithic support with a CNT washcoat for the naphtha HDS process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *In Press*, *Corrected proof* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.1008.1009>.
116. Song, C., Hsu, C. & Mochida, I. (2000). *Chemistry of diesel fuel*. CRC Press.
117. Speight, J.G. (2000). *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*: Marcel Dekker, Inc.
118. Spojakina, A., Kraveva, E., Jiratova, K. & Petrov, L. (2005). TiO₂-supported iron–molybdenum hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *288* (1-2), 10-17.
119. Stanislaus, A., Marafi, A. & Rana, M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, *153* (1–2), 1-68.
120. Te, M., Fairbridge, C. & Ring, Z. (2003). Various Approaches in Kinetics Modeling of Real Feedstock Hydrodesulfurization. *Petroleum Science and Technology*, *21* (1-2), 157-181.
121. Topsøe, H., Clausen, B. & Massoth, F. (1996). Hydrotreating Catalysis. In J. Anderson & M. Boudart (Eds.), *Catalysis* (Vol. 11, pp. 1-269): Springer Berlin Heidelberg.
122. Topsøe, H. & Clausen, B. S. (1986). Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, *25* (1–2), 273-293.
123. Topsøe, H., Clausen, B.S., Candia, R., Wivel, C. & Mørup, S. (1981). Applications of Mössbauer Spectroscopy to the Study of HDS Catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, *90* (12), 1190-1214.
124. Topsøe, N.-Y. & Topsøe, H. (1983). Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-MoAl₂O₃ and Ni-MoAl₂O₃ catalysts by NO chemisorption. *Journal of Catalysis*, *84* (2), 386-401.
125. Topsøe, N.-Y., Tuxen, A., Hinnemann, B., Lauritsen, J.V., Knudsen, K.G., Besenbacher, F., *et al.* (2011). Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS₂ and Co–Mo–S hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, *279* (2), 337-351.
126. Topsøe, H., Candia, R., Topsøe, N.-Y., Clausen, B.S. & Topsøe, H. (1984). On The State of the Co-MO-S Model. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, *93* (8-9), 783-806.
127. U.S. Energy Information Administration (2013). International energy statistics Retrieved 08 Julio, 2013, from <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=5&pid=5&aid=2&cid=ww,&syid=1980&eyid=2012&unit=TBPD>
128. Valencia, D., Klimova, T. & García-Cruz, I. (2012). Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils – An electronic description for hydrotreatment process. *Fuel*, *100* (0), 177-185.

129. Vanrysselberghe, V. & Froment, G.F. (1996). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (10), 3311-3318.
130. Vanrysselberghe, V. & Froment, G.F. (2002). Hydrodesulfurization – Heterogeneous *Encyclopedia of Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc.
131. Vissers, J.P.R., Groot, C.K., van Oers, E.M., Beer, D. & Prins, R. (1984). Carbon - Supported Transition Metal Sulfides. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 93 (8-9), 813-822.
132. Voorhies, A., Baton Rouge, J. & Stahly, E.E. (1945, May 29). U.S. Pat. 2,377,116.
133. Vrinat, M.L. (1983). The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. *Applied Catalysis*, 6 (2), 137-158.
134. Wang, S. & Lu, G. Q. (1998). Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. *Applied Catalysis A: General*, 169 (2), 271-280.
135. Wang, Y., Sun, Z., Wang, A., Ruan, L., Lu, M., Ren, J. *et al.* (2004). Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co–Mo/MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (10), 2324-2329.
136. Whitehurst, D.D., Isoda, T. & Mochida, I. (1998). Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. In W.O.H.B.G.D.D. Eley & K. Helmut (Eds.), *Advances in Catalysis* (Vol. Volume 42, pp. 345-471): Academic Press.
137. Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., & Topsøe, H. (1981). On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-MoAl₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies. *Journal of Catalysis*, 68 (2), 453-463.
138. Wolk, R.H., Alpert, S.B. & Chervenak, M.C. (1976, Jun 22). U.S. Pat. 3,964,995.
139. Xiong, H., Moyo, M., Motchelaho, M A.M., Jewell, L.L. & Coville, N.J. (2010). Fischer–Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters. *Applied Catalysis A: General*, 388 (1–2), 168-178.
140. Yanik, S.J. & Frayer, J.A. (1978, Jan 31). U.S. Pat. 4,071,439.
141. Yanik, S.J., Montagua, A.A., & Frayer, J. A. (1978, Sept 05). U.S. Pat. 4,111,796.
142. Yu, Z. & Verkade, J. G. (1998). Desulfurization of Organosulfur Compounds with Lithium and Sodium. *Energy & Fuels*, 13 (1), 23-28.
143. Zakhidov, A.A., Baughman, R.H., Iqbal, Z., Cui, C., Khayrullin, I., Dantas, S.O., *et al.* (1998). Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths. *Science*, 282 (5390), 897-901.