

Modelado del proceso de hidrotratamiento de diésel

Diesel hydrotreating process modelling

Magda Carolina Álvarez Martínez^{1*}; Luis Javier Hoyos Marín¹; Lilibiana Gianeth Zambrano Camargo²

¹Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), Ecopetrol S.A., Km 7 vía Piedecuesta, Piedecuesta, Colombia,

²Cooperativa de Tecnólogos e Ingenieros de la Industria del Petróleo y Afines (TIP Ltda.), Km 7 vía Piedecuesta, Piedecuesta, Colombia.

*magda.alvarez@ecopetrol.com.co

Fecha Recepción: 20 de febrero de 2012
Fecha Aceptación: 27 de noviembre de 2012

Resumen

El hidrotratamiento es hoy en día una de las tecnologías más importantes en la industria de refinación de petróleo ya que permite lograr las exigentes especificaciones en lo que concierne a los contenidos de azufre y aromáticos de productos como diésel y gasolina. En este proceso se presentan al mismo tiempo reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización.

El proceso se estudió a escala piloto, empleando como carga diésel y mezclas de éste con Aceite liviano de ciclo y Jet, en un reactor de lecho empacado, a temperaturas entre 300 y 450°C, relación hidrógeno/carga en el rango de 200 a 700Nm³/m³ y velocidades espaciales entre 0,3 a 1,5h⁻¹; a presión constante de 5,5MPa. Todas las pruebas se realizaron con un catalizador comercial.

El estudio permitió el desarrollo de relaciones pseudo-cinéticas en función de las condiciones de operación y la composición de la carga. Estas relaciones describen cada una de las reacciones presentes en el hidrotratamiento de diesel. Los parámetros cinéticos y los órdenes de reacción fueron calculados mediante un algoritmo de optimización no lineal (Solver - Excel).

Los resultados de paridad obtenidos entre las concentraciones experimentales y calculadas, presentan correlaciones superiores a 0,9 en la mayoría de los casos y con un alto porcentaje de repetitividad del método.

Palabras clave: hidrodesulfurización, hidrodesaromatización, hidrodesnitrogenación, cinética reacción, diésel.

Abstract

Hydrotreating process is one of the most important technologies in the oil refining industry since makes possible to meet the strict sulphur and aromatic specifications for diesel and gasoline. In this process reactions for sulphur removal (hydrodesulphurization), nitrogen removal (hydrodenitrogenation) and aromatic hydrogenation occurs simultaneously.

The diesel hydrotreating process was studied at pilot plant, using as feedstocks diesel and mixtures of diesel with light cycle oil and Jet. A fixed bed reactor packed with commercial hydrotreatment catalyst was used for experimentation at temperatures between: 300- 450°C, Hydrogen/Feedstock ratio of 200-700Nm³/m³, space velocities of 0.3 – 1.5h⁻¹ and a constant pressure of 5.5MPa.

This study allowed the development of pseudo-kinetics relations in function of the operating conditions and feedstock properties describing every main reaction that take place during diesel hydrotreating. The kinetics parameters and reaction orders were calculated through an optimization algorithm. The parity results obtained between the experimental and calculated concentrations of sulphur, nitrogen and aromatics showed a correlation ratio higher than 0.9 in most of the cases and a good repeatability of the calculation method.

Keywords: hydrodesulphurization, hydrodearomatization, hydrodenitrogenation, reaction kinetic, diesel.

Introducción

Las especificaciones de los combustibles cada vez más exigentes han despertado fuertemente el interés de la industria petrolera por la tecnología de hidrotatamiento (Stanislaus *et al.* [1]). Este proceso consiste en hacer reaccionar una fracción de petróleo (desde nafta ligera hasta residuo de vacío) con hidrógeno en presencia de un catalizador de tipo sulfuro a condiciones severas de presión y temperatura. Durante el proceso se desarrollan las reacciones de hidrosulfurización (HDS), hidrogenación (HDN) e hidrosulfurización (HDA), que permiten la remoción de compuestos de azufre y nitrógeno y la hidrogenación de aromáticos (Cotta *et al.* [2]), relacionados con las emisiones de SO_x , NO_x y material particulado en los motores de combustión.

Desde el punto de vista del operador de una planta de hidrotatamiento (HDT), es necesario contar con herramientas para efectuar su seguimiento y control. En esta herramienta se debe comparar el desempeño de la planta contra un referente y así determinar qué clase de ajustes son necesarios para mantener la unidad en un punto de óptimo de desempeño. Hoy en día, es frecuente recurrir a modelos de proceso para realizar esta labor. Aunque existen paquetes comerciales de modelado como Aspen Plus, Pro II o Hysys, éstos no pueden predecir el comportamiento de los reactores *a priori*. Siempre es necesario suministrarles los parámetros de reacción, obtenidos de pruebas industriales o de planta piloto.

Este trabajo presenta entonces un estudio experimental de HDT de diésel y mezclas de éste con Aceite Liviano de Ciclo (ALC) y Jet, realizado en planta piloto, y los modelos pseudo-cinéticos desarrollados para el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos.

En la literatura se han propuesto diferentes aproximaciones para la simulación de reacciones de hidrotatamiento de diesel. Aquí sólo se hace un resumen muy breve de estos trabajos.

Vanrysselberghe y Froment [3] desarrollaron un modelo de HDT de diésel basado en la metodología de contribución estructural. Aunque este tipo de métodos puede tener en cuenta con mucho detalle las miles de reacciones que ocurren en un reactor industrial tiene la desventaja de necesitar una analítica muy detallada que

generalmente no está disponible en una refinería. Una aproximación similar fue desarrollada por Ghosh [4] para el HDT de nafta producida en ruptura catalítica.

Dauzacker *et al.* [5] desarrollaron un modelo para describir la hidrogenación de aromáticos con base en datos de planta piloto en el HDT de diésel. Plantearon una red secuencial de hidrogenaciones de compuestos aromáticos. Desafortunadamente, aunque la tendencia general del modelo es buena, la mayor parte de sus predicciones está por fuera del margen de reproducibilidad de la medición de aromáticos. Esto indica que aunque conceptualmente sencilla, realmente la descripción cinética de la hidrogenación de aromáticos es compleja.

Mederos y Ancheyta [6] y Rodríguez y Ancheyta [7] desarrollaron modelos para el HDT de gasóleos de vacío en el que se considera la transferencia de masa del hidrógeno y del sulfuro de hidrógeno desde y hacia la fase gaseosa. Estos modelos son conceptualmente robustos, pero requieren de mayor trabajo para estar seguro de que la extrapolación de los coeficientes de transferencia de masa desde la planta piloto hasta la planta industrial es válida.

En este trabajo, se prefirió adoptar la estrategia propuesta por Ganguly [8] que usó una aproximación pseudo-cinética unidimensional y orden de reacción igual a 1 para modelar la desulfurización de diésel. A sí mismo, Mapiour *et al.* [9] estudiaron el efecto de las variables operacionales en el HDT de gasóleos, posteriormente desarrollaron modelos pseudo cinéticos de primer orden para HDS, HDN, HDA, por otra parte, Steiner *et al.* [10] estudiaron el HDT de diésel con un catalizador NiMo donde hicieron seguimiento a algunos compuestos azufrados presentes en la carga, encontrando que un modelo de primer orden representa adecuadamente las reacciones de hidrosulfuración. Es decir, las reacciones son representadas por modelos cinéticos sencillos con caracterizaciones analíticas disponibles en una refinería.

Parte experimental

El estudio se desarrolló empleando corrientes de la refinería de Barrancabermeja. Se tomó una muestra del ALC de la unidad Orthoflow, cuatro muestras de diésel y dos de Jet de las unidades de destilación atmosférica. Se experimento un

total de 16 cargas, desde diesel hasta mezclas de este con ALC y Jet.

Planta piloto y su descripción

Todas las pruebas experimentales se llevaron a cabo en una planta piloto (Figura 1) que contiene principalmente tres secciones: carga, reacción y separación de productos. En la sección de carga, una bomba de pistón y un regulador de flujo másico controlan el flujo de carga líquida y el de H₂, respectivamente. La sección de reacción cuenta

con un reactor tubular que permite cargar 100cm³ de catalizador y un horno eléctrico de cuatro zonas de calentamiento. Cada zona tiene un controlador programador de temperatura. La sección de separación consta de un separador gas-líquido de alta presión y uno de baja presión para separar los gases y despojar el sulfuro de hidrógeno disuelto en el producto líquido. La planta piloto cuenta con un sistema de control con lazos de temperatura, flujo, nivel y presión [11].

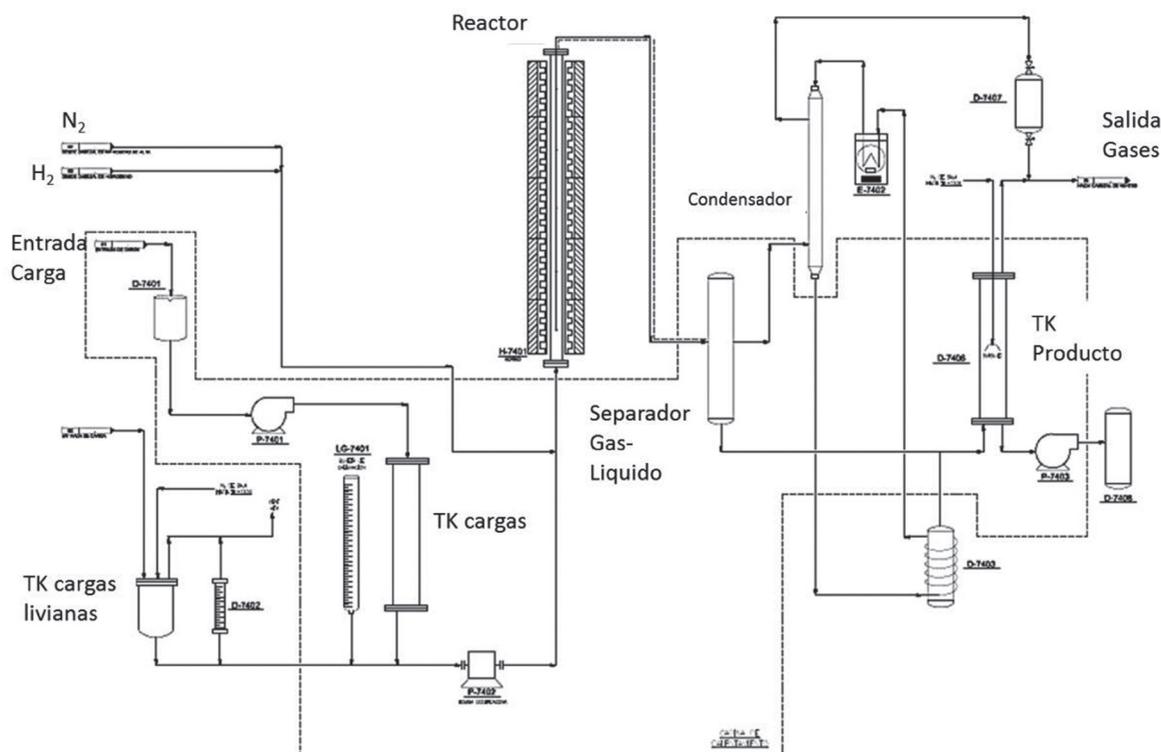


Figura 1. Esquema general planta piloto hidrotratamiento.

Catalizador

Se utilizó una muestra de un catalizador comercial de HDT de diésel. Se cargaron en el reactor tubular 100cm³ con arena de tamaño de partícula de 150 a 200µm. El catalizador fue activado colocándolo en contacto con una mezcla de dimetildisulfuro diluido al 2%v en diésel e hidrógeno.

Diseño de experimentos

Cada una de las dieciséis cargas utilizadas en el estudio, se evaluó con el diseño experimental de la Tabla 1. Como variables experimentales se emplearon la temperatura de reacción, la velocidad espacial del líquido (LHSV) y la relación

hidrógeno/hidrocarburo (RHC).

Como los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo, se utilizaron las ecuaciones cinéticas de diseño para este tipo de reactor modificadas para considerar el efecto de la presión parcial de hidrógeno y las posibles desviaciones del comportamiento tipo pistón. El efecto de la presión parcial de hidrógeno se evaluó mediante la introducción de la relación hidrógeno/hidrocarburo en la expresión de velocidad de reacción elevado a una potencia y la desviación del flujo pistón se llevó a cabo introduciendo una potencia sobre el efecto de la velocidad espacial. Como todas las reacciones se consideraron de orden igual a 1, la

ecuación que describe la concentración a la salida del reactor es:

$$C_f = C_0 \cdot e^{\left[-k_0 \cdot RHC^m \cdot LHSV^\alpha \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT} \right)} \right]} \quad (1)$$

Los parámetros m , α y Ea , fueron determinados a partir de una matriz de 240 puntos experimentales (planta piloto) mediante optimización, usando el Solver de Excel, que emplea el algoritmo de optimización no lineal GRG2 (Gradiente Reducido Generalizado) usando los mínimos cuadrados como función a minimizar. Para cada una de las 16 cargas fue calculada una k_0 , mediante la misma herramienta de optimización, ya que depende de la naturaleza de la misma.

Resultados y Discusión

Se realizó la caracterización de las muestras de ALC de la unidad Orthoflow, cuatro muestras de diesel y dos de Jet de las unidades de destilación atmosférica. La Tabla 2 presenta los métodos y la caracterización de las principales propiedades medidas a las cargas.

A partir de estas corrientes se prepararon doce

mezclas; cuatro de diesel con ALC al 17%v, cuatro de diesel con ALC al 25%v y cuatro de diesel con jet al 18%v.

Tabla 1. Diseño de experimentos utilizado en este estudio

CORRIDA	LHSV (h ⁻¹)	T (°C)	RHC (m ³ /m ³)
1	0,3	310	500
2	0,7	310	500
3	1,0	310	500
4	0,7	310	250
5	0,7	310	750
6	0,3	330	500
7	0,7	330	500
8	1,0	330	500
9	0,7	330	250
10	0,7	330	750
11	0,3	350	500
12	0,7	350	500
13	1,0	350	500
14	0,7	350	250
15	0,7	350	750

Tabla 2. Caracterización de cargas utilizadas en este estudio.

Propiedad	Método Analítico	Unidad	Diésel				ALC	Jet A	Jet B
			A	B	C	D			
Densidad	ASTMD 4052 [12]	kg/m ³	844	886	872	882	959	828	818
Azufre	ASTM D5453 [13]	mg/kg	1353	5538	4258	5461	15403	1367	654
Nitrógeno total	ASTM D 4629 [14]	mg/kg	265	212	188	155	1133	65	82
Nitrógeno básico	UOP 269 [15]	mg/kg	23	116	82	99	151	18,34	7,81
Índice de Cetano	ASTM D 4737 [16]	Cetanos	53	43	47	47	20	37	36
Monoaromáticos		% Peso	4,32	5,9	5,4	5,72	10,92	5,59	8,74
Diaromáticos	UV-VIS (SMS 2783) [17]	% Peso	6,13	3,93	4,08	4,2	30,32	2,37	0,07
Triaromáticos		% Peso	1,61	1,67	1,18	1,7	8,72	0,15	N.D
IBP		°C	138	149	151	201	177	108	131
50%	Destilación simulada ASTM D2887 [18]	°C	283	318	300	318	269	227	199
95%		°C	350	367	372	367	344	314	240
FBP		°C	377	380	402	379	379	385	258

En la Figura 2 se muestra el efecto de la temperatura al hidrotratar la mezcla de diesel A y ALC al 17%v y se comparan los resultados experimentales con los del modelo desarrollado. Como era de esperarse, a medida que aumenta la temperatura de reacción disminuye el contenido de azufre en el diesel hidrotratado. Para esta carga, es necesario operar a temperaturas superiores a 330°C para asegurar un contenido de azufre en el diesel menor de 50mg/kg. Por otro lado, el modelo predice muy bien los

resultados experimentales. Si se comparan tres puntos experimentales tomados al azar, de los 240 con los cuales fue construido el modelo, se puede observar que la optimización de la matriz experimental se ajusta dentro de los parámetros de repetibilidad del azufre. El error medio del azufre calculado mediante el modelo con respecto al resultado experimental es de 9,2%. Esta desviación se encuentra dentro del margen de error de la determinación del contenido de azufre experimental que es del 18,4%.

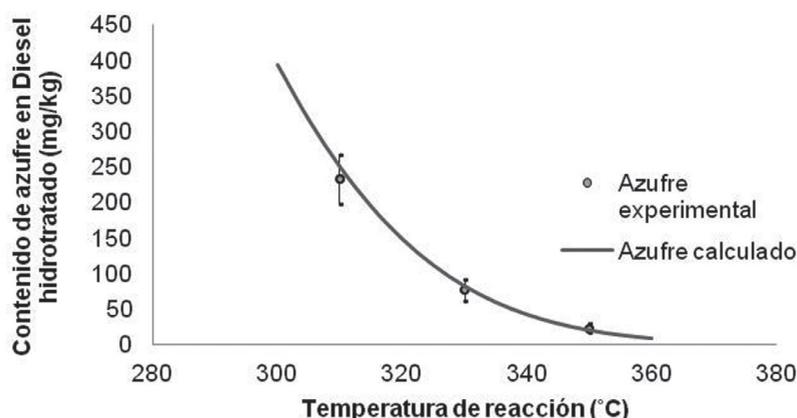


Figura 2. Efecto de la temperatura en la hidrodesulfurización.

De igual forma, aunque no se muestra en este documento, los modelos desarrollados para contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos totales predicen muy bien el efecto de las variables operacionales estudiadas: temperatura, relación hidrógeno/carga (RHC) y velocidad espacial. La Tabla 3 presenta el efecto de la composición de la carga sobre el contenido de azufre en el producto y su remoción para experimentos realizados a 330°C, relación hidrógeno/hidrocarburo de 500m³/m³ y una velocidad espacial de 0,7h⁻¹. La carga que contiene Jet presenta un menor contenido de azufre en el producto hidrotratado que las demás. Este comportamiento se debe a que la mezcla con Jet tiene un menor contenido de azufre inicial. Esto implica que la reactividad del Jet es mayor que la del diesel, lo cual puede asociarse con su mayor volatilidad relativa. El tipo de moléculas azufradas que se presentan en el Jet corresponden a benzotiofenos y dibenzotiofenos mientras que en el diesel existen moléculas del tipo dibenzotiofenos sustituidos en posiciones 4, 6. Song *et al.* [19] mostraron que los dibenzotiofenos sustituidos en

posiciones 4 y 6 son mucho menos reactivos que los benzotiofenos y dibenzotiofenos no sustituidos. Aunque como se indicó en el párrafo anterior, la reactividad del Jet es mayor, el modelo predice para esta mezcla una concentración de azufre en el producto de 59mg/kg mientras que el experimento se obtiene 51mg/kg. El resultado del modelo es de igual calidad con mezclas diesel-ALC. En general el error medio de la predicción de azufre del modelo para las mezclas con ALC y con Jet es de 8,7% y 9,05% respectivamente, en comparación al azufre experimental, para todo el set de muestras empleadas en el estudio.

La Figura 3 presenta la paridad que compara los resultados del modelo contra los experimentales para el contenido de azufre. En esta figura, las líneas grises representan los límites de reproducibilidad de la norma ASTM D5453. El resultado es excelente si se tiene en cuenta que en esta figura están los resultados de todas las muestras utilizadas en este estudio que corresponden a muestras con reactividades muy diferentes.

Tabla 3. Efecto de la composición de la carga sobre el contenido de azufre en el producto hidrotratado y predicho por el modelo.

Muestra	S Carga (mg/kg)	S Producto experimental (mg/kg)	S Producto calculado (mg/kg)	% Remoción experimental
Diesel B	5538	493	543	91,1
Diesel B + 25%ALC	7183	622	600	91,4
Diesel B + 18% Jet B	4280	51	59	98,8

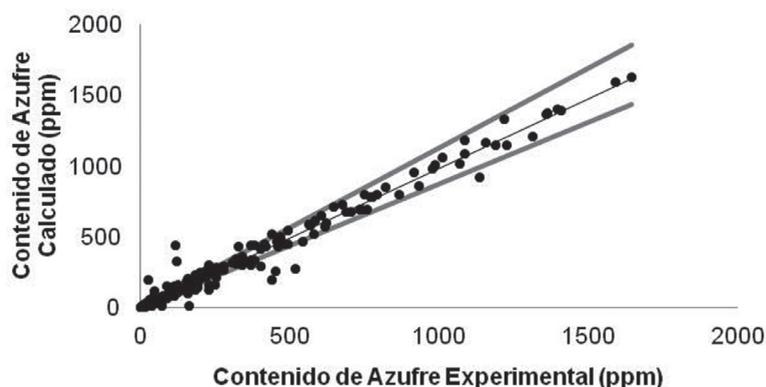


Figura 3. Paridad para el contenido de azufre.

Las gráficas de paridad son también buenas para las demás variables analizadas en este estudio, con correlaciones superiores a 0,9. Todos los cálculos realizados tanto para azufre y nitrógeno como para aromáticos tienen como base la Ecuación 1. Los parámetros de la Tabla 4 fueron optimizados y son utilizados para el desarrollo del modelo, sin embargo los valores K_0 no se presentan porque son propios de cada carga y para estos se elaboraron correlaciones estadísticas que tienen en cuenta características físicas y químicas de las mismas.

Los R^2 ajustados de todas las correlaciones son iguales o superiores a 0,98 y los factores F calculados para un nivel de confianza del 95% son muy superiores a los F críticos para los grados de libertad del diseño experimental. Esto indica que los modelos no solamente representan un buen ajuste de los datos experimentales sino que son estadísticamente significativos.

Tabla 4. Estadísticos de los modelos desarrollados y energía de activación para los contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos.

PROPIEDAD	R^2 ajustado	F	F crítico	Ea (kJ/mol)
Azufre	0,98	67	0,99	58,4
Nitrógeno	0,98	51	0,99	98,1
Aromáticos	0,99	67	0,99	17,8

Si se comparan los 3 valores calculado de E_a , se observa que el catalizador utilizado en el HDT, favorece en orden la HDA, HDS y por último la HDN. Ya que para la desaromatización solo son necesarios 17,8kJ/mol pero para remover los compuestos nitrogenados la energía de activación es de 98,1kJ/mol.

Las energías de activación calculadas con los modelos desarrollados para HDS, HDN y HDA presentan valores cercanos a los reportados en la literatura para este tipo de reacciones. Es un resultado muy importante si se tiene en cuenta el amplio rango de conversión y concentración estudiado en este trabajo. Para la desulfuración, Vrinat [20] reportó una energía de activación entre 90kJ/mol y 71kJ/mol. Son valores cercanos teniendo en cuenta que estos autores calcularon la energía de activación mediante el modelo cinético de tipo Langmuir Hingshelwood, y en este trabajo se planteó un modelo de primer orden.

Al igual que en el estudio realizado por Liu [21], la reacción de remoción de nitrogenados posee la E_a más alta, de las tres reacciones que se llevan a cabo durante el proceso. En su trabajo muestra 2 mecanismos de reacción cuyas energías son 117 y 123kJ/mol, siendo valores próximos al obtenido en este trabajo.

La energía de activación calculada para la reacción de HDA es de 17,8kJ/mol, siendo un valor cercano

al reportado por Ronchin y Toniolo [22] (19kJ/mol) para esta misma reacción, aunque comparada con otros autores como LePage [23] (54,13kJ/mol), muestra un valor bajo. La variación en E_a depende del tipo de enlace con el cual el benceno se absorbe sobre el catalizador, si el enlace es de tipo π , esta será mayor que para los enlaces tipo σ . Los parámetros m y α son factores empíricos que muestran la relación de la RHC y la LHSV en la cinética de hidrotreamiento. En las 3 reacciones presentes en el proceso, la influencia de la relación hidrógeno/carga es similar, ya que se encuentran del mismo orden. Pero la velocidad espacial, es una variable con más influencia en la

HDS e HDA que en la HDN.

Validación de los modelos

Los modelos desarrollados se sometieron a validación con experimentos que no se usaron para el cálculo de los parámetros de ajuste. La Tabla 5 muestra la comparación de los resultados experimentales y los predichos por los modelos en dos casos. En el caso 1, la mezcla diésel-ALC se hidrotató a una temperatura de reacción 310°C, una velocidad espacial de 0,3h⁻¹ y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 500m³/m³. En el caso 2, las condiciones de operación fueron a 330°C, 0,7h⁻¹ y 750m³/m³.

Tabla 5. Resultados de validación de los modelos.

		Caso 1				Caso 2		
		Carga	Experi- mental	Calculado	Repeti- bilidad*	Experi- mental	Calculado	Repeti- bilidad*
Azufre	mg/kg	4480	173	164	Dentro	79	85	Dentro
Nitrógeno	mg/kg	50	11	13	Dentro	8	11	Dentro
Aromáticos	%m	21,55	14	13	Dentro	14	14	Dentro

* La repetibilidad esta especificada en las normas ASTM que fueron utilizadas para medir las propiedades.

Los modelos predijeron adecuadamente el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos, dentro de los rangos de repetibilidad de las norma para medición empleadas.

Conclusiones

Los modelos cinéticos desarrollados para las reacciones de HDS, HDN y HDA que ocurren durante el hidrotreamiento de diésel representan adecuadamente los resultados experimentales de la planta piloto.

La predicción de los modelos para la concentración de azufre, nitrógeno y aromáticos están dentro de los rangos de repetibilidad de las normas analíticas utilizadas para caracterizar estas propiedades en el producto hidrotreadado.

El modelo permite representar la cinética de un amplio rango de cargas que ingresan a hidrotreamiento, esto hace que el modelo sea funcional a nivel industrial.

Referencias

[1] Stanislaus A, Marafi M. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today*.

2010;153:1-68.

[2] Cotta M, Wolf-Maciel R, Maciel F. A cape HDT industrial reactor for middles destillates. *Comput. and Chem. Eng.* 2000;24:1731-5.

[3] Vanrysselberghe V, Froment G. Kinetic Modeling of hydrodesulfurization of oil fractions: light cycle oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;37:4231-40.

[4] Ghosh *et al.* Detailed kinetic model for the hydro-desulfurization of FCC Naphtha. *Ener. & Fuels.* 2009;23(12):5743-59.

[5] Dauzacker E, Silva D, Pinto J, Monteiro J. Methodology used to estimate the hydrogenation of aromatics in diesel oil. Rio de Janeiro: Petrobras; 2002. Bulletin No. 45 (3/4)

[6] Mederos F, Ancheyta J. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations. *Appl. Catal. A-Gen.* 2007;332:8-21

[7] Rodríguez M, Ancheyta J. Modeling of hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater. *Ener. & Fuels.* 2004;18(3):789-94.

[8] Ganguly, Sudip K. Kinetics of hydrodesulphurization of diesel: mass

- transfer aspects proceedings. International J. of Civil and Environ. 2009;2:258-62.
- [9] Mapiour M, Dalai A. Effects of the operating variables on hydrotreating of heavy gas oil: Experimental, modeling, and kinetic studies. Fuel. 2010;89:2536-43.
- [10] Steiner P, Blekkan E. Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur compounds. Fuel Process Technol. 2002;79:1-12.
- [11] Ecopetrol. Instituto Colombiano del Petroleo. Operaciones planta piloto. Manual de operación planta piloto U740. Piedecuesta, Colombia; 2010.
- [12] ASTM. D4052-96 Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter. ASTM, USA; 2002.
- [13] ASTM. D5453-00 Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by Ultraviolet fluorescence. ASTM, USA; 2000.
- [14] ASTM. D4629-09 Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/Inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection. ASTM, USA; 2009.
- [15] UOP. 269-90 Nitrogen bases in hydrocarbons by potentiometric titration. UOP, USA; 1990.
- [16] ASTM. D4737-04 Standard test method for calculated cetane index by four variable equation. ASTM, USA; 2005.
- [17] SMS. Aromatic types in kerosene, gas oils, flashed distillates, lubricating oil, hydrocracked products and residual oil fractions. SMS 2783.
- [18] ASTM. D2887-08 Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. ASTM, USA; 2009.
- [19] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. App. Catal. B-Environmental. 2003;41:207-38.
- [20] Vrinat M. The kinetics of the hydrodesulfurization process A- review. App. Catal. 1983;6(2):137-58.
- [21] Liu Q, Zhang Q. Effects of nitrogen and aromatics on hydrodesulfurization of light cycle oil Predicted by a system dynamics model. Ener. & Fuels. 2008;22:860-6.
- [22] Ronchin L, Toniolo L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor. Catal. Today. 1999;48:255-4.
- [23] LePage. Applied heterogeneous catalysis. Francia: Technip; 1987.