

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN Y EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS DIBENZOTIOFENICOS DEL DIESEL**TEMPERATURE EFFECT ON OXIDATION-EXTRACTION PROCESS OF DIBENZOTHIOPHENIC COMPOUNDS FROM DIESEL FUEL**

H. Gómez-Bernal y L. Cedeño-Caero*

UNICAT, Dpto. de Ingeniería Química, Fac. de Química, UNAM. 04510 México D.F.

Recibido 2 de Febrero 2006; Aceptado 18 de Abril 2006

Resumen

Se estudió el efecto de la temperatura en la desulfuración de compuestos dibenzotiofénicos presentes en el diesel, mediante el proceso de oxidación y extracción. El estudio se llevó a cabo utilizando una mezcla modelo preparada con dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno disueltos en hexadecano, con H₂O₂ como agente oxidante, V₂O₅/Al₂O₃ como catalizador y acetonitrilo ó butirolactona como disolventes de extracción. Se observó que la temperatura tiene importantes efectos en el proceso, los cuales son independientes del disolvente utilizado. A altas temperaturas, éste se puede representar como un esquema consecutivo en el que la oxidación ocurre principalmente en la fase disolvente. A bajas temperaturas, se observa un esquema en serie paralelo. Estas diferencias con la temperatura se atribuyen a la cantidad de H₂O₂ en el sistema, la cual cambia debido a su descomposición térmica.

Palabras clave: extracción, oxidación, ODS, efecto de la temperatura, efecto del disolvente, DBT, organoazufrados refractarios.

Abstract

Temperature effect on the oxidation-extraction process for the desulfurization of dibenzothiophenic compounds in diesel fuels was studied. This study was performed using a model diesel prepared with dibenzothiophene, 4-methyl dibenzothiophene and 4,6-dimethyl dibenzothiophene in hexadecane, H₂O₂ as oxidant agent, V₂O₅/Al₂O₃ as catalyst and acetonitrile or butyrolactone as extraction solvents. It was observed that temperature has important effects on the process, which are independent from the solvent used. At high temperatures, the process can be well represented by a consecutive scheme, with the oxidation reaction taking place mostly in the solvent phase. At low temperatures, a parallel-consecutive scheme is observed. These differences with temperature can be ascribed to the amount of H₂O₂ in the system, which changes due to its thermal decomposition.

Keywords: extraction, oxidation, ODS, temperature effect, solvent effect, DBT, refractory sulfur compounds.

1. Introducción

Las regulaciones sobre la calidad de los combustibles fósiles son cada vez más rigurosas debido al alto consumo de éstos, el cual se ha incrementado en las últimas dos décadas (Song C., 2003). Entre las metas principales de estas nuevas normas, está la reducción del contenido de azufre y aromáticos. Los compuestos de azufre son particularmente indeseables en los combustibles, ya que además de ser responsables de corrosión en los equipos de refinación y en convertidores catalíticos,

generan SO_x durante su combustión y son los precursores de la formación de la lluvia ácida, el ozono y el smog.

La comunidad Europea reducirá los límites de azufre en diesel a menos de 50 ppm y 15 ppm en los Estados Unidos en el 2006 (Babich y *col.*, 2003) En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-SEMARNAT-2003 y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. Este interés mundial en combustibles ultra limpios también se debe a la necesidad de nuevas tecnologías con

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

control de emisiones para motores de combustión interna, especialmente para diesel, y a su aplicación en nuevos vehículos con celdas de combustible que requerirían combustibles literalmente sin azufre (Song y *col.*, 2003).

Como consecuencia de estas especificaciones, el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de hidrodesulfuración (HDS), por ejemplo: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante el uso de internos de nueva tecnología, etc. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados. Adicionalmente, la incertidumbre de las especificaciones del producto final en variables como el contenido de aromáticos, número de cetano, etc., enfatizarán la necesidad de disponer de soluciones flexibles, que brinden opciones de inversión para cumplir con las especificaciones futuras de los combustibles con una inversión mínima.

Durante los últimos años han surgido diversas alternativas para la desulfuración de combustibles, ya que como se mencionó, el hidrotratamiento convencional no representa una alternativa económica para cumplir con las futuras especificaciones (Babich y *col.*, 2003). Entre éstas destaca el proceso de oxidación y extracción (O/E). Este proceso se considera una alternativa para la desulfuración profunda si se realiza posteriormente al hidrotratamiento, debido a que los compuestos refractarios en HDS son altamente reactivos en O/E (Otsuki y *col.*, 2000).

Existen reportadas varias tecnologías de desulfuración oxidativa (ODS) o de O/E, de entre ellas, Funakoshi y Aida (1998) reportan un método para recuperar compuestos orgánicos de azufre de combustibles líquidos usando agentes oxidantes, seguidos por destilación,

extracción o adsorción, donde el azufre orgánico es recuperado como sulfonas o sulfóxidos (Aida y *col.*, 2000).

El fundamento de este proceso es la oxidación de los compuestos organoazufrados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas, las cuales al ser más polares, pueden separarse de forma sencilla mediante extracción con un disolvente polar. Tanto la oxidación de los compuestos de azufre, como la extracción de las sulfonas se llevan a cabo a condiciones suaves: temperaturas menores a 100°C y presión atmosférica, lo que aunado a la ausencia de hidrógeno en el sistema, representa una gran ventaja comparado con el proceso de HDS.

Zannikos y *col.* (1995) reportan una desulfuración hasta de 90% de gas oil mediante un esquema de O/E, usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y ácido acético como catalizador. El análisis del combustible desulfurado por este método no reporta alteraciones en las propiedades del combustible. Diversos agentes oxidantes y catalizadores han sido utilizados, Murata y *col.* (2004) reportan el uso de oxígeno molecular en la oxidación de compuestos organoazufrados en combustibles catalizados con acetato de cobalto en n-octanal. Otros sistemas oxidante-catalizador homogéneos reportados son: H₂O₂-polyoxometalatos, H₂O₂-ácido fórmico y ácido acético (Te y *col.*, 2001, Otsuki y *col.*, 2000, Shiraishi y *col.*, 2004).

Con el objeto de hacer más rentable el proceso de ODS, se han realizado estudios para la oxidación de moléculas modelo de azufre, utilizando catalizadores sólidos a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno (Hulea y *col.*, 2001; Moreau y *col.*, 1997), no obstante, los resultados obtenidos muestran que este tipo de catalizadores presenta problemas en cuanto a restricciones en el tamaño de las moléculas a oxidar y la inhibición de los sitios activos por la presencia de agua. En esta línea, se han evaluado nuevos materiales que pueden ser empleados como catalizadores hidrófobos

para el proceso en cuestión (Palomeque y col., 2002; Bhaumik y col., 2000; Cedeño y col., 2004 y 2005). Estos sólidos han mostrado un mejor desempeño en reacciones de oxidación en fase líquida y en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

En un estudio previo se analizó el efecto del disolvente en la oxidación de un diesel modelo a 60°C, usando un catalizador soportado de pentóxido de vanadio y peróxido de hidrógeno como oxidante (Gomez y col., 2005). Los resultados mostraron que la oxidación y extracción de los compuestos organoazufrados depende de la naturaleza del disolvente usado, obteniéndose la mayor remoción de azufre en presencia de acetonitrilo ó butirolactona. Se concluyó que el sistema de O/E puede ser representado por un esquema consecutivo donde los “productos” intermedios son los compuestos tiofénicos extraídos a la fase disolvente. De acuerdo con los resultados anteriores, el propósito de este trabajo es analizar el efecto de la temperatura en el esquema O/E de los compuestos organoazufrados en presencia de un catalizador de V_2O_5/Al_2O_3 , con acetonitrilo o butirolactona como disolventes de extracción.

2. Experimental

2.1 Mezcla modelo.

Todas las sustancias utilizadas fueron productos comerciales (Aldrich) sin purificación posterior. El diesel modelo se preparó con compuestos dibenzotiofénicos en hexadecano, con la siguiente composición: 220 ppm de S de dibenzotiofeno (DBT), 201 ppm de S de 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 190 ppm de S de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

2.2 Catalizador y agente oxidante.

Se preparó un catalizador de V_2O_5/Al_2O_3 por dispersión térmica a 500°C durante 5 h en atmósfera de aire (Weckhuysen y col., 2003). El catalizador se obtuvo de la mezcla de alúmina (Catapal B) y pentóxido de vanadio (99.6%, Aldrich) mediante molienda de 83 y 17 % en peso, respectivamente. Las propiedades texturales de este catalizador son: área BET de 147m²/g, un diámetro promedio de poro de 110 Å y un volumen de poros de 0.41cm³/g.

Se usó peróxido de hidrógeno (H₂O₂ 30 % en peso, Sigma/Aldrich) como agente oxidante, con una relación inicial oxígeno/azufre de 8. El oxidante fue agregado al sistema mediante adiciones sucesivas para reducir la descomposición térmica, de acuerdo con resultados previos (Cedeño y col., 2005).

2.3 Pruebas de actividad catalítica

Se usó un reactor intermitente provisto de: un agitador (el cual provee un área de contacto grande), una chaqueta conteniendo agua recirculada a temperatura constante, un termopar, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante. En el reactor se introdujo el diesel modelo, H₂O₂, el catalizador y acetonitrilo o γ -butirolactona (con relación volumen de diesel/disolvente = 1.0). Las pruebas de actividad se efectuaron a temperatura constante (30, 45, 50, 60 y 70°C) y presión atmosférica, durante 1h.

El avance de la reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de todos los componentes en un cromatógrafo HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. A las condiciones de operación usadas, los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención y avalados por el análisis de espectrometría de masas realizado en un HP GCD system Plus G1800B. La cantidad de

peróxido de hidrógeno presente en el sistema reactivo fue evaluada por yodometría (Orozco F., 1985).

3. Resultados y discusión

Se estudió el proceso O/E a diferentes temperaturas constantes (30 – 70°C), en presencia de dos disolventes de extracción estudiados previamente (Gomez y *col.*, 2005): acetonitrilo (MeCN) y butirolactona (BuL). En las condiciones de estudio, la temperatura de reacción del sistema está limitada por la temperatura de congelación del hexadecano (16°C) y la temperatura de ebullición del acetonitrilo (80°C), que son respectivamente, el disolvente de la mezcla modelo de diesel y el disolvente de extracción.

El sistema es muy complejo debido a la presencia de dos fases líquidas (diesel y el disolvente de extracción) y del catalizador sólido, por lo que es necesario analizar ambas fases líquidas. Los productos de la reacción (sulfonas) se encuentran predominantemente en la fase disolvente, mientras que los compuestos dibenzotiofénicos (DBT's) en ambas fases; en la fase diesel los que no son removidos y en la fase disolvente los DBT's que han sido extraídos y quedan sin reaccionar. Para lo cual se define la remoción total, extracción y producción a sulfonas, respectivamente como: la cantidad de DBT's que son eliminados de la fase diesel, la cantidad de DBT's en la fase disolvente sin reaccionar y la cantidad de sulfonas obtenidas (DBTDO's) en la fase disolvente, cada una de ellas con respecto a la cantidad inicial de DBT's.

La Fig. 1 muestra los perfiles de los compuestos dibenzotiofénicos (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) en ambas fases, y de sus respectivas sulfonas (DBTDO's) en la fase disolvente, durante el proceso O/E a 30°C en presencia de MeCN. De la cual se observa que la cantidad de los DBT's extraídos a la fase disolvente es muy baja, mientras que las velocidades iniciales de reacción son altas. La Fig. 1.a muestra que

el DBT es el compuesto más reactivo de los DBT's, así como el más soluble en la fase polar, ya que se observa que la cantidad de éste extraída al disolvente es la más alta, esto se puede atribuir a que el tamaño de la molécula es más pequeño que el de los alquil-DBT's, lo que de acuerdo a Otsuki y *col.* (2000) aumenta el momento dipolar de la molécula. Las figs.1.b y 1.c muestran que el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT presentan menor reactividad. En los 3 casos, los perfiles de extracción presentan un máximo en los primeros minutos de la reacción. Esto indica que los DBT's extraídos reaccionan con mayor facilidad en la fase disolvente, y esto puede ser debido a que el agente oxidante se encuentra preferentemente en ésta, debido a su alta polaridad.

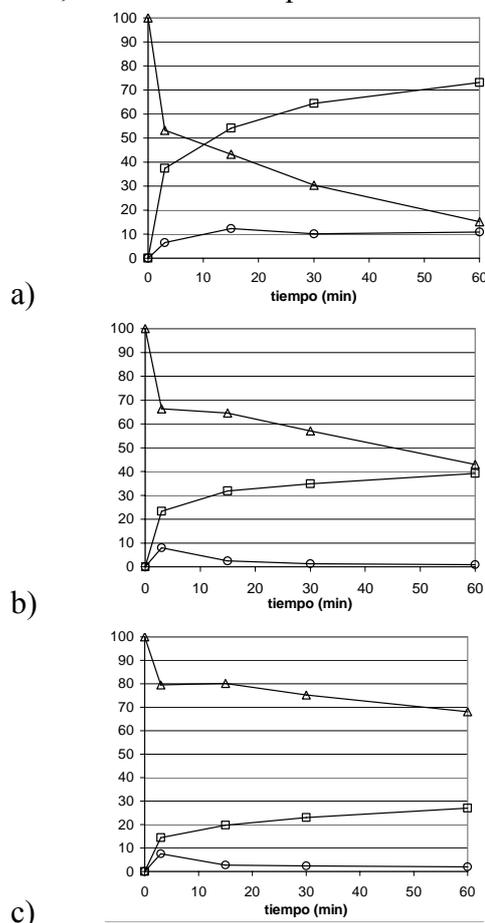


Fig. 1. Perfiles de los DBT's y DBTDO's en presencia de MeCN a 30°C y V_2O_5/Al_2O_3 . Para (a) DBT, (b) 4-MDBT y (c) 4,6-DMDBT. (Δ) DBT's en la fase diesel, (\circ) extracción y (\square) producción de sulfonas, en porcentaje.

Los resultados obtenidos a 45° y 50°C muestran comportamientos muy similares al anterior, por lo que se omiten sus gráficas.

La Fig. 2 muestra los resultados a 60°C con MeCN, donde se puede ver que la reactividad aumenta apreciablemente con respecto a los resultados a 30°C (Fig. 1) y se observa un aumento en el punto máximo de extracción. El incremento en la temperatura no favorece el proceso físico de extracción de los DBT's, con estos disolventes (Gomez y col., 2005), por lo que este resultado no puede ser atribuido al proceso de extracción.

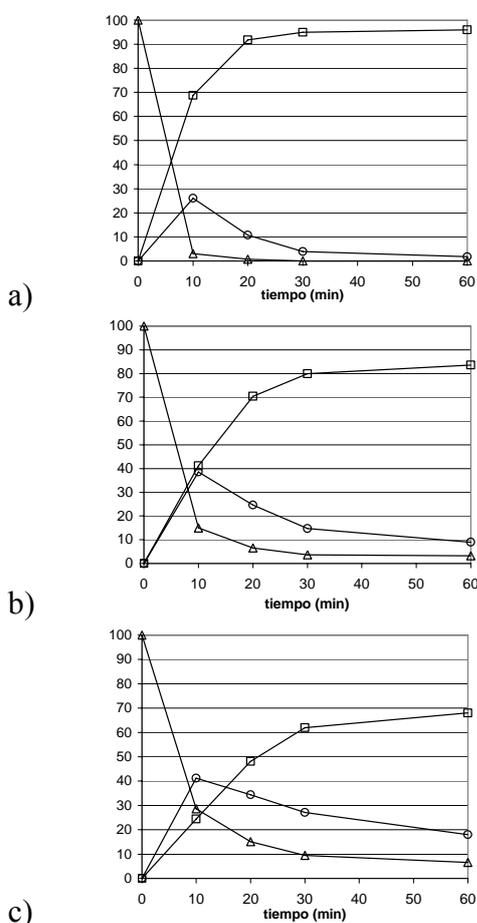
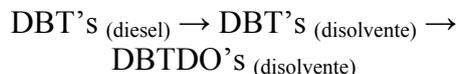


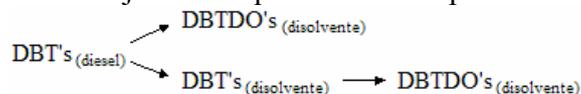
Fig. 2. Perfiles de los DBT's y DBTDO's en presencia de MeCN a 60°C y V₂O₅/Al₂O₃. Para (a) DBT, (b) 4-MDBT y (c) 4,6-DMDBT. (Δ) DBT's en la fase diesel, (○) extracción y (□) producción de sulfonas, en porcentaje.

Al comparar las Figs. 1 y 2 se observa, cualitativamente, que el sistema reactivo puede ser representado por esquemas

diferentes (Levenspiel O., 1979). A 60°C, la gran disminución de los DBT's en la fase disolvente, así como los perfiles de producción de sulfonas muestran que el sistema puede ser representado por un proceso consecutivo:



Mientras que a 30°C, las altas velocidades iniciales de reacción, así como los bajos perfiles de extracción indican que la reacción ocurre no sólo en el disolvente, sino posiblemente también en la interfase. Por lo que a temperaturas bajas, el sistema se asemeja a un esquema en serie-paralelo:



En este tipo de reacciones en fase líquida, el disolvente juega un papel muy importante sobre la velocidad de reacción (Masel R., 2001). Para mostrar si existe un efecto de éste, se llevó a cabo el proceso de O/E con Butirolactona (BuL) como disolvente de extracción, los resultados a 60°C se presentan en la Fig. 3. A esta temperatura el proceso sigue un claro esquema consecutivo, debido a que la reactividad se ve disminuida con este disolvente (Gomez y col., 2005). Los DBT's son más solubles en BuL, y se observa que en este caso la contribución de la extracción física en la remoción de DBT's es mayor que con MeCN, ya que alrededor del 15% de DBT (el compuesto más reactivo) permanece en la fase disolvente al término de la reacción, mientras que con MeCN es prácticamente cero. De acuerdo a resultados anteriores (Gomez y col., 2005) con MeCN y BuL se obtienen altas remociones de DBT's, de 90 a 100% dependiendo del organoazufrado, pero la producción a sulfonas es diferente, favoreciéndose la oxidación en presencia de MeCN.

A baja temperatura en presencia de BuL (resultados no mostrados) el proceso sigue un esquema en serie-paralelo igual que con MeCN, sólo que la cantidad de los DBT's extraídos es mayor y la producción de sulfonas es menor. Por lo tanto, no hay

diferencia en el esquema del proceso con el disolvente usado, sólo en la reactividad y eficiencia de extracción.

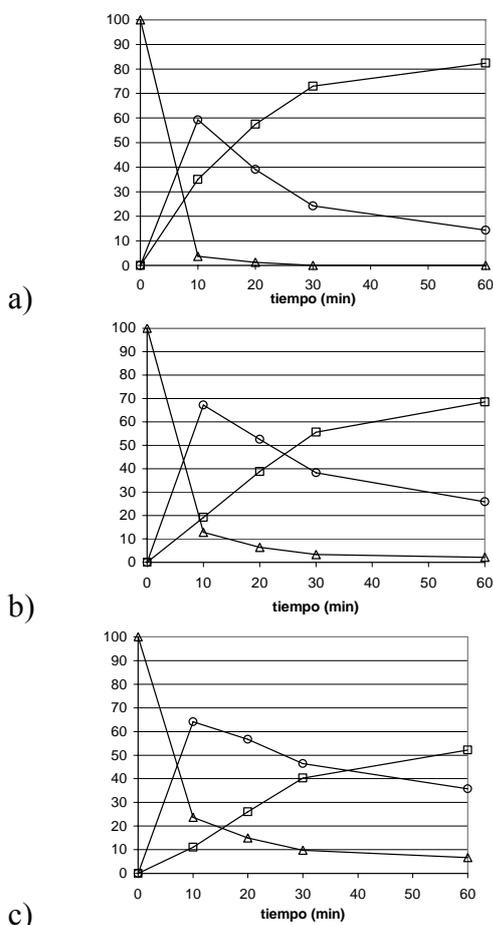


Fig. 3. Perfiles de los DBT's y DBTDO's en presencia de BuL a 60°C y V_2O_5/Al_2O_3 . Para (a) DBT, (b) 4-MDBT y (c) 4,6-DMDBT. (Δ) DBT's en la fase diesel, (○) extracción y (□) producción de sulfonas, en porcentaje.

Dado que las diferencias en los esquemas del proceso con la temperatura no son debidas a la extracción física ni al disolvente usado, éstas pueden ser atribuidas a la cantidad de peróxido de hidrógeno en el sistema y por lo tanto, a la cantidad de especies oxidantes reactivas generadas por el catalizador (Arends y col., 2001). Por lo que la cantidad de H_2O_2 fue evaluada por yodometría, tomando pequeñas alícuotas durante la reacción. Los resultados (Fig. 4) muestran que a baja temperatura (30-50°C) la descomposición

del oxidante es muy lenta. La relación estequiométrica de H_2O_2 para oxidar los DBT's es de 2 (O/S) y a temperaturas de 60°C o mayores, el H_2O_2 en el sistema se consume totalmente en aproximadamente 3 min. Por esta razón, la reacción a estas temperaturas se limita por la ausencia de oxidante y se favorece la extracción sobre la oxidación, de tal forma que a la siguiente adición hay una alta cantidad extraída que más fácilmente puede ser oxidada (Becerra y col., 2005). Por lo que el esquema serie paralelo se favorece a baja temperatura, mientras que a mayor temperatura, el proceso puede ser representado por un esquema consecutivo. Además se observó que, con este sistema catalítico no es conveniente aumentar la temperatura a más de 60°C ya que el oxidante se consume muy rápidamente debido a la descomposición térmica y el rendimiento a sulfonas disminuye, de acuerdo con Gomez y col., (2005).

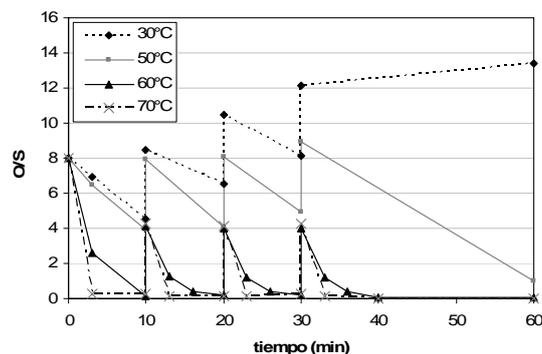


Fig. 4. Relación oxígeno/azufre en el sistema reactivo en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas, en presencia de MeCN y V_2O_5/Al_2O_3 , con adiciones sucesivas de H_2O_2 a 10, 20 y 30 min.

Por otro lado, la concentración de sulfonas a diferentes temperaturas se ajustó adecuadamente a una cinética de primer orden, de acuerdo con otros estudios (Wang y col., 2003; Ishihara y col., 2005; Hulea y col., 2001; Moreau y col., 1997). A partir de este modelo cinético, se obtuvieron los parámetros de Arrhenius de la oxidación de DBT's para los dos disolventes de

extracción, las energías de activación en presencia de MeCN fueron del orden de 10 kcal/mol. Pero con BuL, los valores de las energías de activación son más pequeños, del orden de 3 kcal/mol. Estos resultados indican que en presencia de este disolvente los procesos de transferencia de masa son considerablemente más importantes, mientras que con MeCN, los valores de las energías de activación muestran que el sistema no está controlado por procesos de transferencia, sino que los procesos cinéticos toman mayor importancia. Esto se explica por la posible formación de especies altamente oxidantes con MeCN (Wiberg, 1953; Payne y col., 1961) que aumentan la reactividad del sistema. Otro aspecto que influye en la reactividad es la capacidad que tiene el disolvente de solvatar a los reactivos. En resultados anteriores se observó que los compuestos tiofénicos se encuentran muy solvatados en BuL (Gomez y col., 2005), lo que termodinámicamente hace a los reactivos menos disponibles para reaccionar ya que dificulta las colisiones intermoleculares (Marcus Y., 1998).

Conclusiones

El proceso de oxidación y extracción (O/E) de los compuestos dibenzotiofénicos se realizó en presencia de acetonitrilo o butirólactona. En este proceso, la temperatura es un factor muy importante, ya que ocasiona un cambio en el esquema del proceso. A bajas temperaturas se observa un esquema en serie-paralelo debido a la presencia de un exceso del oxidante. A temperaturas altas (60°C o mayores) el esquema es consecutivo a consecuencia de la alta descomposición térmica del peróxido, provocando que la relación oxígeno/azufre en el sistema sea menor a la estequiométrica. Por otro lado, de estos resultados se puede afirmar que es necesario optimizar la cantidad de peróxido en el sistema, lo que probablemente se pueda lograr duplicando el número de adiciones durante la reacción.

Agradecimientos

H. Gómez agradece al CONACyT y a la DGEP-UNAM por las becas recibidas para la realización de este trabajo. También se agradece la ayuda experimental de J. Navarro y S. Becerra. Los autores agradecen a la DGAPA-UNAM (IN-100406) por el apoyo económico.

Referencias

- Aida, T., Yamamoto, D., Iwata, M. y Sakata, K. (2000). Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel. *Reviews on Heteroatom Chemistry* 22, 241- 256
- Arends, I. W. C. E. y Sheldon, R. A. (2001). Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Applied Catalysis A: General* 212, 175-187.
- Babich, I.V. y Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Becerra, J., Gomez, H., Navarro, J. y Cedeño, L. (2005). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzo-tiofénicos. *Revista de la Academia de Catálisis* 6, 66.
- Bhaumik, A. y Tatsumi, T. (2000). Organically modified titanium-rich Ti-MCM-41, efficient catalysts for epoxidation reactions. *Journal of Catalysis* 189, 31-39.
- Cedeño, C.L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta F. (2004). Desulfuración oxidativa de diesel sintético con un catalizador de vanadio. *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 1518-1525.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. (2005a). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with

- vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-568.
- Cedeño, L., Martínez, E., Gomez, M. y Pedraza, F. (2005b). Desulfuración de organoazufrados presentes en el diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 231-242.
- Funakoshi, I. y Aida T. (1998). European Patent 0565324A1. (1993), and US Patent 5,753,102.
- Gomez, B.H. y Cedeño, C.L. (2005). Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28. www.bepress.com/ijcre/vol3/A28.
- Hulea, V., Fajula, F. y Bousquet, J. (2001). Mild oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves. A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels. *Journal of Catalysis* 198, 179-186.
- Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., Qian, E.W. y Kabe, T. (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis* 279, 279-287.
- Levenspiel, O. (1979). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Ed Reverté, España.
- Marcus, Y. (1998). *The Properties of Solvents*. Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 4.
- Masel, R. I. (2001). *Chemical Kinetics and Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc
- Moreau, P., Hulea, V., Gomez S., Brunel, D. y Di Renzo, F. (1997). Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General* 155, 253-263.
- Murata, S., Murata, K., Kidena, K. y Nomura, M. (2004). A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy & Fuels* 18, 116-121.
- Orozco, F. (1985). *Análisis químico cuantitativo*. 16^a ed. Ed. Porrúa, México D.F.
- Otsuki S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T. y Kabe, T. (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels* 14, 1232-1239.
- Palomeque, J., Clacens, J.M. y Figueras, F. (2002). Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide catalyzed by solid bases. *Journal of Catalysis* 211, 103-108.
- Payne, G.B., Deming, P.H. y Williams, P.H. (1961). Reactions of Hydrogen Peroxide. VII. Alkali-Catalyzed Epoxidation and Oxidation Using a Nitrile as Co-reactant. *Journal of Organic Chemistry* 26, 659-663.
- Shiraishi, Y. y Hirai, T. (2004). Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Energy & Fuels* 18, 37-40.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 211-263.
- Song, C. y Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 207-238.
- Te, M., Fairbridge, C. y Ring, Z. (2001). Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/ H₂O₂ systems. *Applied Catalysis A: General* 219, 267-280.
- Wang, D., Qian, E.W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A. y Kabe, T. (2003). Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General* 253, 91-99.

- Weckhuysen, B.M. y Keller, D.E. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 78, 25-46.
- Wiberg, K.B. (1953). The mechanisms of hydrogen peroxide reactions. I. The conversion of benzonitrile to benzamide. *Journal of the American Chemical Society* 75, 3961-3964.
- Zannikos, F., Lois, E. y Stournas, S. (1995). Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Processing Technology* 42, 35-45.