

OXIDESULFURACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS PRESENTES EN DIESEL Y TURBOSINA, CON CATALIZADORES DE V₂O₅ SOPORTADOS**OXIDESULFURIZATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS PREVAILING IN DIESEL AND JET FUEL, WITH SUPPORTED V₂O₅ CATALYSTS**

J. F. Navarro-Amador, H. Gómez-Bernal y L. Cedeño-Caero*

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

Recibido 3 de Febrero 2006; Aceptado 5 de Mayo 2006

Resumen

Se realizó la oxidesulfuración de organoazufrados en mezclas modelo de diesel y turbosina, con catalizadores de óxido de vanadio soportado. Los catalizadores utilizados fueron V₂O₅/Al₂O₃ y V₂O₅/TiO₂ preparados por el método de dispersión térmica. Con base en los resultados de remoción total de compuestos organoazufrados y de producción de DBT sulfona, se seleccionó el mejor catalizador y el agente oxidante entre H₂O₂ y tertbutil hidroperóxido, obteniéndose la mayor actividad con V₂O₅/Al₂O₃ y H₂O₂. Con éstos se evaluó la reactividad de los organoazufrados presentes (BT, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) en los dos combustibles modelo. Obteniéndose que la oxidesulfuración de estos compuestos fue mayor en el diesel, debido a que con en este combustible se favorece la descomposición del oxidante.

Palabras clave: dibenzotiofeno, catalizadores de óxido de vanadio soportado, compuestos azufrados, diesel, ODS, turbosina.

Abstract

Oxidesulfurization (ODS) of diesel and jet fuel was performed in presence of supported vanadium oxide catalysts. Catalysts were obtained by thermal spreading, V₂O₅/Al₂O₃ and V₂O₅/TiO₂. According to the DBT activity in jet fuel, the catalyst and oxidant agent (H₂O₂ or tertbutyl hydroperoxide) was chosen. Results show that total removal of S-compounds and DBT sulfone yield is improved using H₂O₂ and V₂O₅/Al₂O₃ catalyst. Using this catalyst and oxidant, ODS reactivity of dibenzothiophenic compounds (BT, DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT) in both diesel and jet fuel was evaluated. Results show that ODS activity is higher in diesel than in jet fuel, and it was attributed to a higher oxidant decomposition.

Keywords: dibenzothiophene, diesel, ODS, jet fuel, sulfur compounds, supported vanadium oxide catalysts.

1. Introducción

La producción de combustibles de transporte como la gasolina, turbosina y el diesel a partir del petróleo, involucra el uso de una variedad de procesos catalíticos. Cerca de 80 millones de barriles de petróleo son procesados cada día en las refinerías alrededor del mundo para cumplir la demanda de combustibles de transporte (Kaufmann y col., 2000). Aunque la industria de refinación del petróleo está muy avanzada, los requerimientos de la composición de los combustibles tienen que adecuarse a las legislaciones ambientales y a los cambios en los diseños de los motores.

Actualmente se procesa petróleo más pesado, por lo que han surgido nuevas tecnologías para cumplir con las regulaciones ambientales referentes al contenido de S, ya que los procesos convencionales no han podido cumplir con los límites impuestos.

El azufre presente en los combustibles produce SO_x que contamina el aire. Para poder minimizar los efectos negativos a la salud y los efectos ambientales de las emisiones automotrices, el nivel de azufre en los combustibles se ha disminuido. Nuevos límites de azufre entre 30 a 50 ppm para los combustibles se han implementado en la Comunidad Europea y Estados Unidos

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

de América. De hecho, dentro de los próximos 5 años, cero emisiones de azufre serán requeridas a nivel mundial (Babich y Moulijn, 2003). Para alcanzar estas metas con la tecnología actual de hidrodesulfuración (HDS), se necesita una mayor temperatura, mayores presiones, reactores más eficientes y catalizadores más activos, lo que representa un incremento muy importante en el costo del proceso. Una alternativa es la desulfuración oxidativa (ODS), la cual, en condiciones menos severas, puede eliminar el azufre de los combustibles (Aida y col., 2000; Murata y col., 2004; Shiraishi y col., 2004; Wang y col., 2003). La ODS de un combustible, en presencia de un catalizador sólido y un disolvente de extracción, generalmente consiste en dos pasos consecutivos: la remoción o extracción de los compuestos organoazufrados al disolvente y la oxidación de estos compuestos a sus correspondientes sulfonas (Gómez y col., 2005).

Diversos han sido los estudios realizados sobre la ODS, principalmente sobre el oxidante usado (Otsuki y col., 2000, Te y col., 2001), el uso de catalizadores líquidos o sólidos (Kong y col., 2004; De Filippis y col., 2003), la influencia de otros compuestos presentes, como las olefinas y compuestos nitrogenados (Ishihara y col., 2005) y el efecto de los disolventes de extracción (Gómez y col., 2005). En este último caso, se analizó el efecto del disolvente en la ODS de un diesel sintético, y se encontró que el proceso se ve considerablemente afectado por la naturaleza de los diferentes disolventes, dado que la reacción se lleva a cabo preferentemente en esta fase polar. Entonces, la eficiencia del proceso depende de la partición del compuesto organoazufrado en ambas fases (diesel y disolvente de extracción). Por lo tanto, la ODS puede ser afectada por el tipo de corte petrolero a tratar, dado que sus propiedades fisicoquímicas son diferentes y éstas deben afectar el equilibrio de extracción líquido-líquido.

La composición de los compuestos dibenzotiofénicos (DBTs) puede ser similar en el diesel y en la turbosina, pero las propiedades físicas de estos combustibles están definidas por los componentes principales (C14-C20 y C9-C14 respectivamente), por lo que se prevé que la eficiencia del proceso de ODS puede ser diferente para cada combustible. Con el propósito de evaluar este efecto, en este trabajo se prepararon mezclas modelo de diesel y turbosina, y se evaluó la reactividad de los DBTs en ODS. La reactividad fue evaluada seleccionando el mejor catalizador de vanadio soportado en alúmina o titania, y el mejor oxidante entre H_2O_2 o *tert*butil hidroperóxido.

2. Parte experimental

2.1 Materiales.

Todos los reactivos utilizados fueron Sigma/Aldrich. Mezclas modelo de turbosina y diesel se prepararon con benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metil DBT (4-MDBT) y 4,6-DMDBT, disueltos en *n*-decano y en *n*-hexadecano, respectivamente. La concentración total de S fue de 917 ppm para ambos combustibles: 306 ppm de BT, 220 de DBT, 201 de 4-MDBT y 190 de 4,6-DMDBT. Como agentes oxidantes se utilizaron peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en solución acuosa 30% en peso o *tert*butil hidroperóxido (TBHP) en solución acuosa al 70 % en peso, y como disolvente de extracción se usó acetonitrilo. Las primeras pruebas se realizaron con una solución de DBT en decano, con 170 ppm de azufre.

2.2 Catalizadores.

Los catalizadores utilizados fueron V_2O_5/Al_2O_3 (17 % en peso de V_2O_5) y V_2O_5/TiO_2 (12% en peso), y se denominaron V/Al y V/Ti respectivamente. La cantidad de V_2O_5 utilizada fue la correspondiente a una monocapa teórica, 0.1 % en peso de V_2O_5 / m^2 de soporte (Haber y

col., 1995) con Al_2O_3 Catapal B ($\text{Sg}=175 \text{ m}^2/\text{g}$) o TiO_2 Hombitec K ($\text{Sg}=120 \text{ m}^2/\text{g}$). Los catalizadores fueron preparados por el método de dispersión térmica, el cual consiste en la molienda intensiva de la fase activa y el soporte, y su calcinación a 500°C durante 5 horas (Bulushev y col., 2000). Las áreas específicas de estos catalizadores fueron de $168 \text{ m}^2/\text{g}$ para V/Al y de $37 \text{ m}^2/\text{g}$ para V/Ti. Con una buena distribución del V sobre la superficie de los soportes, sin segregación o aglomeración de fases, de acuerdo a los resultados obtenidos por microanálisis por SEM-EDX. Los resultados de DRX muestran que estas especies superficiales de V corresponden a V_2O_5 cristalino ($2\theta= 20, 26, 31, 15^\circ$) en ambos catalizadores.

2.3 Pruebas de actividad.

El presente estudio se dividió en dos partes. En la primera, se seleccionó el catalizador y agente oxidante, utilizando la turbosina modelo con solamente DBT. Debido a que éste es el componente que presenta la mayor reactividad en ODS (Cedeño y col., 2005; Wang y col., 2003; Ishihara y col., 2005; Te y col., 2001) y por lo tanto, es representativo del sistema reactivo. Posteriormente, con la mejor combinación de catalizador y oxidante, se realizó la ODS de los organoazufrados (BT, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) en los dos combustibles.

La oxidación se llevó a cabo en un reactor intermitente de vidrio a 60°C , equipado con un agitador magnético, un termómetro y un condensador. En una prueba típica el catalizador sólido (100 mg) se agregó al reactor, donde se tiene al combustible (30 mL), el disolvente de extracción (con una relación combustible / acetonitrilo = 1) y el agente oxidante (H_2O_2 o TBHP), con una relación inicial de O/S = 4 (mol de oxidante por mol de DBTs), manteniendo una agitación constante (~ 500 rpm) para garantizar un contacto íntimo entre las fases. Durante la reacción se tomaron muestras de la fase combustible y

disolvente a diferentes tiempos, y fueron analizados cualitativamente con un GC-MS (HP G1800B) y GC-PFPD (Varian CP-3800), para identificar los productos de reacción. Estos fueron evaluados cuantitativamente, de acuerdo con sus tiempos de retención, en un GC-FID con una columna capilar PONA (Methyl silicone Gum, $50 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$ film thickness) usando un cromatógrafo HP5890 Series II. La cantidad de agente oxidante se evaluó por yodometría, en el caso del peróxido de hidrógeno, y por permanganometría y cromatografía de gases para el TBHP.

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto del catalizador y del agente oxidante

Las primeras pruebas se llevaron a cabo con la mezcla modelo de turbosina, acetonitrilo, los dos catalizadores y los dos oxidantes. En las pruebas con H_2O_2 , no se adicionó la cantidad total al inicio, sino que se hicieron adiciones sucesivas para disminuir el efecto de la descomposición térmica (Cedeño y col., 2005).

La remoción total, se definió como la fracción de compuestos organoazufrados (dibenzotiofenos, DBTs) removidos del combustible, la extracción como la fracción de DBTs extraídos a la fase acetonitrilo (que no reaccionaron), y la producción de sulfonas indica la fracción de productos de oxidación obtenidos durante la reacción, cada uno de ellos con respecto a la cantidad inicial del compuesto organoazufrado. En la Fig. 1 se muestran los resultados de remoción, extracción y producción de sulfonas obtenidos con el catalizador V/Al ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$) y H_2O_2 .

En esta figura se aprecia que la remoción de compuestos organoazufrados ocurre dentro de los primeros minutos de la reacción, hasta llegar a una remoción del 99%, lo que representa menos de 2 ppm de S en la turbosina. La remoción obtenida en los primeros minutos es debida principalmente a la extracción de DBT, el

cual posteriormente reacciona para formar la sulfona correspondiente, obteniéndose un máximo en el perfil de extracción. A tiempos mayores, permanece una pequeña cantidad de DBT extraído (<10%) en la fase disolvente, sin reaccionar.

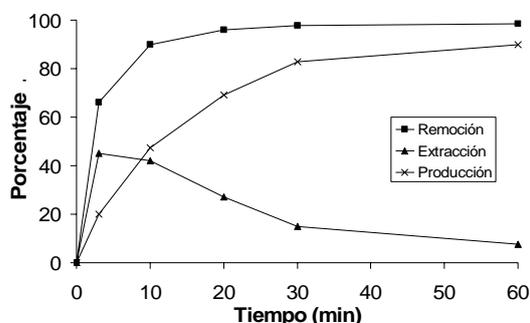


Fig. 1. Remoción total, extracción y producción de DBT sulfona de turbosina a 60°C, con H₂O₂ y V₂O₅/Al₂O₃ (V/Al).

De manera general, estos son los perfiles típicos de los diferentes compuestos organoazufrados, durante el proceso de ODS (Gomez y col., 2005; Cedeño y col., 2005), y sus diferencias dependen de la actividad del catalizador.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de remoción total y producción de DBT sulfona a 60 min., obtenidos con V/Ti o V/Al como catalizador y con ambos oxidantes. De la cual se puede observar que se obtienen mejores resultados con el peróxido de hidrógeno, para ambos catalizadores. Con H₂O₂ se obtienen remociones mayores al 96 %, en cambio con TBHP sólo 71.0% y 54.3% para V/Ti y V/Al, respectivamente.

Al analizar la producción de sulfonas se observa que con el catalizador V/Al y H₂O₂ se oxida el 90 % de lo que se remueve de la fase combustible, a diferencia del catalizador V/Ti, el cual presenta una oxidación considerablemente menor. En contraste, con el TBHP como oxidante, la actividad de los catalizadores en ODS se invierte, ya que con V/Al se tiene la menor producción de sulfonas, 11% a diferencia del 26 % obtenido con V/Ti.

Analizando los perfiles de descomposición del agente oxidante durante

la reacción (Fig. 2), se pudo atribuir la diferencia de actividades en ODS a la cantidad de agente oxidante que cada catalizador es capaz de descomponer. Como se mencionó anteriormente, H₂O₂ se adicionó sucesivamente (a 10, 20 y 30 min.) para disminuir la pérdida por descomposición térmica, y esto no fue necesario para el TBHP ya que éste presentó una descomposición mínima durante las pruebas.

Tabla 1. Resultados de remoción total y producción de DBT sulfona en turbosina, con los diferentes catalizadores y agentes oxidantes.

	H ₂ O ₂		TBHP	
	Remoción (%)	Sulfonas (%)	Remoción (%)	Sulfonas (%)
V/Al	99.9	89.9	54.3	11.4
V/Ti	96.9	64.0	71.0	26.2

Las pruebas realizadas con TBHP como agente oxidante, demuestran que éste es estable a esta temperatura, por lo que su descomposición es mínima, y en consecuencia, la oxidesulfuración no se ve favorecida. Con este oxidante, la actividad en ODS (Tabla1) es mayor con el catalizador V/Ti con respecto a V/Al, de acuerdo con el grado de descomposición del TBHP (Fig. 2).

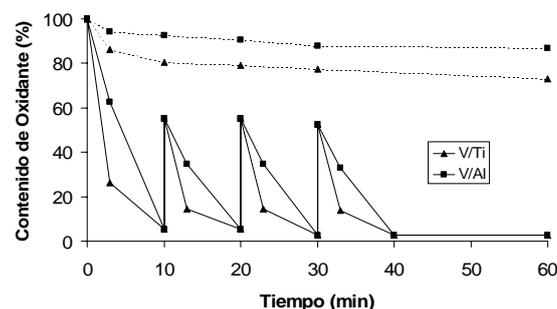


Fig. 2. Descomposición de los dos agentes oxidantes durante la reacción de ODS en presencia de los diferentes catalizadores a 60 °C. (- - - TBHP, — H₂O₂).

Cuando se usa H₂O₂ como oxidante, la descomposición es mayor para ambos catalizadores y la actividad es también

considerablemente más alta. Pero, con el catalizador V/Ti se tiene una mayor descomposición del oxidante, y la producción de sulfonas es menor con respecto a V/Al. En este caso, la actividad no puede correlacionarse con la descomposición del oxidante. Esta discrepancia puede ser atribuida al agua, producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno, la cual afecta en mayor medida al catalizador V/Ti, debido a su alto carácter hidrofílico en comparación con V/Al, favoreciendo la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie del catalizador, lo que impide que se lleve a cabo la reacción de ODS (Cedeño y *col.*, 2005; Hulea y *col.*, 2001; Corma y *col.*, 1996; Arends y *col.*, 2001). Por lo que la mayor producción de DBT sulfona con V/Ti, cuando se usa TBHP (Tabla 1), es debida a la ausencia de H₂O como producto de la descomposición de H₂O₂.

3.2 Comparación entre diesel y turbosina

Una vez seleccionada la mejor combinación de catalizador y agente oxidante, se procedió a evaluar la reactividad de los componentes organoazufrados en las mezclas modelo de diesel y turbosina. Los resultados de remoción y producción de sulfonas obtenidos en 60 min. con V/Al y H₂O₂ se muestran en la Tabla 2.

Con ambos combustibles se obtiene alta remoción del DBT y el 4-MDBT. Pero con diesel, todo lo que se extrae se

convierte en sulfona. A diferencia de los demás resultados donde hay diferencias apreciables entre la cantidad total removida del combustible y la cantidad de sulfona producida, por ejemplo, para BT sólo el 38.9% de sulfonas se obtiene de un total de 88.9% removido del diesel.

Para el compuesto más refractario en HDS, el 4,6-DMDBT, podemos observar que en el diesel se obtiene 93.5 % de remoción, y solamente un 73 % es producción de sulfona. En la turbosina, sólo es posible remover el 76 % de este compuesto, y la producción de sulfona es menor en casi un 30 %. Por lo que, en general, la remoción total y producción de sulfonas es considerablemente mayor en el diesel.

Adicionalmente se analizó la descomposición del oxidante durante las pruebas de actividad con los dos combustibles. De estos resultados, se correlacionaron las concentraciones de oxidante en función del tiempo de reacción para una cinética de primer orden y los valores de las constantes de velocidad de reacción fueron de 0.2165 min⁻¹ para la turbosina, y 0.3209 min⁻¹ para el diesel. Por lo que la descomposición es mayor en el diesel y se tiene una mayor cantidad de oxígeno reactivo disponible para llevar a cabo la ODS. Por ello, la cantidad de compuestos organoazufrados extraídos de la fase combustible que se oxidan, es mayor en el sistema donde el combustible es el diesel.

Tabla 2. Comparación de la remoción total de compuestos azufrados y producción de sulfonas a los 60 minutos de reacción, utilizando V/Al y H₂O₂ a 60 °C

	Turbosina		Diesel	
	Remoción total (%)	Producción de sulfona (%)	Remoción total (%)	Producción de sulfona (%)
BT	80.3	47.6	88.9	38.9
DBT	99.9	89.9	99.9	99.0
4-MDBT	90.7	78.1	97.0	97.0
4,6-DMDBT	76.0	45.6	93.5	73.0

3.3. *Discusión general*

Se llevó a cabo la ODS de dos mezclas modelo representativas de diesel y turbosina, para lo cual se hizo un análisis previo con catalizadores de V_2O_5 soportado en alúmina o titania, y con H_2O_2 o TBHP como agente oxidante, con el objeto de seleccionar el mejor sistema reactivo. Se observó que los mejores resultados de ODS de DBT se obtuvieron con H_2O_2 y el catalizador de vanadio soportado en alúmina, por lo que se utilizó este sistema para la comparación de los dos combustibles.

La selección del agente oxidante y el catalizador son aspectos determinantes en el proceso de extracción y oxidación, ya que son los encargados de formar las especies oxidantes que reaccionarán con los compuestos organoazufrados en la fase disolvente, una vez que éstos han sido extraídos del combustible. De acuerdo con Struckul (1992), los peróxidos pueden ser “activados” por óxidos de metales de transición, para formar estas especies oxidantes. Arends y *col.* (2001), reportan la formación de especies del tipo oxometálico ó peroxometálico cuando se utiliza vanadio como catalizador, siendo la ruta peroxometálica la más común en oxidaciones de heteroátomos. Este tipo de complejos oxidantes no involucran un cambio en el estado de oxidación del metal o catalizador, sino consisten en la coordinación del metal con el peróxido para disminuir la densidad electrónica del enlace O–O haciéndolos más susceptibles al ataque nucleofílico de los compuestos organoazufrados (Masters, 1981). En este contexto, se puede inferir que existen diferentes rutas de descomposición de los peróxidos, entre las que se pueden destacar la descomposición catalítica, ya discutida, y la descomposición térmica. Ésta última no es útil en este proceso, dado que experiencias de reacción sin catalizador muestran que no se obtiene apreciablemente producción de sulfonas (Becerra y *col.*, 2005). En condiciones similares, Hulea y *col.* (2001) estudiaron la

oxidación de organoazufrados en presencia de silicalitas de titanio, obteniendo alta selectividad hacia sulfonas con H_2O_2 . En este caso la descomposición del oxidante se favorece apreciablemente por la presencia del catalizador y la actividad depende también de otros factores como: el tipo de catalizador, la naturaleza del sustrato y del disolvente.

El agente oxidante (H_2O_2) se encuentra preponderantemente en la fase polar, como fue constatado por yodometría. Por esta razón, se considera que su descomposición se lleva a cabo en la fase disolvente donde se encuentran presentes los DBTs que han sido extraídos. Pero la reactividad global del proceso no depende sólo de la presencia de las especies oxidantes, sino de las diferentes etapas involucradas: 1) la remoción o extracción de DBTs del combustible al disolvente, dependiendo de la partición del compuesto organoazufrado en ambas fases, 2) la formación de especies oxidantes por el catalizador, y 3) el ataque nucleofílico de los DBTs a las especies oxidantes (peróxido coordinado al catalizador) para obtener el oxígeno reactivo y generar la sulfona correspondiente. Por lo que la actividad global del proceso depende de la contribución de cada una de estas etapas, mostrando que la diferencia en los valores de los coeficientes cinéticos de la descomposición del oxidante en las pruebas de ODS con turbosina y diesel, es debida a la rapidez de sólo esta etapa, que puede representar la mayor contribución al proceso global.

Conclusiones

Al enfrentar las nuevas regulaciones para disminuir considerablemente el contenido de azufre en los combustibles, utilizando la desulfuración oxidativa (ODS), los resultados de este estudio muestran que la reactividad de los compuestos organoazufrados se ve influenciada por el corte petrolero a desulfurar.

La ODS de mezclas modelo de diesel y turbosina muestran diferencias apreciables en la cantidad de sulfonas producidas, más que en la remoción total de compuestos benzotiofénicos. En el diesel se obtuvo la mayor reactividad en ODS en comparación con la turbosina, y esto es atribuido a la cantidad de oxígeno reactivo disponible para llevar a cabo la ODS en este medio.

La oxidesulfuración de compuestos benzotiofénicos presentes en el diesel y turbosina se favorece con H_2O_2 y el catalizador de vanadio soportado en alúmina. En las condiciones de estudio es posible obtener un combustible con un contenido menor a 10 ppm de azufre.

Agradecimientos

J. Navarro 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 S. Becerra y el apoyo económico otorgado por DGAPA-UNAM (IN-100406).

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., Gómez, H., Navarro, J. y Cedeño, L. (2005). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos. *Revista de la Academia de Catálisis* 6, 66-67.
- Bulushev, D.A., Kiwi-Minsker, L. y Renken, A. (2000). Vanadia/titania catalysts for gas phase partial toluene oxidation. Spectroscopic characterization and transient kinetics study. *Catalysis Today* 57, 231-239.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. (2005). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-569.
- Corma, A., Esteve, P. y Martínez, A. (1996). Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: the influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite. *Journal of Catalysis* 161, 11-19.
- De Filippis, P. y Scarsella, M. (2003). Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes. *Energy & Fuels* 17, 1452-1455.
- Gomez, H. y Cedeño, 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.
- Haber, J., Machej, T., Serwicka, E.M. y Wachs, I.E. (1995). Mechanism of surface spreading in vanadia-titania system. *Catalysis Letters* 32, 101-114.
- Hulea, V., Fajula, F. y Bousquet, J. (2001). Mild oxidation with H_2O_2 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 A: General* 279, 279-287.

- Kaufmann, T.G., Kaldor, A., Stuntz, G.F., Kerby, M.C. y Ansell, L.L. (2000). Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. *Catalysis Today* 62, 77-90.
- Kong, L., Li, G. y Wang, X. (2004). Mild oxidation of thiophene over TS-1/H₂O₂. *Catalysis Today* 93-95, 341-345.
- Masters, C. (1981) *Homogenous Transition Metal Catalysis*. Chapman and Hall Ltd.
- 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.
- 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.
- 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.
- Struckul, G. (1992) *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. Struckul G. (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- 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.