



EFFECTOS DEL SOLVENTE Y DE INHIBICIÓN DE LA QUINOLINA EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

EFFECTS OF SOLVENT AND INHIBITION OF QUINOLINE IN THE HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE

J.C. Mogica-Betancourt, Z. Contreras-Valdez y A. Guevara-Lara*

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Cd. del Conocimiento, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

Recibido 14 de Febrero 2012; Aceptado 31 de Octubre 2012

Resumen

Con la finalidad de considerar algunos inconvenientes que evitan obtener diesel y gasolina con ultra bajo contenido en azufre, se evaluó el efecto de inhibición de la quinolina y del solvente en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los resultados de la reacción sin quinolina indicaron que el uso de solventes como n-heptano (representativo de gasolina ideal) y el n-hexadecano (representativo de diesel ideal) afectan la velocidad de reacción. El modelo tipo Langmuir-Hinshelwood permitió obtener los valores de $K_{DBT}/K_{solvente}$, los cuales sugieren que la adsorción del DBT fue mucho más importante que la adsorción del solvente. La reacción en fase gaseosa (n-heptano), el solvente compite menos por los sitios activos del catalizador que en fase líquida (n-hexadecano). La selectividad depende del solvente utilizado: la selectividad hacia productos de desulfuración directa es favorecida con el n-hexadecano. La velocidad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno es principalmente afectada por la inhibición de la quinolina, ya sea que la reacción se realice en fase gas o en fase líquida. El factor de inhibición mostró que la inhibición de la quinolina es similar en ambos solventes.

Palabras clave: quinolina, efecto del solvente, hidrodesulfuración.

Abstract

In order to consider some drawbacks that avoid obtaining diesel and gasoline with ultra-low sulfur concentration, inhibition by quinoline and solvent effects on dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization (HDS) were evaluated in this work. Reaction results without quinoline indicated that solvents such as: n-heptane (gasoline model) and n-hexadecane (diesel model) affected the reaction rate. According to a Langmuir-Hinshelwood model, $K_{DBT}/K_{solvent}$ values showed that adsorption of DBT on the catalyst was more important than that of the solvent. This solvent/DBT competition for the active sites on the catalyst was more notorious in the gas phase (n-heptane) than in the liquid phase (hexadecane) reactions. Furthermore, selectivity depended on the solvent: direct desulfurization pathway was favored in n-hexadecane. The inhibition factor data indicated that quinoline inhibition was similar for both solvents. The rate of Dibenzothiophene hydrodesulfurization was affected mainly by quinoline inhibition, regardless of the phase at which the reaction took place.

Keywords: quinoline, solvent effect, hydrodesulfurization.

1 Introducción

La NOM-086 (2006) impone que la gasolina y diesel deben contener un máximo de 80 ppm de S. Para alcanzar esta concentración, los catalizadores usados en el proceso de hidrodesulfuración deben

eliminar moléculas azufradas con baja reactividad, tales como: el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (Xiaoling y col., 1994). Sin embargo, en condiciones de ultra bajo azufre los efectos de inhibición de compuestos nitrogenados,

*Autor para la correspondencia. E-mail: guevaraa@uaeh.edu.mx
Tel. (771)7172000 Ext. 2202

principalmente los básicos y los efectos del solvente no se pueden despreciar. Los compuestos nitrogenados básicos compiten fuertemente por los sitios activos de HDS y tienen un efecto desfavorable sobre la velocidad de reacción (Parijs y col., 1986; Schulz y col., 1999; La Vopa y col., 1988). Esto se debe a la fuerte adsorción del grupo amino sobre los sitios activos.

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno ha sido usada como herramienta para evaluar y clasificar la eficiencia de catalizadores para HDS. Sin embargo, las condiciones en las cuales se realiza no han sido estudiadas en detalle, así una gran variedad de condiciones tales como temperatura, presión, solvente, cantidad de catalizador y tipo de reactor son utilizadas, la Tabla 1 muestra algunos ejemplos. Guevara y col. (2003) e Ishihara y col. (1993) coinciden que la velocidad de reacción disminuye debido a que los solventes pueden competir con los reactivos por los sitios activos. Guevara y col. (2003), reportaron que la velocidad de hidrogenación de la tetralina depende del peso molecular del solvente utilizado. En este artículo, el uso de heptano lleva a una velocidad mayor que con el uso de hexadecano, esto se asocia a un efecto de competencia entre el solvente y la tetralina. Además, reportan que la reacción con n-heptano se realiza en fase gas mientras que con n-hexadecano se realiza en fase líquida. Lo anterior sugiere que las condiciones de temperatura, presión y solvente pueden llegar a modificar la concentración en el líquido en contacto con el catalizador o pueden llevar a una evaporación total del solvente, lo que sería catastrófico para una reacción en un reactor Batch, Tabla 1.

Los efectos del solvente y de los compuestos nitrogenados pueden ser considerados inconvenientes para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y por lo tanto para la clasificación de la actividad de catalizadores. En este trabajo se propone estudiar el efecto de inhibición que causan los compuestos nitrogenados básicos, en este caso la quinolina, en la reacción modelo de HDS de DBT, y de igual manera, el efecto del solvente; para lo que se usará como representativo de la fase gaseosa al n-heptano y de la fase líquida al n-hexadecano. Este estudio comparativo en diferentes fases, va a permitir elucidar si el efecto de inhibición causado por la quinolina se ve modificado si la reacción se realiza en fase gas o líquida.

2 Experimental

2.1 Activación y evaluación catalítica

En este estudio se usó un catalizador comercial de NiMo/ γ -Al₂O₃ con las siguientes características:

- 14% p/p MoO₃ y 3% p/p NiO.
- Volumen de poro = 0.48 cm³ g⁻¹
- Área superficial BET = 250 m² g⁻¹
- Tamaño de partícula = 80-125 μ m

El catalizador se activó por sulfuración con una mezcla de di-metil-di-sulfuro/H₂S/H₂/heptano a $T = 300^{\circ}\text{C}$ y $P = 30$ bar durante 4 h en un reactor continuo. Este se alimentó con un flujo de 0.12 cm³/min de una solución al 1% mol de di-metil-di-sulfuro/heptano y un flujo 44 cm³/min de gas al 10% v/v de H₂S/H₂.

Las evaluaciones catalíticas se realizaron en una micro-planta piloto a $T = 300^{\circ}\text{C}$ y $P = 30$ bar. Una masa de 0.05 gr de catalizador en polvo se colocó entre dos capas de θ -Al₂O₃ en un reactor de lecho fijo con flujo ascendente. El reactor se alimentó con un flujo 0.3 cm³/min de líquido y con un flujo de 35 cm³/min de H₂. Las concentraciones del líquido fueron de 300, 500 y 800 ppm de S en DBT disueltos en solventes: n-heptano y n-hexadecano. En la reacción de competencia de quinolina se agregó la quinolina a una relación 3:1 (3 mol de DBT/1 mol de quinolina) en las respectivas concentraciones y solventes. La reacción se realizó durante 24h; tomando muestras cada hora. La actividad fue estable después de 8 h de reacción. El análisis de los productos de las reacciones de transformación de DBT y de quinolina (Q), se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con detector de ionización de flama FID y columna capilar ULTRA2 de la marca Agilent Technologies (L= 25m, D.I.= 0.32mm). La conversión del DBT se obtuvo con la Ec. (1).

$$\begin{aligned}
 X_{DBT} &= \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} \\
 &= \frac{\sum A_{productos}}{A_{DBT} + \sum A_{productos}} \\
 &= \frac{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right) - \left(\frac{A_{DBT}}{A_{Dodecano}}\right)}{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right)}
 \end{aligned} \quad (1)$$

Tabla 1. Resumen de las condiciones típicas reportadas para la evaluación de catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. X_{DBT} = conversión de DBT, k = constante de reacción, r = velocidad de reacción, DBT= dibenzotiofeno, BF= bifenil, CHB= ciclohexilbenceno. DCH= dicitlohexil. 4HDBT= tetrahidrodibenzotiofeno, HHDBT= hexatetrahidrodibenzotiofeno.

Referencia	Catalizador	Actividad	Selectividad	Condiciones de reacción	Solvente
Wang y col. (2007)	NiW/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃ -HD	% X_{DBT} 58, 78	% BF, CHB 30.1, 27.9 40.8, 37.2	Reactor de lecho fijo, T= 300 °C, P= 4 MPa.	1% en peso de DBT en ciclohexano
Guevara-Lara y col. (2010)	NiMo/MgO-Al ₂ O ₃ NiMo/Al ₂ O ₃	$r(10^{-7}$ mol/g s), 26 24	(%) BF, CHB 95.7, 4.3 95.5, 4.5	Reactor de lecho fijo, T= 300°C, P= 30 bar.	0.37 mol/L de DBT en n-heptano
Torres-Mancera y col. (2006)	NiMo/Al ₂ O ₃ -B	(%) X_{DBT} = 83	————	Reactor de lecho fijo, 0.1 g de catalizador, P= 5.5 MPa, T= 300°C	0.1 % en peso de DBT en n-decano
Hynaux y col. (2007)	MoC ₂ /carbon	k_{DDS} (10 ⁻³ mol/Ls) 9.3	k_{THDBT} , $k_{CHB+BCH}$ (s ⁻¹) 0.3, 20.4	Reactor de lecho fijo, T= 623 K, P= 5 MPa	300 ppm de DBT en n-hexadecano
Liu y col. (2010)	MoS ₂	(%) X_{DBT} 72	(%) BF, CHB, BCH, THDBT 47, 19, 4, 2	Reactor batch	1800 ppm de DBT en tolueno
Huirache-Acuña y col. (2006)	NiMoW-I NiMoW-R	k (10 ⁻⁷ mol/g s) 13 25	HID/DSD, 1.14, 1.26	Reactor batch, T= 350 °C, P= 490 Psi, 1 g de catalizador	5 % mol de DBT en decalina
Gutiérrez-Tinoco y col. (2006)	NiMo/SBA-15-Ti NiMo/SBA-15-Zr	(%) $X_{4,6DMDBT}$ 88 92	HID/DSD 9.8 10.0	Reactor batch P= 7.3 MPa T= 300°C	0.024 mol/l de 4,6 DMDBT en n-hexadecano

Donde A_{DBT} = área obtenida del cromatograma
Las velocidades de reacción de dibenzotiofeno con y sin quinolina se calcularon considerando una cinética de primer orden y un reactor diferencial mediante la Ec. (2).

$$-r = \frac{F_{DBT0}}{m} * \ln(1 - X_{DBT}) \quad (2)$$

donde:

F_{DBT0} = flujo molar de DBT al inicio (mol s⁻¹).
 X_{DBT} = conversión de DBT.
 m = masa del catalizador (gramos).
 $-r$ = velocidad reacción (mol s g⁻¹).

El factor de inhibición total ΘT se calculó con la Ec. (3).

$$\Theta T = \frac{r_{DBT} - r_{DBT, inhibidor}}{r_{DBT}} \quad (3)$$

Donde:

ΘT = Coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción total de HDS del DBT.

r_{DBT} = Velocidad de reacción de DBT.

$r_{DBT, inhibidor}$ = Velocidad de reacción de DBT en competencia con la quinolina.

3 Resultados y discusión

Guevara y col. (2005) reportan que a T= 300 °C y P= 30 bar, el heptano permite que los reactivos se encuentren en fase gas; mientras que con hexadecano, la reacción se realiza en fase líquida. La Tabla 2 muestra los resultados de la velocidad de reacción de dibenzotiofeno sin quinolina, con n-heptano y n-

hexadecano. Para una concentración de 800 ppm S se observa que la velocidad de reacción disminuye de 99 a $96 \times 10^{-8} \text{ mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ con n-heptano y n-hexadecano, respectivamente. El n-heptano y el n-hexadecano son hidrocarburos saturados por lo cual es difícil que se hidrogenen o que compitan por los sitios catalíticos. El flujo de líquido y gas a la entrada son constantes, lo que implica que al aumentar la concentración de S en 300, 500 y 800 ppm, la concentración de moléculas de DBT en contacto con el catalizador también aumenta. Así, el efecto de competencia con el solvente es menor con una mayor concentración de moléculas de DBT y la velocidad de reacción aumenta. Esto sugiere que el solvente compite también por los sitios activos. Este efecto es mayor con hexadecano que con heptano. Este fenómeno de competición fue analizado con un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$-r = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2}C_{H_2} + K_{H_2S}C_{H_2S} + K_{solvente}C_{solvente}} \quad (4)$$

Donde:

k = constante de velocidad de la reacción.

K_i = constante de adsorción del componente i .

C = Concentraciones de DBT, H_2 y H_2S (mol/L) a $T = 300^\circ\text{C}$ y $P = 30$ bars.

En esta reacción se considera que el H_2 se encuentra en exceso estequiométrico para la reacción en fase gaseosa y en fase líquida. En el caso del H_2S , las conversiones alcanzadas de 20 y 30 % del DBT permiten sugerir que la concentración de H_2S producido es constante y también su efecto sobre la actividad del catalizador. Bajo estos supuestos, las contribuciones de H_2 y H_2S se desprecian en el modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood.

$$-r = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{solvente}C_{solvente}} \quad (5)$$

La Ec. (4) se describe en la forma de Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{-r} = \frac{K_{solvente}C_{solvente}}{kK_{DBT}C_{DBT}} + \frac{1}{k} \quad (6)$$

La Fig. 1 muestra las gráficas obtenidas al aplicar la Ec. (6) a los resultados de la Tabla 2. La Tabla 3 resume los resultados que se obtuvieron a partir de la Fig. 1, la constante de velocidad (k) es mayor con heptano que con hexadecano. Además, los valores de la relación $K_{DBT}/K_{solvente}$ sugieren que la adsorción de DBT es más importante que la del solvente. Esto sugiere que en fase gaseosa el solvente compite menos por los sitios activos del catalizador que en fase líquida.

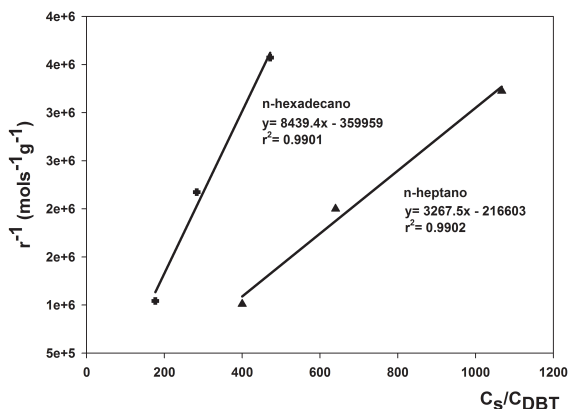


Fig. 1. Gráfica de Lineweaver-Burk: Efecto del solvente.

Tabla 2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con heptano y hexadecano como solventes en ausencia de quinolina. $T = 300^\circ\text{C}$ y $P = 30$ bar.

Solvente	Concentración ppm S en DBT	$r \cdot 10^{-7}$ ($\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$)	% X_{DBT}	Selectividad	
				Bifenil	Ciclohexilbenceno
n-heptano	800	15	58	86	14
	500	7	47	87	13
	300	4	49	84	16
n-hexadecano	800	13	50	94	6
	500	6	38	93	7
	300	4	39	91	9

Tabla 3. Constantes de la velocidad de reacción y de adsorción obtenidas de la cinética Langmuir- Hinshelwood.

Solvente	$-k \times 10^{-6}$ (L s ⁻¹ g ⁻¹)	$K_{DBT}/K_{solvente}$
n-heptano	4.6	66
n-hexadecano	2.7	43

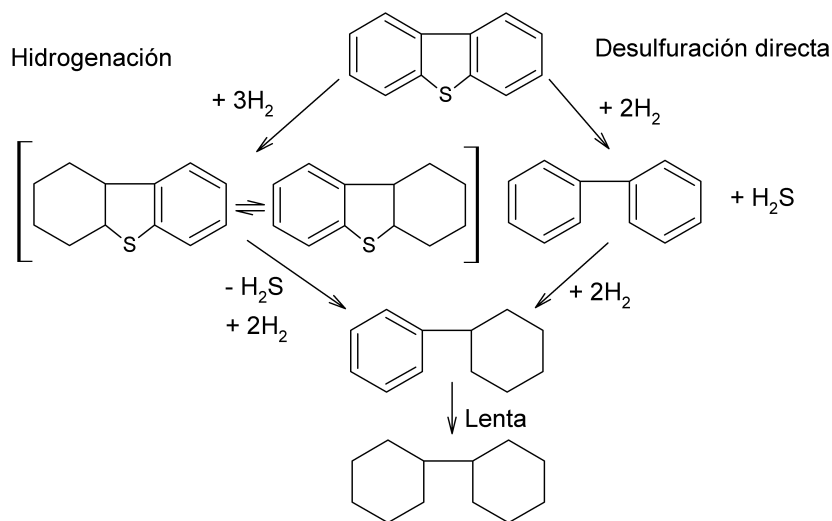


Fig. 2. Mecanismo de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Tabla 4. Velocidades de reacción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con quinolina. T=300°C y P= 30 bar

Solvente	Concentración ppm S en DBT	Concentración ppm N en Quinolina	$r \cdot 10^{-7}$ (mols ⁻¹ g ⁻¹)	% X_{DBT}	Coefficiente de inhibición Θ_i
n-heptano	800	260	9	41	0.30
	500	160	5	34	0.26
	300	100	2	26	0.45
n-hexadecano	800	260	8	35	0.29
	500	160	4	29	0.24
	300	100	2	21	0.46

De acuerdo con Houalla y col. (1980) la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno puede ser considerada una reacción con dos selectividades paralelas, Fig. 2. Estas se denominan: 1) la desulfuración directa, en donde el principal producto es el bifenilo que después se hidrogena para obtener posteriormente ciclohexilbenceno y dicitlohexilo. 2) La hidrogenación, en donde el DBT se hidrogena parcialmente y rápidamente para formar 1, 2, 3, 4-tetrahidrodibenzotiofeno y 1, 2, 3, 4, 5, 6-

hexahidrodibenzotiofeno y son después desulfurados para obtener ciclohexilbenceno.

La Tabla 2 muestra que la selectividad de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se modifica al cambiar de solvente. En hexadecano, la desulfuración directa se favorece mientras que con heptano es mayor la hidrogenación. La misma tendencia se ve reflejada a concentraciones de 500 y 300 ppm de S. La diferencia de selectividad entre la reacción en fase gas y la líquida se puede asociar también a la

diferencia entre los puntos de ebullición normal del DBT (332°C) y bifenil (255°C). Esta diferencia indica, que el bifenil se evapora más que el DBT. En caso del n-hexadecano, el bifenil producido durante la reacción es parcialmente evaporado y el flujo molar del bifenil en contacto con el catalizador es bajo. Entonces, la evaporación del bifenil, favorece termodinámicamente a la ruta desulfuración directa (DDS) en fase líquida. En el caso de n-heptano, el bifenil está en contacto con el catalizador favoreciendo así la producción de ciclohexilbenceno.

Los resultados de las reacciones de HDS de DBT con quinolina se muestran en la Tabla 4. La quinolina ocasiona una pérdida de actividad del 22 % en comparación a los experimentos sin quinolina (Tabla 1). Esto concuerda con algunas investigaciones referentes a los fenómenos de inhibición (Egorova y col., 2004; Kwak y col., 2001; Egorova y col., 2004; Heeyon y col., 2004). Esta pérdida de actividad se debe a que la adsorción de la quinolina ocurre por la interacción del grupo amino básico con sitios ácidos sobre la superficie del catalizador. Lo anterior sugiere que éstos compuestos compiten directamente con el azufre por los mismos sitios activos. El factor de inhibición total Θ_i mostró que la inhibición por quinolina es similar para ambos solventes. Esto indica que la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno es inhibida por la quinolina en la misma proporción, sin importar si la reacción se realiza en fase gaseosa o en fase líquida.

Conclusión

La presencia del solvente puede alterar la velocidad de reacción en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, este efecto es causado por la adsorción competitiva de los solventes con el DBT por los sitios activos del catalizador. La adsorción del DBT es mayor cuando se encuentra en fase gaseosa, en este caso con n-heptano, que cuando se encuentra en fase líquida (n-hexadecano). El n-heptano compite menos por los sitios activos del catalizador que el n-hexadecano. La reacción en fase líquida favorece la selectividad de la reacción a productos de desulfuración directa. Mientras que la reacción en fase gas favorece la hidrogenación.

El efecto inhibitor de quinolina sobre la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno no se ve afectado por la fase gaseosa o líquida de los reactivos, lo que sugiere que la quinolina se adsorbe fuertemente a los sitios ácidos del catalizador. La

evaluación de catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno debe considerar el efecto inhibitorio de los compuestos nitrogenados básicos para obtener una mejor aproximación a las condiciones de operación con una carga de diesel o gasolina; que permitan alcanzar las concentraciones de ultra bajo azufre.

Referencias

- Egorova M. y Prins R. (2004). Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis* 224, 278-287.
- Egorova M. y Prins R. (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* 225, 417-427.
- Guevara A., Bacaud R. y Vrinat M. (2003). Solvent effect in gas-liquid hydrotreatment reactions. *Applied Catalysis A* 253, 515-526.
- Guevara-Lara A., Cruz-Pérez A. E., Contreras-Valdez Z., Mogica-Betancourt J., Alvarez-Hernández A. y Vrinat M. (2010). Effect of Ni promoter in the oxide precursors of MoS₂/MgO-Al₂O₃ catalysts tested in dibenzothiophene hydrodesulphurization. *Catalysis Today* 149, 288-294.
- Gutiérrez-Tinoco O., Romero-Moreno K., Leocadio-Cerón E., Fuentes-Zurita G. y Klimova-Berestneva T. (2006). Soportes SBA-15 modificados con Ti y Zr por injertado químico para catalizadores NiMo de HDS profunda. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 179-187.
- Heeyon K., Jung J. L., Jae H.K. y Sang H.M. (2004). Effect of fluorine addition on the poisoning of NiMo/Al₂O₃ catalysts by nitrogen compounds during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. *Applied Catalysis B* 18, 17-24.
- Huirache-Acuña R., Albitier M., Paraguay-Delgado F., Lumbreras Pacheco J. A., Ornelas C., Martínez-Sánchez R. y Alonso-Núñez

- G., (2006). Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo Y W para la HDS de DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 285-292.
- Houalla, M., Broderick, D. H., Sapre, A. V., Nag, N. K., de Beer, V. H. J., Gates, B. C. y Kwart, H. (1980). Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃. *Journal of Catalysis* 61, 523-527.
- Hynaux A., Sayag C., Suppan S., Trawczynski J., Lewandowski M., Szymanska-Kolasa A. y Djéga-Mariadassou G. (2007). Kinetic study of the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbide supported on a carbon black composite: Existence of two types of active sites. *Catalysis Today* 119, 3-6.
- Kwak C., Lee J.J., Bae J.S. y Moon S.H. (2001). Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis B* 35, 59-68.
- La Vopa V. y Satterfield C.N. (1988). Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. *Journal Catalysis* 110, 375-387.
- Liu K. y Ng F. (2010). Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using *in situ* hydrogen and a dispersed Mo catalyst. *Catalysis Today* 149, 28-34.
- NOM-086 (2006), Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Diario Oficial de la federación, lunes 30 de Enero 2006. No.1, 64-81.
- Parijs I. A. V. y Froment G. F. (1986). Kinetics of hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/gamma-alumina catalyst. 1. Kinetics of the hydrogenolysis of thiophene. *Industrial and Engineering Chemical Research and Development* 25, 431-436.
- Schulz H., Böhringer W., Ousmanov F. y Waller P. (1999). Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 49, 87-97.
- Shihara A., Itoh T., Hino T., Nomura M. y Qi P. (1993). Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Journal of Catalysis* 140, 184-189.
- Torres-Mancera P., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A. y Cuevas R. (2006). Modificación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ mediante adición de boro y evaluación de su actividad en HDS de 4,6-DMDBT Y DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 219-226.
- Wang H., Fan Y., Shi G., Liu Z., Liu H. y Bao X. (2007). Highly dispersed NiW/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by hydrothermal deposition method. *Catalysis Today* 125, 149-154.
- Xiaoling M., Kinya S. y Isao M. (1994). Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Industrial Engineering Chemical Research* 33, 218-222.