



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN QUÍMICA

TESIS

**SÍNTESIS DE NANOCATALIZADORES DE CoMo
SOPORTADOS EN MnO-Al₂O₃ PARA LA
HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO**

Para obtener el título de

Licenciada en Química

PRESENTA

Evelin Marely García Téllez

Director

Dr. Alfredo Guevara Lara

Pachuca de Soto, Hgo., México, abril 2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 21 de octubre de 2024

Número de control: ICBI-D/1268/2024

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Egresada de la Licenciatura en Química **Evelin Marely García Téllez**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de nanocatalizadores de CoMo soportados en MnO-Al₂O₃ para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides

Secretario: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

Vocal: Dr. Alfredo Guevara Lara

Suplente: Dra. Acela López Benítez

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

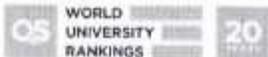
Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
vergarar@uaeh.edu.mx



Agradecimientos

Con profunda gratitud y sincero aprecio, escribo estas palabras cargadas de un profundo sentido de agradecimiento hacia aquellos que han sido pilares fundamentales en esta significativa etapa de mi vida.

Primero, solo puedo comenzar por mis padres, a quienes les debo no solo la vida, sino también cada oportunidad que he tenido, incluida ésta, la de culminar mis estudios universitarios. Mamá, papá, su amor incondicional, su paciencia y sus sacrificios son la base sobre la que he construido todos mis sueños.

A mis hermanos y a Héctor, gracias por ser mis primeros y eternos amigos, por las risas que interrumpían mis horas de estudio y por todo el apoyo silencioso que a menudo pasó desapercibido. Su presencia ha sido un regalo constante en mi vida.

Mis compañeros de licenciatura merecen un agradecimiento especial. Junto a ustedes, cada día de aprendizaje fue también un día de compartir, de crecer y de enfrentar juntos los retos que se nos presentaron. Gracias por todas las discusiones enriquecedoras, los momentos de estrés compartido y los éxitos celebrados en conjunto.

A los profesores del AAQ, en especial al Dr. Guevara, que se convirtieron en mis mentores y cuyas enseñanzas trascendieron las aulas. Gracias por compartir su sabiduría, por desafiarme a ir más allá de lo que las páginas de un libro pueden enseñar y por instar a que mi curiosidad no tuviera límites.

Gracias.

■ *índice*

■ CAPÍTULO 1	1
1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.2 ANTECEDENTES	4
1.2.1 <i>Refinación del petróleo</i>	4
1.2.2 <i>Compuestos azufrados en el petróleo</i>	8
1.2.3 <i>Normativas</i>	10
1.2.4 <i>Catalizadores heterogéneos</i>	11
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	16
1.3.1 <i>Objetivos Específicos</i>	16
1.4 JUSTIFICACIÓN	16
■ CAPÍTULO 2	17
2.1 METODOLOGÍA	18
2.1.1 <i>Síntesis</i>	18
2.1.2 <i>Caracterización</i>	19
2.1.3 <i>Evaluación Catalítica</i>	21
■ CAPÍTULO 3	24
3.1 RESULTADOS	25
3.1.1 <i>Caracterización de los Soportes</i>	25
3.1.2 <i>Caracterización de los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-Mn1</i>	30
3.1.3 <i>Evaluación catalítica</i>	34
■ CAPÍTULO 4	39
4.1 CONCLUSIONES	40
4.2 REFERENCIAS	42

■ ***Capítulo 1***

1.1 Introducción

1.2 Antecedentes

1.3 Objetivos

1.4 Justificación

1.1 Introducción

El azufre (S) es un componente presente en los combustibles derivados del petróleo. Después de la combustión, este componente contribuye a la mala calidad del aire y representa un problema ambiental. Por ejemplo, desde el escape de un automóvil se liberan óxidos de azufre (SO_x), entre otros. (Oyama y Lee, 2008). Tales emisiones, al entrar en contacto con la luz solar, producen ozono (O₃) y smog fotoquímico, principales contribuyentes a la contaminación atmosférica urbana (Aránguez *et al.*, 1999).

Por otra parte, en los combustibles derivados del petróleo, las principales moléculas organoazufradas son el dibenzotiofeno (DBT) y los alquil-dibenzotiofenos, las cuales se consideran “resistentes” a la desulfuración y, por tanto, limitan la obtención de diésel con un contenido de bajo azufre (<10 ppm) (López *et al.*, 2017).

La hidrodesulfuración (HDS) catalítica, es un tratamiento que permite eliminar el azufre de los derivados del petróleo. Este proceso se lleva a cabo mediante un reactor de lecho fijo en el cual se adiciona un catalizador, que se formula con metales de transición como el molibdeno (Mo), Tungsteno (W), cobalto (Co), níquel (Ni) y hierro (Fe) (Barbosa *et al.*, 2014). Los catalizadores utilizados habitualmente en la HDS consisten en MoS₂ o WS₂, promovidos por Co o Ni, y soportados sobre alúmina (Al₂O₃) (López *et al.*, 2017).

Una de las principales opciones para modificar la actividad de catalizadores de HDS consiste en la modificación de la fase activa y/o del soporte. Aunado a ello, la síntesis de nuevos óxidos mixtos que contienen alúmina resulta una forma viable de preparar catalizadores con las características requeridas y, además, la mezcla de dos

componentes permite aprovechar las características favorables de ambos elementos (Oyama y Lee, 2008).

Ciertamente, ante el incremento del parque vehicular y los efectos negativos que trae consigo en la salud humana (Blumberg *et al.*, 2003), la implementación de normativas en cuanto a la calidad de los combustibles para el transporte es y debe ser cada vez más estricta. En México, la norma oficial (NOM-044-SEMARNAT-2017) precisa que se fabriquen combustibles con una concentración de 15 ppm de azufre.

En consecuencia, es necesario desarrollar sistemas catalíticos con área superficial adecuada, alta estabilidad térmica y propiedades mecánicas eficientes para que los catalizadores sean capaces de aumentar la actividad de HDS y sean capaces de producir diésels de ultra bajo azufre (López *et al.*, 2017).

Con base en lo anterior, en este proyecto se muestra la modificación del soporte tradicional de Al_2O_3 mediante la adición de MnO para obtener catalizadores como altamente activos en reacciones de hidrosulfuración. El efecto de la adición de manganeso se determinará al considerar diferentes soportes $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados mediante el proceso de sol-gel.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Refinación del petróleo

El crudo de petróleo es una mezcla de hidrocarburos (HC), cuya estructura molecular contiene átomos de carbono (C), hidrógeno (H), metales pesados y elementos como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N). En un proceso de refinación se lleva a cabo la separación de dichas moléculas con la finalidad de obtener productos como el gas natural licuado (GNL), gasolina, diésel, entre otros (Romo, 2016).

La industria de la refinación además de añadir valor al petróleo juega un papel fundamental en la economía en México al suministrar, principalmente, combustibles para el sector transporte (Romo, 2016).

Es un hecho que la demanda de petróleo a nivel mundial está incrementando. En 1980 se consumían alrededor de 63.12 millones de barriles por día (MDBPD), en el año 2012 esta cifra aumentó un 41 %, al consumir 88.94 MMBPD. (Barbosa *et al.*, 2014). Además, se prevé que el consumo mundial de combustibles fósiles incremente gradualmente a más del 10% para el año 2040, lo que representan más de 106 MMBPD (Álvarez y Cedeño, 2021). Como consecuencia, el uso en aumento de combustibles fósiles para autotransportes implicará, inevitablemente, una mayor contaminación ambiental.

Por lo que, la futura demanda de combustibles requiere una industria de refinación cada vez más innovadora para satisfacer el consumo energético; propiciando procesos más eficientes y evitando emisiones de gases altamente contaminantes.

El proceso de refinación engloba diferentes procesos fisicoquímicos tales como destilación, extracción, reformación, hidrogenación y craqueo (Velázquez *et al.*, 2021).

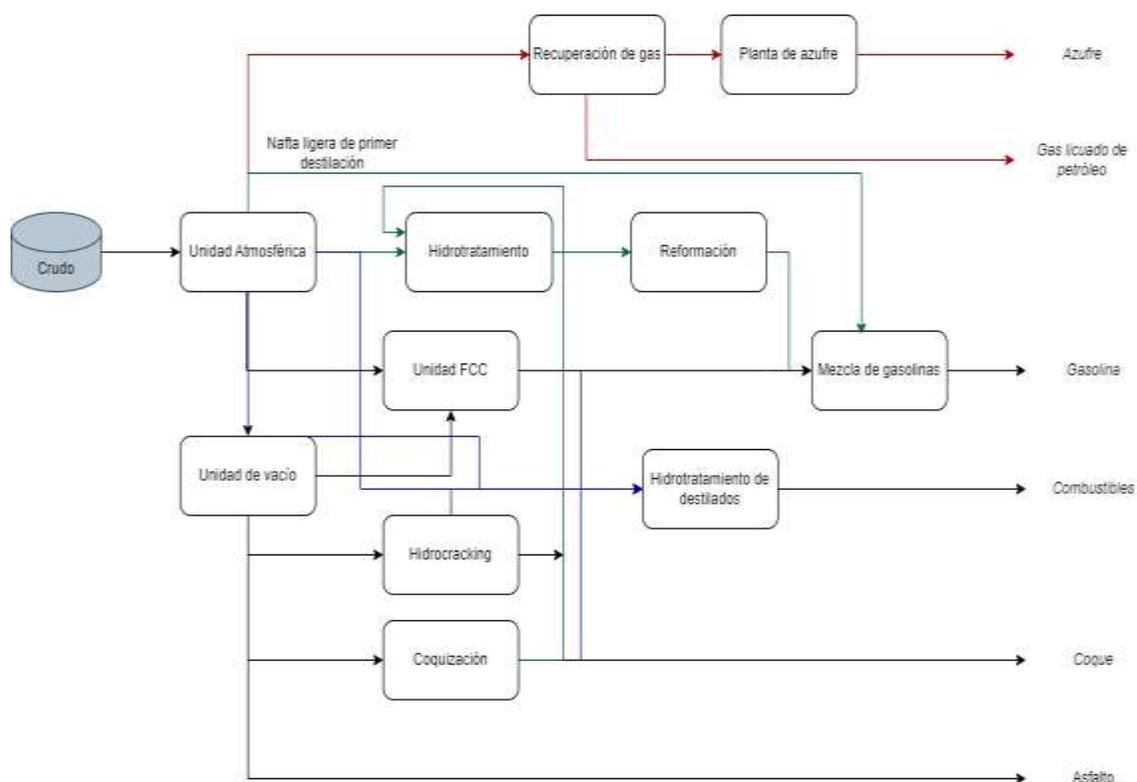


Figura 1. Esquema típico de refinación (Velázquez *et al.*, 2021).

1.2.1.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso de suma importancia en las refinerías; en este, como resultado de la destilación se obtienen algunas fracciones: naftas, destilados, gasóleo, y en conjunto con otras fracciones de los demás procesos de refinación, son enviadas a HDT. Al añadir hidrógeno (H_2), se provocan reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados e hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomos, ya sea que se saturen los compuestos aromáticos o, bien, los elementos

indeseados como azufre, nitrógeno y metales pesados se remuevan, ya que estos contaminan los catalizadores utilizados en procesos subsecuentes (Álvarez y Cedeño, 2021).

Además, el HDT se compone de diferentes procesos, según los compuestos a eliminar: **hidrodesulfuración (HDS)**, **hidrodesnitrogenación (HDN)**, **hidrodesoxigenación (HDO)** y hidrodesmetalización (HDM).

El objetivo del HDT es la obtención de crudo de mayor calidad, lo que permite la disminución de las emisiones de contaminantes al medio ambiente.

1.2.1.1.1 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS), Figura 2, remueve la mayor cantidad de los compuestos azufrados (COA) contenidos en los combustibles fósiles, como el benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT); para ello, se utilizan catalizadores a partir de sulfuros de Mo, los cuales pueden ser promovidos por metales como el Ni o Co y soportados tradicionalmente en alúmina (Al_2O_3). En este proceso, el azufre (S) es removido en forma de H_2S , debido a que se origina la hidrogenación de la parte aromática y por la hidrogenólisis, que rompe de manera directa del enlace C-S (Álvarez y Cedeño, 2021). En este tratamiento las fracciones de petróleo son sometidas tanto a elevadas presiones de H_2 , como a altas temperaturas: 5-100 bar y 300-400 °C, respectivamente.

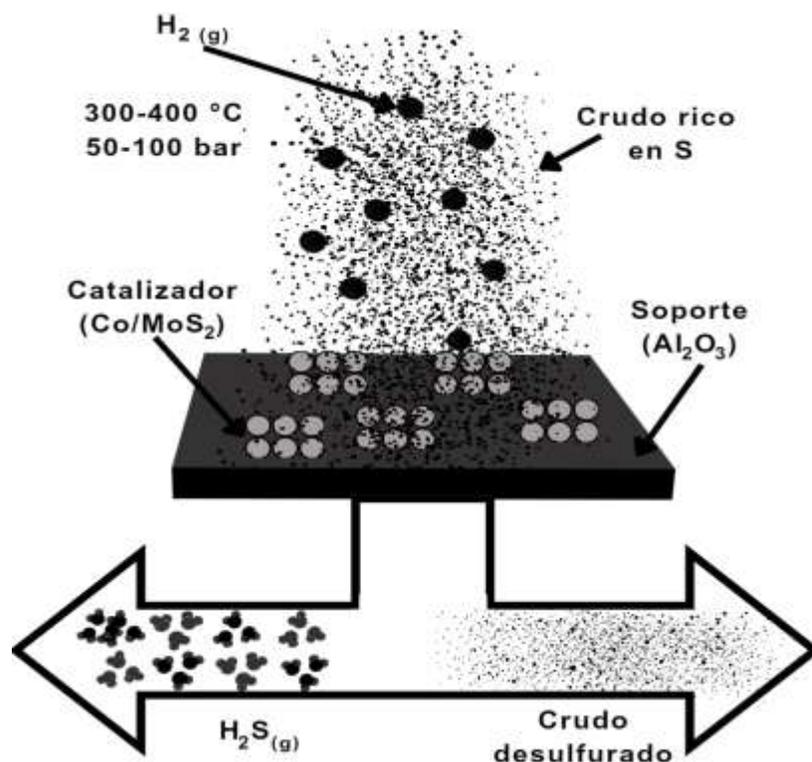


Figura 2. Esquema general del proceso de HDS (Salinas, 2021).

Aunado a ello, el DBT es seleccionado como un compuesto heterocíclico representativo del contenido de S presente en los combustibles, lo que permite evaluar los catalizadores en reacciones de HDS.

Generalmente, la reacción de HDS de DBT se lleva a cabo mediante dos mecanismos, Figura 3, (Barbosa, 2014):

1) Desulfuración directa (DSD): el azufre es removido directamente, sin hidrogenar los anillos aromáticos obteniendo como producto el bifenilo (BF);

2) Hidrogenación (HID): el H₂ es adicionado para obtener el intermediario tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), posteriormente se lleva a cabo una remoción del azufre para formar el ciclohexilbenceno (CHB) como producto final.

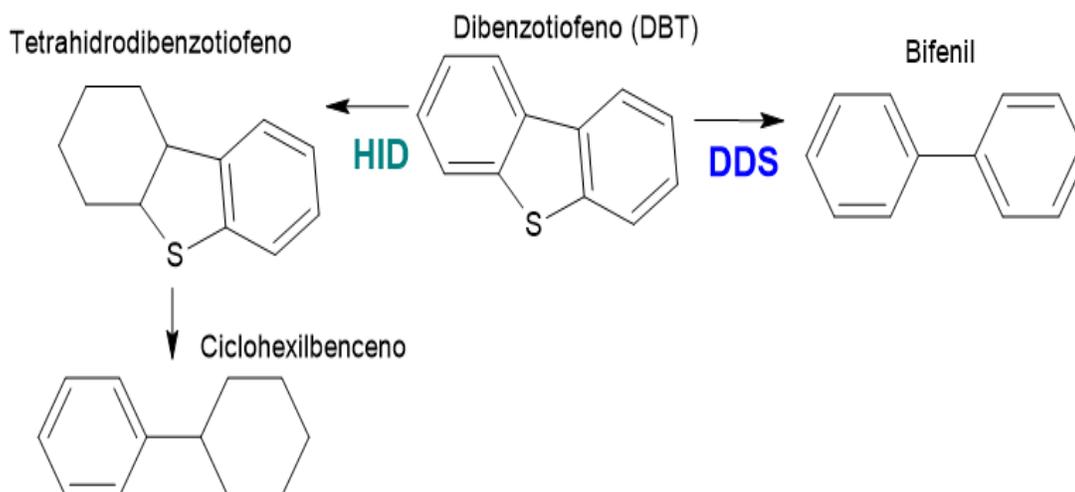


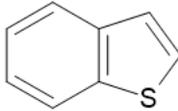
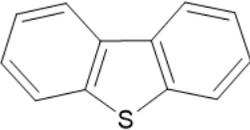
Figura 3. Principales rutas de hidrodesulfuración de DBT.

La desulfuración directa (DDS) es la ruta favorecida en la reacción de hidrodesulfuración de DBT (López *et al.*, 2017).

1.2.2 Compuestos azufrados en el petróleo

Los principales compuestos azufrados (COA) encontrados en el crudo, Tabla 1, son de dos tipos: no-heterocíclicos y heterocíclicos.

Tabla 1. Principales compuestos azufrados en los hidrocarburos.

	Nombre del compuesto	Estructura química
No-heterocíclicos	Mercaptanos	$R-SH$
	Sulfuros	R^1-S-R^2
	Disulfuros	$R^1-S-S-R^2$
Heterocíclicos	Tiofeno	
	Benzotiofeno	
	Dibenzotiofeno	

Dentro del primer tipo se encuentran los tioles (mercaptanos), sulfuros y disulfuros, compuestos unidos por cadenas lineales, ramificadas o cíclicas. Esta característica facilita su eliminación, ya que poseen bajos pesos moleculares y sus puntos de ebulición están por alrededor de los 150°C.

Mientras que los heterocíclicos son generalmente compuestos de varios tiofenos con anillos y sustitutos, tales como los tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), entre otros. (Álvarez y Cedeño, 2021). Además de tener pesos moleculares altos

y geometría que propicia impedimentos estéricos, los heterocíclicos presentan puntos de ebullición por encima de los 250°C, lo que dificulta su remoción (Mendoza, 2014).

Por consiguiente, cuando los combustibles atraviesan un proceso de combustión, se emiten gases como dióxido de azufre (SO₂) u otros compuestos de sulfatos. Resulta imposible mitigar la cantidad de contaminantes generada por el empleo de los combustibles, sin reducir o eliminar el contenido de azufre en la composición de los mismos (Valderrama *et al.*, 2009).

A medida que combustibles derivados del petróleo contienen una menor concentración de S, la combustión en los motores es más limpia; es decir, es posible reducir las emisiones de los SO_x y otros contaminantes (Valderrama *et al.*, 2009).

1.2.3 Normativas

Las normativas ambientales mundiales han establecido que los combustibles de petróleo para autotransportes deben tener niveles mínimos de azufre, entre 10 ppm y 15 ppm de S (Barbosa *et al.*, 2014). Lo que conlleva a que la industria de la refinación, particularmente en los procesos de HDS, se enfoque en: determinar los parámetros de reacción como la temperatura y la presión, así como incentivar el desarrollo de nuevos catalizadores o el mejoramiento de los ya existentes.

Sin embargo, en México la NOM-016-CRE-2016 establece especificaciones para los combustibles utilizados en carretera y otros tipos de vehículos y usos. La NOM-016 exige que a partir del 2018 toda la gasolina y diésel que se vendan en México cumplan con un promedio de azufre de 15 ppm.

1.2.4 Catalizadores heterogéneos

En general, los catalizadores son sustancias que reducen la energía mínima necesaria para llegar al estado de transición, lo que significa que una reacción catalizada se produce más rápidamente a la misma temperatura, en comparación con una reacción sin catalizador. Por tanto, también se reduce la energía total necesaria. De este modo, existen dos tipos principales de catalizadores: homogéneos y heterogéneos.

Los catalizadores homogéneos tienen una composición uniforme, es decir, los componentes comparten un solo estado de agregación.

En los catalizadores heterogéneos, el sustrato se encuentra en un estado de agregación diferente al catalizador. Este tipo de catalizadores suelen componerse de materiales distintos en el soporte y en la fase activa, esto con la finalidad de mejorar su dispersión. En este sentido, el soporte y el catalizador interactúan de modo que la actividad catalítica de la propia fase activa puede verse afectada (Mendoza, 2014).

Los catalizadores heterogéneos para HDS se componen de tres partes fundamentales: soporte, fase activa y promotor.

1.2.4.1 Soporte

El soporte catalítico es un material en el cual se depositan la fase activa y el promotor. El soporte permite optimizar las propiedades catalíticas de los elementos depositados. Para ello, es necesario que posea características como: alta área específica (> a 100 m²/g) y un tamaño de poros con diámetro de 2 a 50 nm (mesoporosos), donde se llevará

a cabo la dispersión de la fase activa. Es necesario y provechoso que el soporte presente resistencia mecánica y térmica, cuyas propiedades proporcionarán estabilidad al catalizador a las condiciones de reacción.

1.2.4.1.1 Adición de MnO al soporte de Al₂O₃

La deposición de un óxido metálico sobre un soporte inerte permite obtener un catalizador con un rendimiento catalítico superior al del óxido puro. El rendimiento aumenta, ya que los catalizadores con esta modificación exhiben un área superficial mayor en comparación a los catalizadores sin modificar. Sin embargo, la especie de óxido generada en la superficie será derivada a partir de la dispersión de la fase activa y su interacción con el soporte.

En este sentido, los sistemas de óxidos mixtos que contienen manganeso (Mn) han ganado importancia como alternativas atractivas debido a múltiples razones, como lo son su mayor estabilidad térmica, bajo coste, amigables con el medio ambiente y activos en la HDS (Pozan, 2012).

Asimismo, se ha comprobado que, al adicionar de manganeso a soportes de Al₂O₃ para preparar catalizadores de NiMo utilizados en hidrodesulfuración, existe una relación directa entre el estado de oxidación de las especies de Mn durante las etapas de secado y calcinación, su influencia en las especies de óxido de Mo formadas, y la fase activa de sulfuro final. El uso de concentraciones relativamente bajas de manganeso permite mantener el manganeso principalmente como Mn(II) en interacción con Al₂O₃ (López *et al.*, 2017).

El Mn presente en los catalizadores NiMo permite incrementar la velocidad de reacción. Este efecto es más evidente adicionando 1% mol de MnO. En este caso, el Mn (II) se encuentra en la superficie del catalizador. Cuando el Mn interactúa con Al₂O₃ (como Mn(II) o Mn(IV) en estado de óxido), contribuye a una mayor actividad de la fase NiMoS (López *et al.*, 2017).

1.2.4.2 Fase activa

La fase activa tiene un papel fundamental en los catalizadores, ya que se encuentra en interacción directa con el soporte y proporciona los sitios activos para la reacción de HDS, es decir, es responsable de la actividad del catalizador. Comúnmente se empleaban metales nobles como el Pt o Pd, pero su elevado coste ha suscitado el interés por metales de transición (Pt, Ru, Cu, Mo, etc.) u óxidos metálicos (CuO, RuO, etc.) o bien, una combinación de distintos elementos; los cuales, además de ser más accesibles, presentan una tendencia menor a la desactivación por envenenamiento (Gatica *et al.*, 2016)

Cabe resaltar que, las fases activas de sulfuro de molibdeno (MoS₂) exhiben mejores resultados para la conversión del DBT (Wang *et al.*, 2015).

1.2.4.3 Promotor

La principal función del promotor es mejorar la actividad del catalizador. Este se incorpora a la fase activa o al soporte, comúnmente se utilizan metales de transición

como Ni o Co, ya que sea comprobado que combinándose con fases activas como el MoS_2 o WS_2 , brindan una mayor estabilidad al catalizador para las reacciones de HDS.

1.2.4.3.1 Cobalto como promotor

Los catalizadores de sulfuro de Mo promovidos por Co sobre alúmina se utilizan ampliamente en los procesos de HDS debido a su alta selectividad y actividad. Generalmente, la fase activa en los catalizadores de HDS a base de Co-Mo es la denominada fase "CoMoS", en la que los átomos de Co se localizan en el borde de las partículas de MoS_2 .

Además, la reactividad HDS está relacionada con la cantidad de fase CoMoS, la relación atómica $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ de 0.3, ha presentado buenas actividades catalíticas.

Los promotores de Co actúan en la modificación de las morfologías de las nanopartículas activas y el rendimiento del sitio activo.

La actividad de catalizadores de HDS está relacionada con la cantidad de fase CoMoS, en donde los átomos promotores de Co permiten la modificación de la morfología de las nanopartículas activas y su rendimiento.

La introducción de diferentes sales de cobalto disminuye la distancia entre el metal y el soporte, y conduce a la formación de especies de Mo fácilmente reducidas. Lo anterior permite la formación de precursores capaces de formar sitios activos que pueden aumentar la actividad de catalizadores de HDS. Además, el uso de Co permite una mejor dispersión y sulfuración de las especies de Mo (Wang et al., 2015).

1.2.4.4 Catalizadores de Hidrodesulfuración

Los catalizadores a base de CoMo, NiMo y NiW son utilizados para el hidrotratamiento, ya que presentan estabilidad térmica y regeneración catalítica. Cabe destacar que los catalizadores de CoMo utilizados para hidrodesulfuración consumen menos H₂, en comparación a otros (Salinas, 2021), ya que se lleva a cabo por un mecanismo de desulfuración directa.

Para el desarrollo de nuevos catalizadores que aumenten la eficiencia de la HDS, se pueden realizar diferentes modificaciones como: 1) aumentar la saturación de H₂ del anillo aromático de los compuestos azufrados para remover el S con mayor facilidad; 2) el incremento de la cantidad de metal activo a utilizar ya sea Mo o W, y/o Co o Ni y 3) el uso de soportes con alta área superficial, como Al₂O₃ o TiO₂ (Barbosa et al., 2014).

De acuerdo con la literatura, la adición de óxidos metálicos a la Al₂O₃ permite modificar el punto de carga cero o pH neto superficial del soporte. El MnO y el ZnO, por ejemplo, permiten aumentar el pH neto superficial debido sus características alcalinas (Rodríguez et al., 2023).

Si bien los catalizadores de Co son empleados en la industria petrolera, este tipo de catalizadores no han sido ampliamente estudiados, lo que resulta novedoso.

En este sentido, el presente estudio aborda el efecto de la adición de MnO en catalizadores CoMo/Al₂O₃-MnO, con el objetivo de variar las propiedades fisicoquímicas del catalizador y estudiar su efecto en la HDS de compuestos modelos refractarios, tal como lo señala López-Benítez *et al.* (2017) en los catalizadores NiMo/Al₂O₃-MnO.

1.3 Objetivo General

Comprobar la eficiencia de catalizadores a base de CoMo por medio de modificaciones al soporte de Al_2O_3 con la adición de MnO, para procesos de hidrodesulfuración del DBT encontrado en combustibles derivados del petróleo.

1.3.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar óxidos de Mn- Al_2O_3 con una concentración de 0.1 % mol de MnO, como soportes.
- Sintetizar e identificar las especies obtenidas en los catalizadores de CoMo soportados en MnO- Al_2O_3 .
- Evaluar los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 -Mn en reacciones de HDS de DBT.

1.4 Justificación

La contaminación atmosférica continua en aumento debido a las emisiones provenientes de la combustión de combustibles fósiles. Sin embargo, los catalizadores empleados actualmente no cumplen con el objetivo de disminuir el contenido de azufre a las concentraciones que establece la NOM-016-CRE-2016.

Debido a lo anterior, en este proyecto se propone el uso de catalizadores CoMo soportados en MnO- Al_2O_3 con la finalidad de determinar la eficiencia de la adición de MnO en reacciones de hidrodesulfuración de DBT.

▪ ***Capítulo 2***

2.1 Metodología

2.1 Metodología

2.1.1 Síntesis

2.1.1.1 Síntesis de los soportes

La preparación de los óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ se llevó a cabo mediante el método sol-gel, haciendo uso de isopropóxido de aluminio y acetato de manganeso. Las cantidades para utilizar se calcularon a partir de la concentración deseada (1 % mol de MnO) (López *et al.*, 2017). Asimismo, se disolvieron tanto los alcóxidos de manganeso como la alúmina en 1-propanol y fueron puestos a reflujo por, al menos, 4 h. Una vez se tuvieron las soluciones homogéneas, estas se mezclaron nuevamente a reflujo. Seguido de hidrolizar la mezcla resultante con agua desionizada hasta la obtención un gel. Posteriormente, el gel se secó a 120°C por 4 h y calcinado a 550°C (5°/min) por 4 h.

2.1.1.2 Síntesis de los catalizadores soportados

Para la síntesis de los catalizadores, se utilizó la técnica de impregnación a volumen de poro de Mo y Co, mediante soluciones de heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto hexahidratado, en una relación molar de Co/(Co+Mo) = 0.3. Una vez finalizada la impregnación de Mo y Co, los catalizadores fueron sometidos a un ambiente húmedo, y se procedió a secarlos a 120 °C durante 2 h y se calcinaron a 400 °C durante 4 h.

2.1.2 Caracterización

Los catalizadores fueron caracterizados por cada una de las técnicas siguientes después de las etapas de secado y calcinación, para poder identificar las propiedades, estructuras y enlaces presentes en los mismos.

2.1.2.1 Potencial-Z

El pH afecta drásticamente el valor del potencial-z, ya que la carga neta en una superficie de un sólido está determinada por un equilibrio de protonación y deprotonación. Por tanto, si el valor del potencia-z es cero, los iones que se encuentran en el sólido en conjunto con los contraiones del medio, llegan al equilibrio; lo que posibilita la lectura experimental de un pH neto en la superficie del sólido.

Las mediciones de potencial-Z se realizaron mediante el equipo Malvern ZetaSizer Nano Zs90. Para ello, se tomaron 0.025g de soporte y se disolvieron en 50 mL de una solución de NaNO_3 0.01M. El pH se modificó con soluciones acuosas 0.01 M de NH_4OH y HNO_3 .

2.1.2.2 Fisisorción N_2

Esta técnica se emplea principalmente para identificar la textura porosa que posee un catalizador y para determinar su área superficial.

Los soportes fueron analizados con un equipo Micromeritics ASAP 2020. En el cual se colocaron 0.1 g de muestra para desgasificar a 300°C durante 4h y con una $P=30\text{mmHg}$.

Mediante la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) y el método BJH (con la isoterma de adsorción), se determinaron el área superficial y el tamaño de poro, respectivamente.

2.1.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

Esta técnica se origina al estudiar el comportamiento que presentan las ondas electromagnéticas en la región ultravioleta (UV) y visible (Vis), mismas que son reflejadas por un cuerpo sólido, líquido o gaseoso.

Los espectros se obtuvieron haciendo uso de un espectrómetro: Perkin-Elmer Lambda 35, mismo que está equipado con una esfera de integración y como referencia un Spectralon SRS-99-010, con un 99% de reflectancia. Además, los espectros obtenidos fueron tratados aplicando la función de Kubelka-Munk.

2.1.2.4 Espectroscopía Raman

Es una técnica que permite la identificación y asignación de parámetros moleculares, ya sean las longitudes de enlace o la geometría de las moléculas, mediante la interacción de la luz con los enlaces químicos dentro de un material.

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro BWTEK i-Raman Plus provisto con un microscopio (100, 50 y 20x), un láser de excitación de 532 nm y un detector HQE-CCD; realizando el barrido correspondiente a cada muestra entre 1200-100 cm^{-1} , y con una intensidad de láser de 50 mW.

2.1.3 Evaluación Catalítica

Los catalizadores se activaron por sulfuración mediante una línea de alimentación gaseosa de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ durante 4 h, en un reactor de lecho fijo y flujo continuo (4L/h) a 400°C . En el reactor, se colocaron 1 g de Al_2O_3 inerte, 0.01 g de catalizador previamente sulfurado y 1 g más de Al_2O_3 inerte, en este orden, de forma que la alúmina compacte el catalizador, con el propósito de evaluar la actividad del catalizador en la reacción de HDS. La temperatura inicial de la reacción fue de 280°C , la cual se mantuvo durante 15 h para obtener una actividad estable del catalizador sulfurado. Posteriormente, se aumentó la temperatura 20°C cada 2 h, hasta alcanzar una temperatura de 340°C . La presión de 30 bar se mantuvo constante durante toda la reacción. El flujo de la corriente de alimentación fue de $0.12\text{ cm}^3/\text{min}$ de líquido y $35\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 y se mantuvo sin cambios por el resto de la reacción. Cabe mencionar que el flujo de alimentación se preparó con una concentración de 500 ppm de S como dibenzotiofeno (DBT) diluido en heptano, en este, se añadió dodecano como estándar interno en la misma relación molar que el DBT.

Posteriormente, se evaluaron dos muestras por cada temperatura, utilizando un separador de gas-líquido. Finalmente, las muestras obtenidas se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer AutoSystem equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna ULTRA2 (25 m x 0.32 mm). El volumen de inyección fue de $1\ \mu\text{L}$.

Como principales productos de la reacción, se obtienen el Bifenilo (BF) y Ciclohexilbenceno (CHB).

A continuación, se presentan las fórmulas utilizadas para el cálculo de la conversión del DBT:

$$x_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\sum A_P}{\sum A_P + A_{DBT}}$$

Donde:

C_{DBT_0} y C_{DBT} = Concentraciones molares (mol L^{-1}), en el flujo de alimentación.

C_{DBT_0} = *Concentración del Dibenzotiofeno inicial*

C_{DBT} = *Concentración del Dibenzotiofeno final*

A_P = Áreas cromatográficas de los productos (BF y CHB).

Para el cálculo de las velocidades de reacción, se consideró una cinética de primer orden, y un reactor diferencial:

$$r_{DBT} = kC_{DBT}$$

$$k = C_{DBT}(1 - x_{DBT})$$

Donde la constante de primer orden se obtuvo como:

$$k = -\frac{F_{DBT_0}}{m_c C_{DBT_0}} \ln(1 - x_{DBT})$$

Por tanto, la reacción de pseudo primer orden:

$$r_{DBT_0} = -\frac{F_{DBT_0}}{m_c} \ln(1 - x_{DBT})$$

Donde:

r_{DBT_0} = Velocidad de reacción (mol seg⁻¹ g⁻¹)

k = Constante de velocidad (s⁻¹)

t = Tiempo (s)

F_{DBT_0} = Flujo de DBT (mol s⁻¹)

C_{DBT_0} = Concentración de DBT (mol L⁻¹)

m_c = Masa de catalizador (g)

x_{DBT} = Conversión del DBT

Las energías de activación para cada reacción se calcularon considerando una ecuación de primer orden:

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Donde:

A = Factor pre-exponencial

R = Constante universal de los gases (1.98717 cal mol⁻¹ K⁻¹)

T = Temperatura (K)

■ ***Capítulo 3***

3.1 Resultados

3.1 Resultados

3.1.1 Caracterización de los Soportes

3.1.1.1 Potencial Zeta

Las Figuras 4A y 4B muestran las curvas de potencial-Z de los soportes Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$, respectivamente. Ambas curvas presentan un comportamiento similar, la curva de potencial zeta inicia en valores en positivos y después cambian a valores negativos. Los hidroxilos superficiales anfotéricos se cargan positivamente a pH ácidos (Soporte- OH^{2+}) y en la región negativa se cargan negativamente (Soporte- OH^-). El punto en donde la curva de potencial zeta es cero, se asocia al punto de carga cero o punto isoeléctrico, en este punto el pH de la solución es igual a la carga neta superficial del soporte, por lo que es llamado pH neto superficial. En el caso del soporte de Al_2O_3 el pH neto superficial se encuentra un valor de 8.5, (Figura 4A). La Figura 4B muestra que el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$ presenta un pH neto superficial de 9.26. Lo que sugiere que la adición de MnO modifica la carga neta superficial al aumentar la capacidad de adsorber protones H^+ , es decir, el soporte es más básico.

La diferencia de los pH netos superficiales de los soportes permite sugerir que las especies acuosas de Co^{2+} y Mo^{6+} depositadas durante el paso de impregnación serán diferentes en cada soporte (López-Benitez *et. al*, 2017).

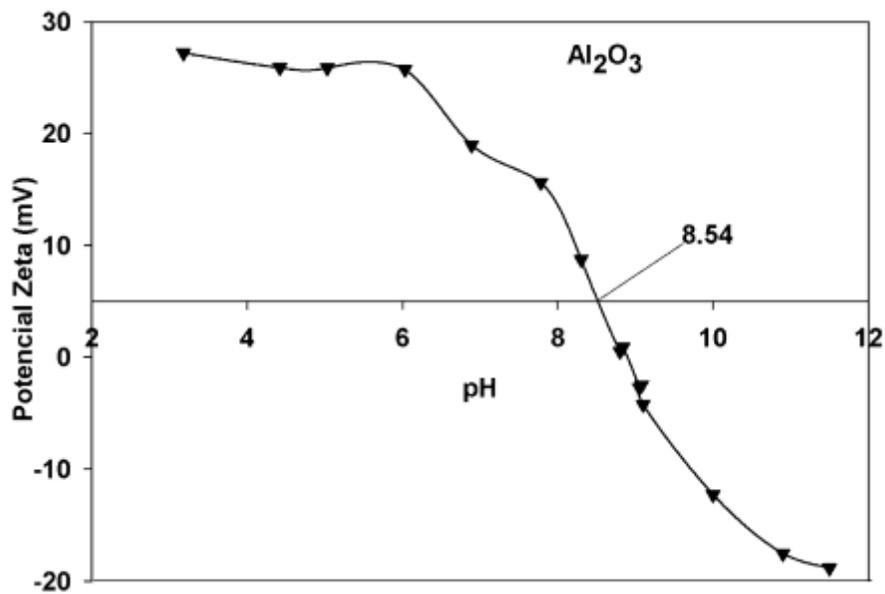
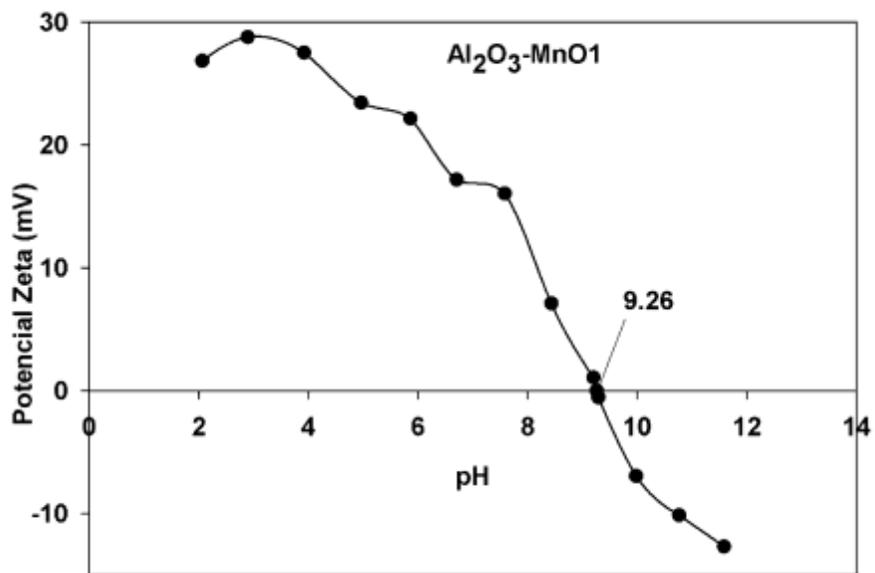
A) Al_2O_3 B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_1$

Figura 4. Curvas de Potencial Z de los soportes: A) Al_2O_3 y B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_1$.

3.1.1.2 Fisorción N₂

Las propiedades estructurales de los soportes se analizaron y se determinaron por fisorción de N₂. Las isothermas de adsorción de los soportes Al₂O₃ y Al₂O₃-Mn1 son de tipo IV, Figura 5, la cual se asocia a sólidos mesoporosos. De la misma manera, para ambos soportes, la histéresis de desorción es tipo H1, esto nos indica la obtención estructural de poros cilíndricos con forma y tamaño uniformes (Salinas, 2018).

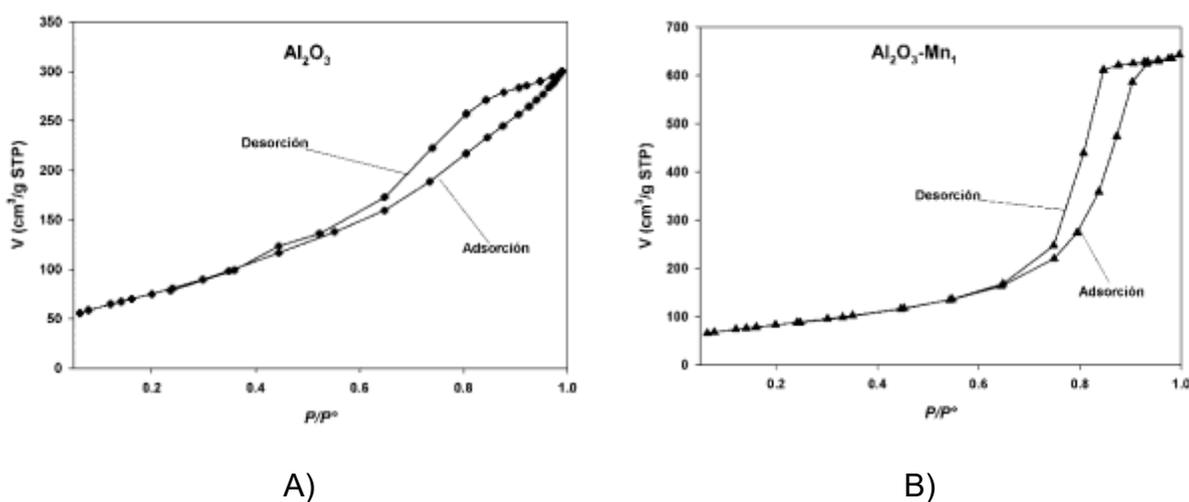


Figura 5. Isothermas de adsorción/desorción de los soportes: A) Al₂O₃ y B) Al₂O₃-Mn1.

A partir de las isothermas se asignaron las propiedades texturales de los soportes, como se muestra en la Tabla 2. El tamaño promedio de poro confirma la estructura de mesoporos cuyas medidas son de entre 2 y 50 nm. Para realizar la impregnación del catalizador, es de suma importancia conocer el volumen de poro, ya que de esta manera se puede determinar la cantidad exacta de disolución a utilizar; como se observa, los valores obtenidos para ambos soportes tuvieron una mínima diferencia entre ellos.

Asimismo, el soporte modificado con MnO aumentó el volumen de poro (1.7 cm³/g), lo que indica un área reactiva disponible mayor para el catalizador. Sin embargo, este soporte, Al₂O₃-Mn1, presenta un tamaño de poro (16 nm) menor al de Al₂O₃, como consecuencia la actividad del catalizador puede verse restringida debido a la difusión.

Tabla 2. Propiedades texturales de los Soportes.

Soporte	Área BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Tamaño promedio de poro (nm)
Al ₂ O ₃ (100 %)	275.7	1.4	20
Al ₂ O ₃ -Mn1	297.9	1.7	16

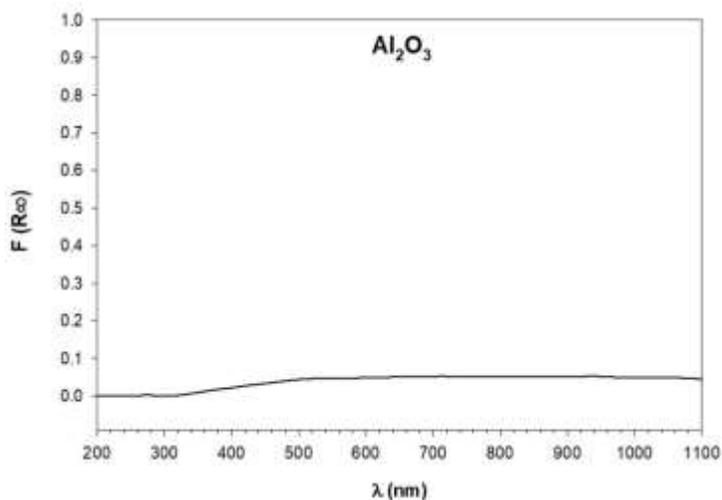
Además, el área superficial (área BET) indica la superficie disponible para que la fase activa se localice y, conforme a los resultados obtenidos, el área del soporte aumentó con la adición del MnO.

3.1.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

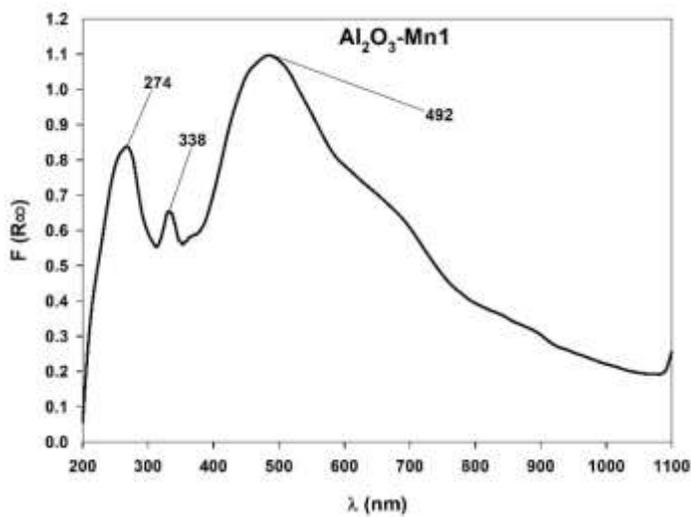
Los soportes de Al₂O₃ y Al₂O₃-Mn1 se analizaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis con la finalidad de determinar la composición de los soportes, en la Figura 6A no es posible observar bandas, ya que el efecto de fluorescencia en la alúmina es muy fuerte e imposibilita su detección.

En el caso del soporte Al₂O₃-Mn1, mostrado en la Figura 6B, se asignó el estado de oxidación del Mn, el espectro muestra dos bandas a 274 nm y 338 nm que corresponden a las transferencias de carga O²⁻→Mn²⁺ y O²⁻→Mn³⁺, respectivamente.

Asimismo, se observa una banda a 492 nm debida al Mn^{4+} , esto indica que el Mn^{2+} se oxida a Mn^{4+} (López *et al.*, 2017). De igual modo, descartamos la presencia de especies que pudieran interferir en las etapas consecuentes.



A)



B)

Figura 6. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes,

A) Al_2O_3 y B) Al_2O_3 -Mn1.

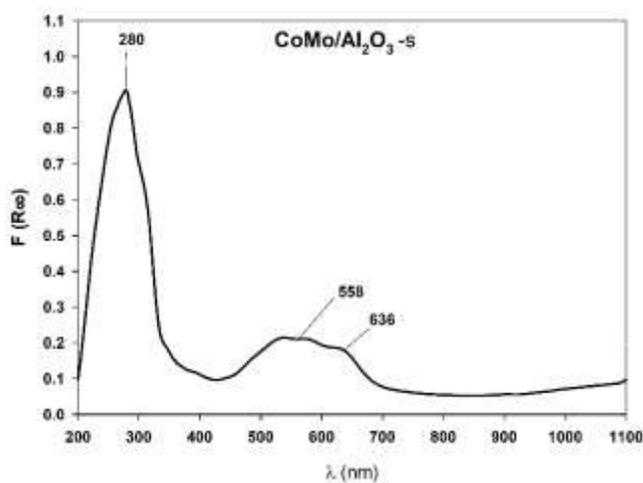
3.1.2 Caracterización de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$

3.1.2.1 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

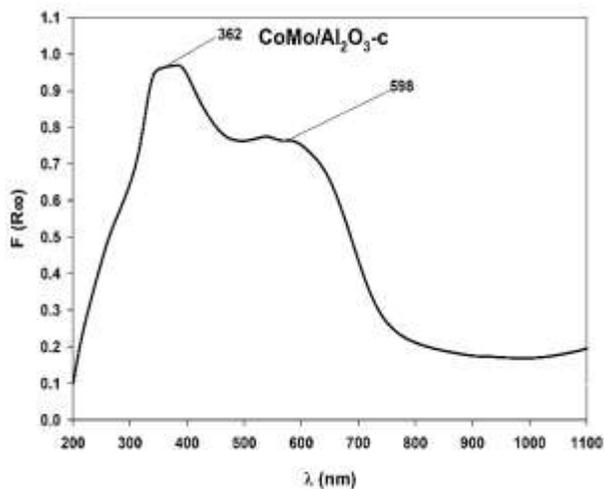
En las Figuras 7 y 8, se presentan los espectros obtenidos de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores de CoMo soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$, impregnados a $\text{pH}=7$, secos (-s) y calcinados (-c), respectivamente.

La banda de 280 nm observada en el soporte seco es característica del MoO_4^{2-} , Figura 7A. Después de la calcinación esta banda se desplaza hasta los 360 nm indicando una mayor polimerización de las especies de Mo^{6+} , Figura 7B.

La simetría del cobalto es también observada en la región entre 550-630 nm (Greenwood, N. N., & Earnshaw, 1984), Figura 7A y 7B. El Co^{2+} con geometría tetraédrica presenta bandas a 545, 580 y 630 nm, mientras que, el cobalto con una geometría octaédrica presenta bandas entre 476-519 nm. En este caso, la presencia de una banda ancha sugiere la presencia de ambas especies de Co.



A) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-s}$



B) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$

Figura 7. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del catalizador de CoMo soportados en Al_2O_3 , A) seco (-s) y B) calcinado (-c).

En el caso del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1-s}$, se observa la banda a 280 nm asociada a Mo, Figura 7A. Esta banda también puede traslaparse con las bandas asociadas a las transferencias de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. Respecto al cobalto, dos bandas a 530 y 633 nm asociadas a Co con simetría tetraédrica pueden observarse.

Después de la calcinación, una banda a 345 nm puede observarse, Figura 8B. Esta banda sugiere una mayor polimerización de las especies de Mo o una posible interacción entre el Co^{2+} y el soporte, permitiendo la formación de la espinela CoMnO . Además, la presencia de una banda ancha a 592 nm sugiere la presencia de ambas especies de Co^{2+} , tetraédrico y octaédrico.

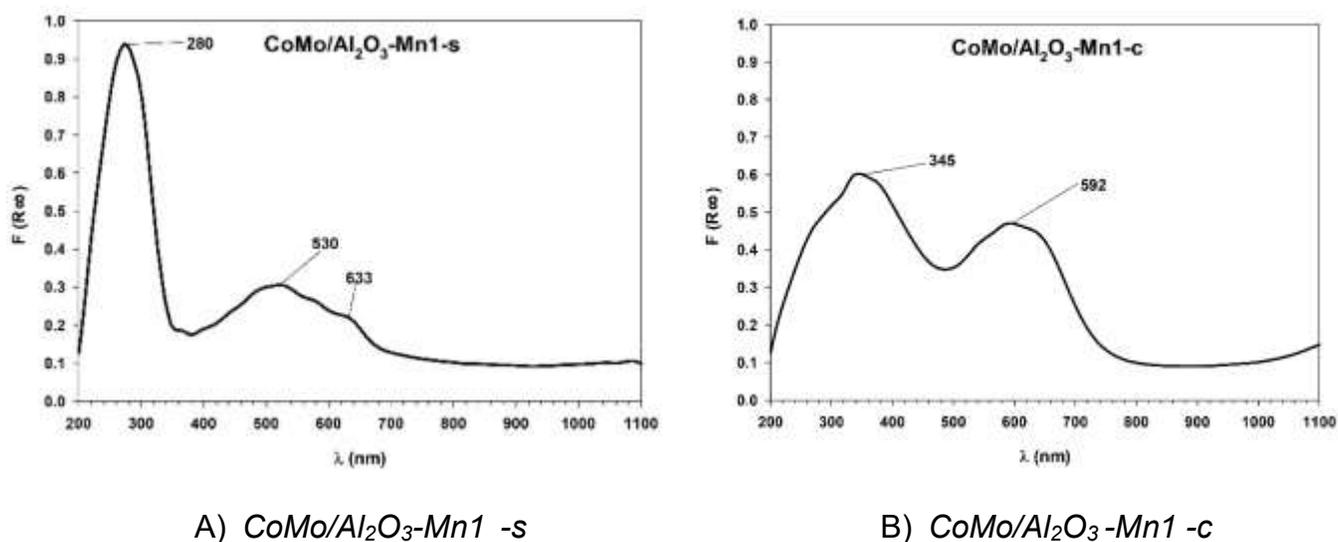
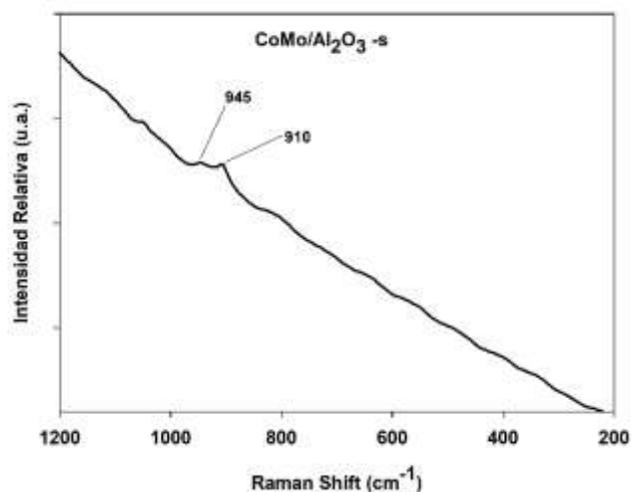


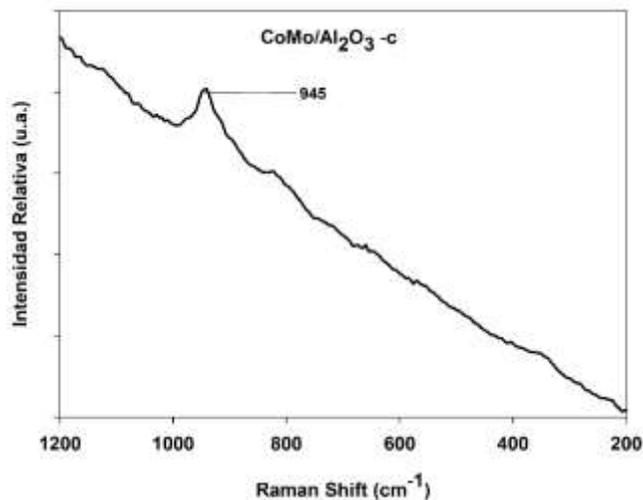
Figura 8. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del catalizador de CoMo soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$, seco (-s) y calcinado (-c).

3.1.2.2 Espectroscopía Raman

La técnica que proporciona información sobre las especies de Mo presentes en los catalizadores a evaluar es la Espectroscopía Raman. La Figura 9 muestra los espectros Raman del catalizador CoMo soportado en Al_2O_3 en las fases de secado y calcinación. En la Figura 9A el catalizador seco muestra dos bandas a 945 cm^{-1} y 910 cm^{-1} asociada a MoO_4^{2-} . La banda de los 945 cm^{-1} se mantiene tras la calcinación del catalizador, lo que sugiere que la especie MoO_4^{2-} está interactuando con Co^{2+} , Figura 9B (Lozano, 2018).



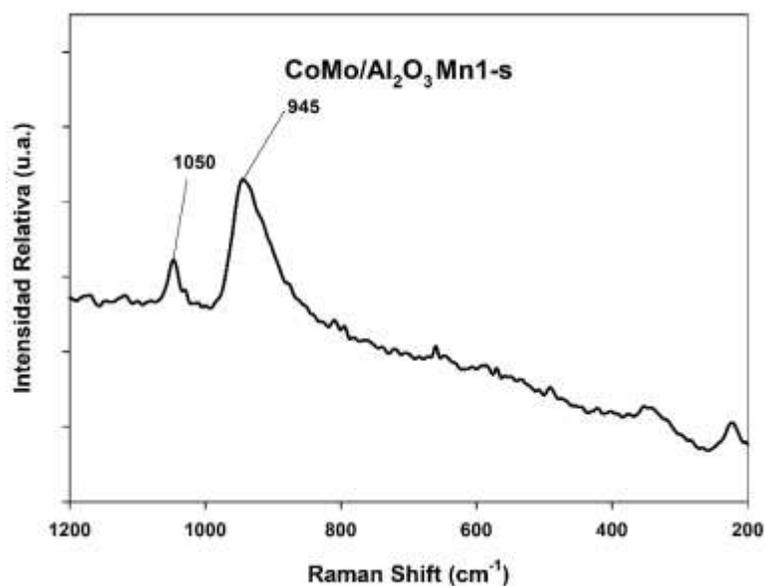
A)



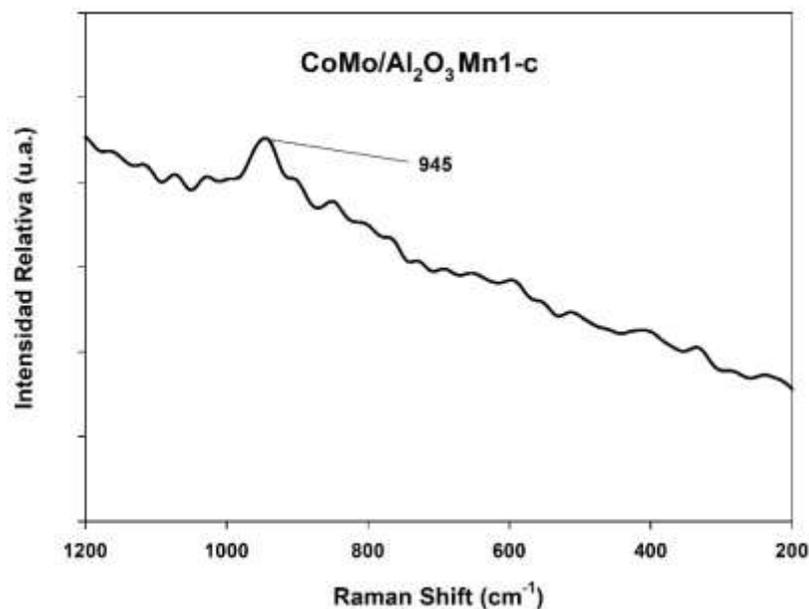
B)

Figura 9. Espectros Raman del catalizador CoMo soportado en Al_2O_3 , A) Seco y B) Calcinado.

En cambio, en el espectro del catalizador CoMo soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$ seco, Figura 10A, se observaron dos bandas: la primera en 1050 cm^{-1} que se asocia al ión nitrato de la sal precursora utilizada en la síntesis y la segunda en 945 cm^{-1} , la cual corresponde a la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6+}$. Mientras que para el catalizador CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$ en estado calcinado, Figura 10B, la ausencia de la señal de 1050 cm^{-1} , confirma que los iones de nitrato provenientes del precursor de nitrato de cobalto se han eliminado mediante el tratamiento térmico a 450 °C durante 4 h. Al mantenerse la banda de los 945 cm^{-1} , de la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6+}$, se asocia a la dispersión de especies octaédrica de Mo^{6+} en la superficie.



A)

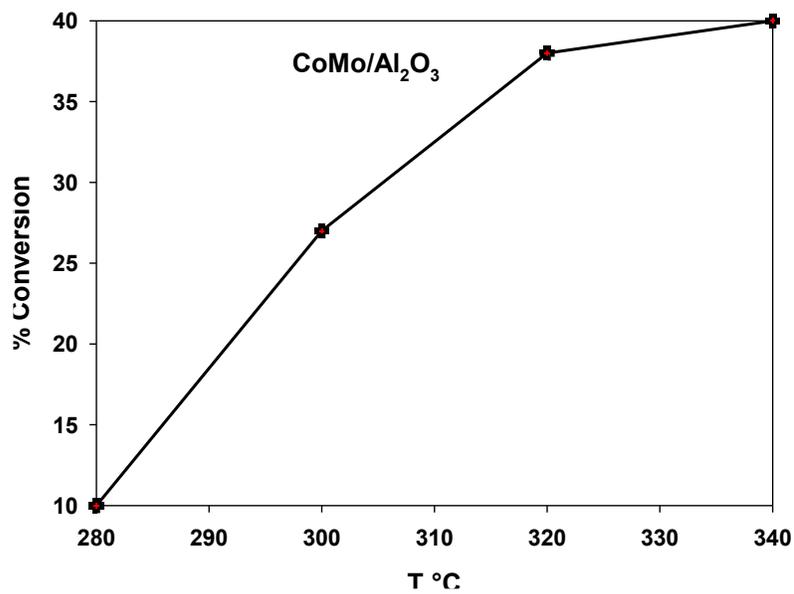


B)

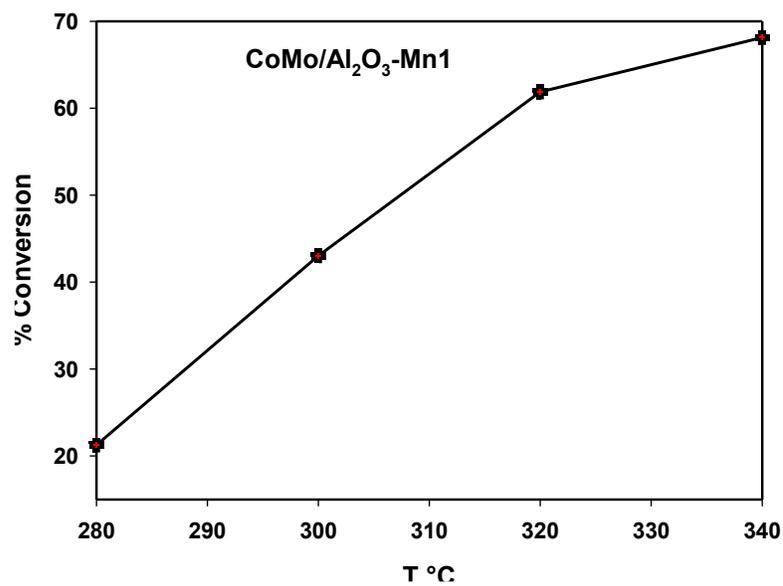
Figura 10. Espectros Raman de los catalizadores CoMo soportado en Al_2O_3 -Mn1, A) seco (-s) y B) calcinado (-c).

3.1.3 Evaluación catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de HDS de dibenzotiofeno a temperaturas de 280, 300, 320 y 340 °C, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. A temperaturas entre los 280-340 °C, el catalizador CoMo/ Al_2O_3 -Mn1 presenta porcentajes de conversión más altos que el catalizador CoMo soportado en Al_2O_3 , Figura 11. Los catalizadores exhiben un máximo de conversión a 340 °C. Es importante señalar que todos los catalizadores presentan conversiones menores al 100 %.



A)



B)

Figura 11. Efecto de la temperatura en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores: A) CoMo/Al₂O₃ y B) CoMo/Al₂O₃-Mn1

De acuerdo con la Tabla 3, los porcentajes de conversión y las velocidades de reacción aumentan conforme aumenta la temperatura, ya que se suministra una mayor energía a la reacción. Los resultados muestran que el catalizador que contiene Mn presenta mayores velocidades de reacción que el catalizador de referencia soportado en Al_2O_3 , mostrando un efecto positivo de la adición de manganeso.

Tabla 3. Resumen de los datos cinéticos obtenidos de la Evaluación de los catalizadores CoMo soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$ en la hidrodesulfuración de DBT ($P=30$ bar, 500 ppm S).

	T °C	% Conversión	% Selectividad Bifenilo	k ($\times 10^{-5}$ $\text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	r ($\times 10^{-7}$ $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ea (Cal mol^{-1})
CoMo/Al_2O_3	280	10.0	94	2.1	2.2	15.1
	300	27.1	95	6.4	6.7	
	320	38.2	96	9.7	10.1	
	340	40.0	98	10.3	10.8	
CoMo/Al_2O_3 -Mn1	280	21.3	94	4.8	5.0	13.8
	300	43.0	93	11.3	11.9	
	320	61.9	92	19.4	20.3	
	340	68.1	95	23.5	24.7	

Los procesos industriales se realizan generalmente a 300°C, por lo que esta temperatura será usada como referencia para discutir los resultados de velocidad de reacción, Figura 12.

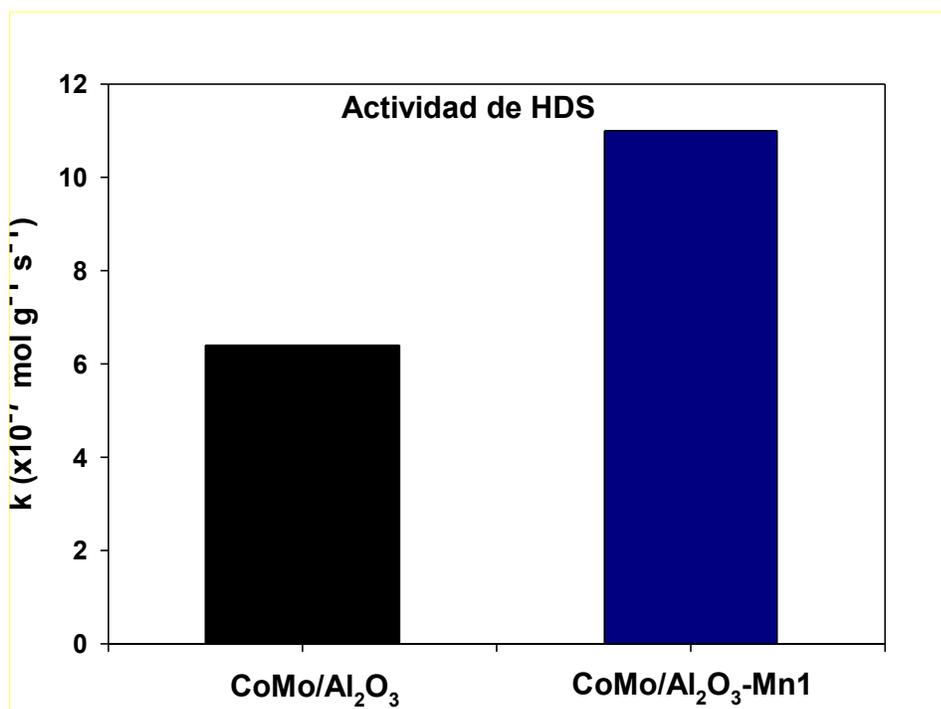


Figura 12. Actividad de HDS de los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-Mn1

A 300 °C, el catalizador CoMo/Al₂O₃ presenta una actividad de $6.7 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mientras que el catalizador CoMo/Al₂O₃-Mn1 es 78 % más activo con una actividad de $11.9 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Como referencia del efecto favorable del Mn, el trabajo previo publicado en nuestro laboratorio (López, *et. al.*, 2017) muestra que con catalizadores NiMo el Mn permite que el catalizador sea un 48 % más activo. En este caso, con el Co la actividad aumenta un 78 %. Esta alta actividad puede relacionarse a dos principales motivos. El primero se debe a la presencia de Mn (II) y Mn (III) en la superficie del catalizador (UV-vis, Figura 8). Estas especies permiten la interacción entre las especies

de Mo y el promotor. En este catalizador la formación de Mn (IV) no es observada, lo cual ocasionaría una mayor interacción entre el Co, el molibdeno y el soporte (López, Berhault, Guevara, *J Catal* 344 (2016) 59-76). Además, como es de esperar los catalizadores de CoMo son más selectivos en la generación de bifenilo, Tabla 3, esta selectividad es ligeramente mayor a la reportada con los catalizadores NiMo (Acela applied). La Figura 3 sugiere que la selectividad de bifenilo se debe al mecanismo de desulfuración directa, la cual consume menos hidrogeno que la ruta de hidrogenación. Lo que sugiere que los catalizadores son selectivos a la ruta de desulfuración directa.

Por otro lado, los resultados de espectroscopía Raman sugieren la presencia de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Figura 10 B), la cual es una especie que favorece la formación de especies activas después de la sulfuración. De acuerdo con los resultados de caracterización de esta tesis, el Mn (II y III) presente en este catalizador permite una adecuada interacción $\text{Co}^{2+}(\text{Td})/\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

■ ***Capítulo 4***

4.1 Conclusiones

4.2 Referencias

4.1 Conclusiones

Como resultado del estudio realizado para los catalizadores de CoMo soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, es posible concluir que se obtienen mejores propiedades texturales (volumen de poro y área superficial específica) a partir de soportes modificados con óxidos mixtos comparado con soportes de óxidos puros. Al tener soportes mesoporosos en los cuales el tamaño de los poros se encuentra entre 2 y 50 nm, se favorece la eliminación de los compuestos de azufre.

Además, la concentración de Mn utilizada en el soporte puede influir en la determinación de las especies de Co y Mo formadas durante las etapas de secado y calcinación, ya que al propiciar la presencia del Mn^{2+} y Mn^{4+} se ve favorecida la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, misma que interactúa con el Co^{2+} y que, también, podría ocasionar una mayor dispersión al sulfurar el catalizador de CoMo.

Los catalizadores que desulfuran por vía directa (DDS) consumen menos H_2 , como este es el caso del catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-MnO1}$, esta propiedad resulta beneficiosa para los procesos de hidrodesulfuración de los combustibles derivados del petróleo.

Por último, el catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$ mostró mayor velocidad de reacción que el $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ a 280-340°C. A 300 °C, el $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-Mn1}$ fue un 78 % más activo que el $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, lo que sugiere que la presencia de manganeso en el catalizador permite una mejor interacción entre las especies de Molibdeno y el promotor. Además, se observó la formación de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, que favorece la actividad del catalizador después de la sulfuración.

De cara a futuras investigaciones, sería conveniente preparar y analizar soportes con diferentes concentraciones de manganeso para determinar el efecto sinérgico del Co sobre el MoS₂ en procesos de hidrodeshulfuración. Otra opción viable, podría ser cambiar al Cobalto como promotor por otros metales de transición tales como el Rodio o Iridio, mismos que pertenecen al grupo 9 de la tabla periódica y pueden presentar propiedades similares a las evaluadas en el Cobalto.

4.2 Referencias

- Álvarez, M., y Cedeño, L. (2021). Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26).
- Aránguez, E., Ordóñez, J. M., Serrano, J., Aragonés, N., Fernández-Patier, R., Gandarillas, A., y Galán, I. (1999). Contaminantes atmosféricos y su vigilancia. *Revista española de salud pública*, 73(2), 123-132.
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., y de Rio Amador, E. (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37-60.
- Blumberg, K., Walsh, C., y Pera, K. (2003). Low-Sulfur Gasoline & Diesel: The Key to Lower Vehicle Emissions. *The International Council on Clean Transportation (ICCT)*, 8(66).
- Gatica, J., Castiglioni, J., de los Santos, C., Yeste, M. P., Cifredo, G., Torres, M., y Vidala, H. (2016). Monolitos honeycomb de arcilla recubiertos de arcilla pilareada como soporte de catalizadores de manganeso para la oxidación total de COVs. *XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Montevideo, Uruguay. 03-07*.
- Greenwood, N., y Earnshaw, A. (1984). Cobalt, Rhodium and Iridium. *Chemistry of the elements. Elsevier eBooks*. 31(26), 1113-1143.

- López, A., Berhault, G., y Guevara, A. (2017). NiMo catalysts supported on Mn-Al₂O₃ for dibenzothiophene hydrodesulfurization application. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 28-41
- López-Benítez, A., Berhault, G., Burel, L., & Guevara-Lara, A. (2017). Novel NiW hydrodesulfurization catalysts supported on sol-gel Mn-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 354, 197-212.
- López, M., Forgiionny, A., López, D., y Moreno, A. (2014). Óxidos mixtos del tipo Co x Oy/ MgO-Al₂O₃ y su promoción con rutenio como catalizadores para la síntesis Fischer-Tropsch. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 38(146), 93-103.
- Lozano, C. (2018). Estudio del efecto de la concentración de Ni sobre la actividad de catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno. (*Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*).
- Mendoza, M., (2014). Nanocatalizadores a base de sulfuros de metales de transición soportados sobre sílices mesoporosas para reacciones de hds (*tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México*).
- Oyama, S., y Lee, Y. (2008). The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT. *Journal of Catalysis*, 258(2), 393-400.

- Pozan, G. S. (2012). Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalyts for toluene combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, 124-130.
- Rodríguez L., Puello-Polo E., Castellar-Ortega G., "Hidrodesulfuración de un diésel modelo utilizando catalizadores de CoMo soportados sobre γ -Al₂O₃-ZnO", *Prospectiva*, 21(1), 103-112.
- Romo, D. (2016). Refinación de petróleo en México y perspectiva de la reforma energética. *Problemas del desarrollo*, 47(187), 139-164.
- Salinas, L. (2018). *Estudio de la caracterización NiW soportados en MgO-Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno: Efecto de la cantidad de Ni y del pH de impregnación. (Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo).*
- Salinas, L. (2021). Importancia del estudio de catalizadores para la reducción de compuestos organoazufrados en gasolinas y diésel. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 8(16), 48-53.
- Valderrama, A., Flores, J., Bejar, M., & Quispe, C. (2009). Desgaste en los sistemas de inyección diesel por efecto del elevado contenido de azufre en el petróleo diesel 2. *Revista de investigación de física*, 12(02), 30-37.
- Velázquez-Alonso, F., Otazo-Sánchez, E. M., Hernández-Juárez, M., Villagómez-Ibarra, J. R., González-Ramírez, C. A., & Vizcaíno-García, F. (2021). Nuevos Retos

Operativos para la Industria de Refinación en México. *Pađi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 9(17), 17-23.

Wang, X., Fang, H., Zhao, Z., Duan, A., Xu, C., Chen, Z., y Chi, K. (2015). Effect of promoters on the HDS activity of alumina-supported Co–Mo sulfide catalysts. *RSC advances*, 5(121).