

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES CO-MO EN VARIOS
SOPORTES**

**SÍNTESIS DE UN CATALIZADOR DE CO Y MO SOPORTADO EN
GAMMA ALÚMINA MESOPOROSA**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

DANNY ISRAEL PARCO GUAMARICA

danny.parco@epn.edu.ec


DIRECTOR: DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

diana.endara@epn.edu.ec

DMQ, FEBRERO 2022

CERTIFICACIONES

Yo, DANNY ISRAEL PARCO GUAMARICA declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Danny 

DANNY ISRAEL PARCO GUAMARICA

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por DANNY ISRAEL PARCO GUAMARICA, bajo mi supervisión.

DIANA ENDARA
DRANICHNIKOVA

Firmado digitalmente por DIANA ENDARA
DRANICHNIKOVA
Nombre de reconocimiento (DN): cn=DIANA
ENDARA DRANICHNIKOVA,
serialNumber=150421160419, ou=ENTIDAD
DE CERTIFICACION DE INFORMACION,
o=SECURITY DATA S.A. 2, c=EC
Fecha: 2022.02.25 12:10:11 -05'00'

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

DANNY ISRALE PARCO GUAMARICA

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres Isrrael Parco e Ilda Guamarica, cuyo amor, esfuerzo y paciencia me han permitido culminar con éxito esta etapa de mi vida, su apoyo incondicional me permitió superar los obstáculos más difíciles, soñar más alto y alcanzar mis anhelos.

A mis hermanos Marco, Santiago y Yajarica por su cariño y compañía, que siempre me motivaron para seguir adelante. A toda mi familia y muy especialmente a mi tío Andivar Parco que siempre estuvo a mi lado motivándome y cuidándome; tu partida ha dejado un vacío irreparable, pero tu recuerdo y tus sabias palabras resonaran por siempre en memoria.

AGRADECIMIENTO

Expreso mi profundo agradecimiento a la Escuela Politécnica Nacional y al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) por abrirme las puertas y permitirme realizar mi trabajo de investigación en sus instalaciones. A mi directora de proyecto Ing. Diana Endara Dranichnikova PhD, por haberme permitido trabajar a su cargo y guiarme de la mejor manera para culminar este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTO	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO	V
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. METODOLOGÍA	3
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	4
4. CONCLUSIONES	7
REFERENCIAS	7
ANEXOS.....	10

Síntesis de un Catalizador de Co y Mo Soportado en Gamma Alúmina Mesoporosa

Parco Guamarica, Danny Israel

Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador

Resumen: La gamma alúmina ha sido utilizada ampliamente como soporte de catalizadores, adsorbente e intercambiador iónico debido a sus propiedades texturales y catalíticas, las cuales se pueden ajustar variando los parámetros de síntesis, entre estos la temperatura de tratamiento hidrotermal. Se ha reportado ampliamente la disminución de las propiedades texturales de la gamma alúmina al utilizar agentes directores de estructura (ADE) durante su síntesis, lo que tiene un impacto significativo sobre las especies catalíticamente activas. En este trabajo se sintetizó un catalizador de cobalto y molibdeno soportado sobre gamma alúmina, para lo cual primero se fabrican tres soportes por vía sol gel en ausencia de ADE, a temperaturas de tratamiento hidrotermal (TH) de 45°C, 65 °C y 85°C, de los cuales se seleccionó uno para ser impregnado con Co y Mo. Los resultados obtenidos sugieren que el aumento de temperatura de TH provoca un incremento del orden interno de la celda unitaria de gamma alúmina, lo que favoreció la obtención de un catalizador con morfología esferoidal compacta, una densidad de Mo de 3,67 at_{Mo}/nm², superficie específica de 225,30 m²/g, volumen de poro de 0,64 cm³/g y diámetro de poro de 7,12 nm, que no variaron significativamente en comparación con el soporte original y se ajustaron a los valores recomendados en literatura, lo que permitió obtener especies catalíticas activas.

Palabras clave: Gamma Alúmina, Mesoporos, Cobalto, Molibdeno, Síntesis Hidrotermal.

Synthesis of a Supported Co and Mo Catalyst on Mesoporous Gamma Alumina

Abstract: Gamma alumina has been widely used as a catalyst support, adsorbent and ion exchanger due to its textural and catalytic properties, which can be adjusted by varying the synthesis parameters such as the hydrothermal treatment temperature. The decrease of the textural properties of gamma alumina when using structure-directing agents (SDA) during its synthesis has been widely reported, which has a significant impact on the catalytic active species. In the following work, a cobalt and molybdenum catalyst supported on gamma alumina was synthesized. In order to do the synthesis, first, three supports were synthesized via sol-gel in the absence of SDA at hydrothermal treatment temperatures (HT) of 45°C, 65°C and 85°C, out of the three supports one was selected to be impregnated with Co and Mo. The results obtained suggest that the increase in HT temperature causes an increase in the internal order of the gamma alumina unit cell, which favored obtaining a catalyst with compact spheroidal morphology, a Mo density of 3.67 at_{Mo}/nm², a specific surface area of 225.30 m²/g, a pore volume of 0.64 cm³/g, and a pore diameter of 7.12 nm, this results did not vary significantly compared to the original support and fitted the values recommended by literature, according to this, active catalytic species were obtained.

Keywords: Gamma Alumina, Mesopores, Cobalt, Molybdenum, Hydrothermal Synthesis.

1. INTRODUCCIÓN

El éxito de las primeras investigaciones de Mobile sobre la síntesis de tamices moleculares mesoporosos de la familia M-41S, utilizando interacciones electrostáticas entre tensoactivos catiónicos y precursores aniónicos, abrieron una nueva área de investigación acerca de soportes porosos inorgánicos con aplicaciones en catálisis. El posterior desarrollo de una metodología de mesoestructuración aplicada a óxidos metálicos permitió obtener materiales mesoporosos, amorfos, y cristalinos como la titania, la zirconia y la alumina mesoporosa, siendo esta última utilizada ampliamente como

adsorbente, intercambiador de iones, catalizador y soporte de catalizadores, en varios procesos de la industria química, entre ellos la hidrodesulfurización (HDS) de derivados del petróleo (Bagshaw & Pinnavaia, 1996; Kresge et al., 1992).

La HDS es un proceso químico catalítico utilizado ampliamente en la refinación de petróleo para disminuir la concentración de azufre presente en productos como la gasolina, diésel, jet fuel y lubricantes; además, la reducción del azufre permite minimizar el envenenamiento prematuro de los catalizadores aguas abajo del proceso de HDS. Con el objetivo de reducir las emisiones de dióxido de azufre a la atmósfera,

en las últimas décadas las regulaciones sobre el contenido de azufre para el transporte han ido evolucionando hasta situarse actualmente en 10 ppm en Europa, 15 ppm en EEUU y 50 ppm en Ecuador. Debido a esto se ha vuelto indispensable implementar mejoras drásticas al proceso de HDS que pueden lograrse mediante el desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas (Directiva 2009/30/CE Del Parlamento Europeo, 2009; Gary et al., 2007; Hicks et al., 2003; Kim et al., 2014; Ortiz, 2014; Zarrabi et al., 2015).

Los catalizadores convencionales de HDS están compuestos por laminas manométricas de MoS₂, promovidos por átomos de cobalto, dispersos en una matriz de soporte como carbón, alúmina, aluminosilicatos, zeolitas y arcillas mesoporosas. La fase activa (CoMo-S) se obtiene mediante sulfuración del precursor de óxido, el cual es preparado mediante impregnación por humedad incipiente de los precursores (generalmente, nitrato de cobalto y heptamolibdato de amonio) sobre la matriz porosa. Las propiedades morfoestructurales del soporte determinan la efectividad del catalizador: La superficie específica (SE) y el volumen de poro (Vp) definen la dispersión de la fase activa, mientras que el volumen de poro limita las cargas de metal que se pueden alcanzar; por otro lado un mayor diámetro de poro (Dp) mejora la difusión de los reactivos hacia los sitios activos, permitiendo además acomodar moléculas de sustrato más grandes que son similares a los contaminantes de azufre provenientes de las reservas de petróleo (Hicks et al., 2003; Le Page, 1978; Miño et al., 2016).

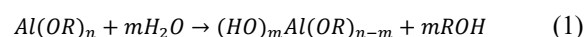
La alúmina (Al₂O₃) es el soporte de catalizador más utilizado en la HDS debido a sus deseables propiedades texturales y superficiales como: Alta SE, que dependiendo de la síntesis puede alcanzar los 700 m²/g, un Dp de entre al menos 2 y 10 nm, resistencia mecánica y térmica ajustables mediante la variación de las condiciones de síntesis. Las alúminas presentan distintas estructuras cristalinas, que dependen del grado de deshidratación del oxo/hidróxido de aluminio (AlOOH.xH₂O) del que se origine (Benítez-Guerrero et al., 2013; Hicks et al., 2003; Márquez-Alvarez et al., 2008).

De acuerdo a sus estructuras cristalinas las alúminas se clasifican en dos grupos: 1) alúminas de transición de baja temperatura con deshidratación por debajo de 600 °C y contenido de H₂O menor a 0,6 % (ro (ρ), chi (χ), eta (η) y gamma (γ)-alúmina); alúminas de transición de alta temperatura obtenidas a temperaturas mayores a 900°C, prácticamente anhidras (kappa (κ), delta (δ), tita (θ) y alfa (α)-alúmina), siendo la α-Al₂O₃ la forma cristalina más estable. La gamma alúmina presenta estructuras cúbicas y tetragonales que se pueden considerar como redes de tipo espinela distorsionadas con defectos estructurales (Wells, 1984).

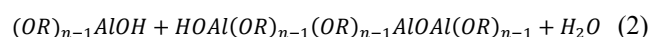
La alúmina se produce mediante la deshidratación-calcinación de pseudoboehmita, la cual es un oxo/hidróxido de aluminio compuesto por boehmita (γ-AlOOH) con un mayor contenido de agua. Existen tres métodos para la obtención de pseudoboehmita: El método Bayer, precipitación por neutralización y ruta sol gel. La ruta sol gel consiste en la producción de un sol (suspensión coloidal) y su posterior deshidratación para obtener un gel que será tratado térmicamente. La ruta sol gel es ampliamente usada en la

producción de alúminas por su sencillez y versatilidad a la hora de formar redes poliméricas inorgánicas a través de reacciones de hidrolisis y condensación de precursores moleculares sintéticos (Brinker & Scherer, 1990; Moroz et al., 2006; Munhoz Jr. et al., 2006; Schwarz et al., 1995).

En la preparación de las dispersiones coloidales (soles) se utilizan dos tipos de precursores metálicos moleculares: sales inorgánicas como nitratos y cloruros de aluminio y compuestos metalorgánicos especialmente, etilatos, metilatos, alcoholatos y alcóxidos (isopropóxidos y sec-butoxidos de aluminio), por otro lado los solventes más usados son alcoholes, agua (funciona también como reactivo) y benceno. La elevada reactividad de los alcóxidos con componentes nucleofílicos (como el agua) los convierte en el precursor más empleado en la ruta sol gel. Los alcóxidos de aluminio se hidrolizan para formar coloides siguiendo el mecanismo general de reacción de la Ecuación 1 (Schwarz et al., 1995; Yoldas, 1975).



Las reacciones de condensación que se efectúan entre moléculas parcialmente hidrolizadas, formando agua (Ecuación 2) o un alcohol (Ecuación 3).



La gelificación se caracteriza por la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa la cual es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol a través de las reacciones de condensación y fuerzas de atracción intermoleculares. Las características del oxo/hidróxido de aluminio (Ecuación 1) dependerán del precursor empleado, la concentración, la temperatura de hidrolisis, la velocidad de mezcla, el tiempo de calcinación (Schwarz et al., 1995; Yoldas, 1975).

Los oxo/hidróxidos producto de la reacción de hidrolisis con precursores alcóxidos son gibbsita (γ-Al(OH)₃) y bayerita (α-Al(OH)₃) que bajo condiciones hidrotermales se descomponen a boehmita (γ-AlOOH) la cual con un posterior secado y calcinado se transforma en gamma alúmina (γ-Al₂O₃) (Munhoz Jr. et al., 2006).

La síntesis exitosa de alúmina mesoporosa de Vaudry et al. (1996), conllevó una mejora importante de las propiedades texturales y superficiales de los soportes de alúmina para catalizadores. Actualmente la síntesis de alúmina mesoestructurada organizada, se basa en procesos sol gel en presencia de agentes directores de estructura (ADE) blandos (compuestos orgánicos surfactantes o no surfactantes) o duros (polímeros de cadena larga) aniónicos, catiónicos o neutros. En el estudio realizado por Vaudry et al. (1996) utilizaron precursores de alcóxidos de aluminio en soluciones alcohólicas junto con tensoactivos aniónicos de ácidos carboxílicos obteniendo alúminas mesoporosas desordenadas con alta área superficial (710 m²/g) y baja estabilidad térmica, reduciendo su superficie específica en hasta un 49 % a

mayores temperaturas de calcinación. Posteriormente Deng et al. (2003) utilizaron tensoactivos catiónicos obteniendo alúminas macro-meso porosas con tamaños de poro de hasta 300 nm, sin embargo las muestras eran desordenadas y poco homogéneas. Paralelamente González-Peña et al. (2001) sintetizaron alúminas mesoporosas usando sec-butóxido de aluminio como precursor y tensoactivos no iónicos (tipo Tergitol y Triton) como moldes obteniendo cristales delgados de bohemia que favorecen el incremento posterior del área superficial, además se confirmó que se puede controlar el tamaño de poro. Por otro lado Yang et al. (1998) utilizaron copolímero tribloque Pluronic P123 como agente director de estructura (no iónico) obteniéndose gamma alúminas de tamaños de poro altos (14 nm) y área superficiales de alrededor de 300 m²/g (Márquez-Alvarez et al., 2008).

Miño et al. (2016) también utilizaron Pluronic P123 como agente director para obtener gamma alúmina con superficies específicas de hasta 438 m²/g, volúmenes de poro superiores a los 0,46 cm³/g y diámetros de poro mayores a 5 nm, alcanzando una carga del precursor óxido (27 % MoO₃) mayor que en la alúmina comercial (14,1 %). Por otro lado las propiedades texturales disminuyeron, con una pérdida de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de 34, 51 y 19 % respectivamente. Los ensayos realizados por Zhang y Pinnavaia (1998) también informan de una reducción del 32 % de la superficie BET cuando el soporte de alúmina dopada es sometido a un incremento de temperatura de 500 a 600°C. La pérdida de propiedades texturales no solo se limita a la síntesis por la ruta sol gel; Miño et al. (2017) sintetizaron gamma alúmina por el método de precipitación por neutralización utilizando el copolímero tribloque Pluronic P123, alcanzando pérdidas de superficie específica del soporte de hasta el 19 % y de diámetro de poro en un 64 % luego del proceso de impregnación con Co y Mo.

En el presente trabajo se sintetizó un catalizador de Co y Mo soportado sobre gamma alúmina mesoporosa obtenida mediante la ruta sol gel en ausencia de agente. Previo a la impregnación se obtuvieron tres soportes sintetizados a diferentes temperaturas de tratamiento hidrotérmico, de los cuales se seleccionó aquel que presentó mayor orden dentro de la celda unitaria. El catalizador y el soporte fueron caracterizados y los resultados fueron comparados con los esperados en literatura.

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis del soporte

La gamma alúmina presentada en este trabajo se sintetizó mediante la ruta sol gen en ausencia de un ADE. Los compuestos utilizados durante la síntesis fueron: tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 97%) como fuente de aluminio, agua destilada como componente nucleofílico en la hidrólisis y 1-butanol (Aldrich, 99,5%) como disolvente. La composición molar de la solución de reacción fue 1-Al: 15-ButOH: 2,9-H₂O; para conseguirla, primero se agregaron (gota a gota) 13,10 mL de tri-sec-butóxido de aluminio sobre 66,70 mL de 1-butanol a una temperatura de 15 °C bajo agitación magnética a 400 rpm durante 1 h. Posteriormente se preparó una solución de 1-butanol/agua (VButOH/VH₂O=1) mediante

la adición de 1,20 mL de H₂O sobre 1,20 mL de 1-butanol, bajo agitación a 400 rpm durante 2 min. La etapa de hidrólisis se efectúa mediante la adición gota a gota de la solución 1-butanol/agua. La solución se dejó madurar bajo agitación durante 4 h. Seguidamente el gel formado se transfirió a un reactor de teflón de 45 mL revestido de acero inoxidable y se realizó un tratamiento hidrotérmico a 45 °C durante 40 hr en condiciones estáticas. Este procedimiento se replicó variando la temperatura de tratamiento hidrotérmico a 65 y 85°C. A continuación, el producto obtenido se recuperó por filtración, se lavó con 1-butanol y luego se secó a 60°C durante 24 hr. Finalmente, el sólido seco fue sometido a un proceso de calcinación a 600 °C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 20 °C/min (Miño et al., 2016).

2.2 Síntesis de catalizadores

Los precursores oxídicos de CoMo fueron preparados a través del método de impregnación por humedad incipiente utilizando una solución de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) y nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂), esta solución en adelante se denominará Co₂Mo₁₀. La concentración de la solución se calculó buscando una densidad de molibdeno de 4atMo/nm² en el catalizador final y una relación molar Co/Mo de 0,5. La solución se preparó colocando 2,95 g de heptamolibdato de amonio y 2,48 g de nitrato de cobalto dentro de un matraz aforado de 25 ml, llenando con agua destilada hasta la línea de aforo y homogenizando. La solución de impregnación tenía una concentración de 0,01 M de heptamolibdato de amonio y 0,33 M de nitrato de cobalto. El volumen de solución utilizado durante la impregnación es tres veces el volumen poroso del soporte. La impregnación se realizó mediante la adición gota a gota de 14,20 mL de la solución Co₂Mo₁₀ sobre 5,68 g del soporte, seguida de una maduración de 2 h a temperatura ambiente, para asegurar un llenado total de los poros por la solución de impregnación. Posteriormente, el producto obtenido se secó durante 12 h a 100°C, antes de calcinarlo a 500 °C durante 4 h dentro de un horno tubular con un flujo de aire de 450 L/h y una rampa de calentamiento de 5°C/min (Ferrari et al., 2002; Miño et al., 2016).

2.3 Caracterización de los materiales

Los soportes de gamma alúmina se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), fisiorción de nitrógeno por el método BET y microscopía electrónica de barrido (MEB); las cargas de los precursores oxídicos se determinaron mediante absorción atómica (AA). Los patrones XRD se obtuvieron en un difractómetro D8 ADVANCE Bruker con radiación CuKα (λ = 1.5406 Å), utilizando el método de exploración continua para recopilar datos de 2θ entre 3° y 70°, con paso de 0.1° y un tiempo de integración de 4 s. Los espectros FTIR se obtuvieron mediante un espectrómetro Perkin-Elmer en el modo de transmisión en el rango de 4000-400 cm⁻¹. Previo al análisis se preparó una pastilla con la muestra usando la técnica de KBr; primero 5 mg de alúmina se trituraron en un mortero de ágata junto con 200 mg KBr (relación Alúmina: KBr de 1:40) previamente seco durante 4 h a 80 °C, luego la mezcla se comprimió bajo 7,5 tnf en una prensa hidráulica manual Specac para formar una pastilla. Las isothermas de adsorción – desorción se obtuvieron a 77 K

utilizando un instrumento automatizado QUANTACHROME Instruments Nova4200e. Previo al análisis una masa conocida de muestra (alrededor de 0,10 g) se sometió a un proceso de desgasificación a 150 °C durante al menos 12 h bajo un vacío de $1,3 \times 10^{-4}$ Pa. El área superficial del soporte se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET); el volumen y tamaño de poro se estimaron por el método DFT (Density Functional Theory). La estructura morfológica de los soportes se examinó por microscopia electrónica de barrido (MEB). También se utilizó una sonda de análisis de rayos X para determinar la composición química elemental de la superficie del soporte. Previo al análisis de AA se realizó una disgregación ácida asistida por microondas, en la que utilizaron ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorhídrico (HF) y ácido clorhídrico (HCl) (Costa et al., 1999; Ferrari et al., 2002; Hossein et al., 2010; Rozita et al., 2010).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron soportes de gamma alúmina (en adelante denominados Al) mediante la ruta sol gel, por hidrólisis de un precursor alcóxido (sec-butóxido de aluminio), variando la temperatura de tratamiento hidrotérmico: 45 °C (Al-A), 65 °C (Al-B), 85 °C (Al-C). Entre los soportes obtenidos se seleccionó uno para ser utilizado como soporte de un catalizador de CoMo, con base en su estructura cristalina. Los patrones DRX de los soportes obtenidos fueron graficados entre 10° y 70° para el ángulo 2θ , junto con el difractograma del estándar ICDD n° 10-0425 correspondiente a gamma alúmina, como se muestra en la Figura 1. Los patrones DRX de los tres soportes obtenidos presentan siete picos de difracción débiles ubicados en los ángulos $2\theta = 19,6; 31,9; 37,6; 39,5; 45,4; 60,9$ y $67,0$ los cuales pueden asignarse a los planos cristalinos con índice de Miller de (111), (220), (311), (222), (400), (511) y (440) respectivamente. La ubicación 2θ y los índices de Miller de los picos de todos los difractogramas, se indexaron fácilmente con el estándar ICDD n° 10-0425, por lo que se puede afirmar que todos los soportes obtenidos (Al-A, Al-B y Al-C) tienen estructuras cristalinas de gamma alúmina, que de acuerdo con Zhou y Snyder (1991) es una estructura de espinela defectuosa formada por una subred cubica compacta ligeramente distorsionada de aniones de oxígeno, mientras que los cationes Al^{3+} ocupan las posiciones tetraédricas y octaédricas dejando vacantes (defectos) en la estructura para satisfacer la estequiometría Al_2O_3 .

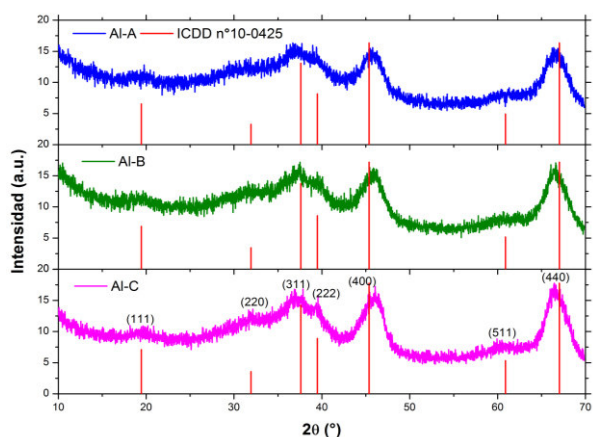


Figura 1. Patrones de DRX de Al-1, Al-2, Al-3 e ICDD n° 10-0425.

Por otro lado, todos los difractogramas de la Figura 1 muestran un ensanchamiento inusual de sus picos, en especial los ubicados en el rango $2\theta = 15-50^\circ$; que de acuerdo con Lippens y de Boer (1964) deberían tener una anchura media máxima de 2° para tener picos nítidos con alto grado de coincidencia con la gamma alúmina. La investigación realizada por Romero Toledo et al. (2018) sugiere que el ensanchamiento de los picos se debe a la presencia de estructuras amorfas, defectos en las diferentes familias de planos que componen la celda unitaria de gamma alúmina y remanentes de otras fases cristalinas. De acuerdo al enfoque planteado por Rahmanpour et al. (2012) si el soporte de alúmina presenta los tres picos principales en $2\theta = 37,6$ (311); $39,5$ (400) y $67,0$ (440) se puede considerar que la estructura cristalina predominante es gamma alúmina. Con base en este planteamiento se considera que todos los soportes obtenidos son gamma alúmina, con presencia reducida de material amorfo, celdas unitarias desordenadas y remanentes de fases cristalinas (posiblemente $\gamma\text{-AlOOH}$). Para determinar que soporte tiene mayor cantidad de estructuras cristalinas de gamma alúmina, se compararon las intensidades relativas de los tres picos principales del estándar ICDD n° 10-0425 y de los soportes obtenidos. Las diferencias porcentuales entre los picos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Diferencia entre las intensidades relativas del estándar ICDD n° 10-0425 y de los soportes obtenidos

Planos	Diferencia de Intensidad relativa (%)		
	Al-A	Al-B	Al-C
311	25	21,47	18,20
400	3,83	4,44	2,91
440	4,47	0	0

La Tabla 1 muestra que el soporte Al-A con tratamiento hidrotérmico (TH) a 65 °C presenta los mayores porcentajes de diferencia con respecto al estándar, y a medida que se incrementa la temperatura de TH esta diferencia se reduce, con excepción del pico asignado al plano (400) de Al-B que presenta un incremento (4,44%) que se reduce finalmente a (2,91%) en Al-C. Este incremento puede deberse al movimiento de los iones Al^{3+} de los planos (311) y (400), hacia el plano cristalino (440), de los cuales una fracción regresa al plano (400) cuando se trabaja con 85 °C (Al-C). El soporte Al-C presenta las menores diferencias con el estándar ($< 19\%$), por lo cual, se lo considera el más cristalino y con menos material amorfo de los tres soportes sintetizados. Estudios como los de Sohlberg et al. (1999) sugieren la presencia de hidrogeno (H) ocupando las vacantes de los cationes, por lo que la menor diferencia de intensidad del soporte Al-C se debería también a la pérdida y redistribución de los átomos de H dentro de la estructura.

Samain et al. (2014) estudiaron la estructura cristalina de la gamma alúmina, concluyendo que la distribución de los cationes Al^{3+} dentro de la celda unitaria deberían tener implicaciones para las propiedades catalíticas del soporte, por otro lado Delgado et al. (2019) sintetizaron catalizadores de NiMo soportados sobre distintas alúminas, encontrando mayores rendimientos catalíticos cuando el soporte (previo a la impregnación) presento una fase cristalina. Tomando esto en consideración, se seleccionó el soporte Al-C para el proceso

de impregnación con Co y Mo debido a la presencia de mayor fase cristalina en comparación con el resto de soportes.

En la Figura 2 se muestra los espectros FTIR del soporte de gamma alúmina Al-C y del soporte impregnado con Co y Mo (catalizador CoMo/Al-C), medidos en un intervalo espectral entre 4000-400 cm^{-1} .

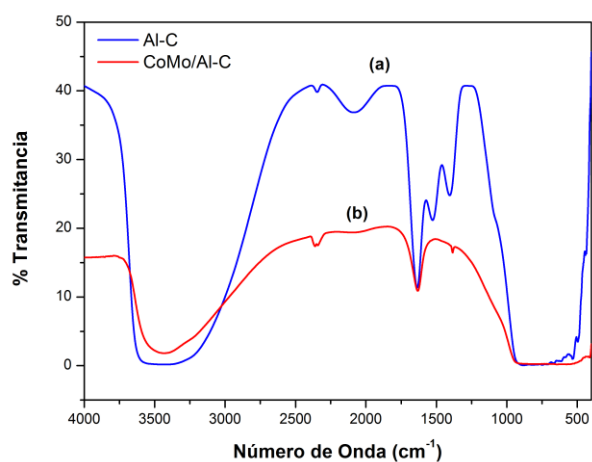


Figura 2. Espectros FTIR del soporte de gamma alúmina Al-C (a) y el catalizador CoMo/Al-C (b)

EL espectro FTIR del soporte Al-C muestra la existencia de una banda ensanchada entre 3800 y 3000 cm^{-1} asociada a las vibraciones del enlace (-OH), las cuales según Tsyganenko et al. (1990) se atribuyen a protones ubicados en las vacantes octaédricas de la red espinela, lo que apoya los resultados obtenidos en el patrón DRX. La banda ubicada en 1635 cm^{-1} está asociada a las flexiones de los enlaces (H-O-H) del agua adsorbida por el soporte, las dos bandas ubicadas en 1525 y 1405 indican la presencia de enlaces de H de los remanentes de bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), según lo señalado por Abdollahifar et al. (2014). Finalmente se observa una banda ubicada entre 1000 y 400 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones Al-O, que de acuerdo a Abdollahifar et al. (2014) demuestra que la estructura de gamma alúmina tiene coordinación octaédrica y tetraédrica de sus cationes Al^{3+} .

El espectro FTIR del soporte impregnado CoMo/Al-C (b), presenta la misma banda extendida (3800 y 3000 cm^{-1}) que el soporte sin impregnar, esto indica que la impregnación no modificó la ubicación octaédrica de los átomos de H dentro de la red espinela, esto debido a que la temperatura de calcinación de CoMo/Al-C (500°C) fue menor a la temperatura de calcinación del soporte Al-C (600°C); según Sohlberg et al. (1999) para eliminar el H de la estructura (y por ende quitar la banda entre 3800 y 3000 cm^{-1}) se debe alcanzar la fase cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que aparece a temperaturas de calcinación superiores a 1000°C. Con ayuda de la detección automática de picos del software PerkinElmer Spectrum se encontraron dos bandas de absorción ubicadas en 644 y 412 cm^{-1} ; de acuerdo con Bose y Das (2016) estas bandas aparecen debido a las vibraciones de flexión de los enlaces Mo-O del MoO_3 formado luego de la calcinación.

En la Figura 3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , obtenidas para el soporte de gamma alúmina Al-C y el catalizador CoMo/Al-C. La isoterma correspondiente al soporte Al-C, presenta una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis, que se ajustan una isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC, lo que indica la existencia de estructuras mesoporosas de gamma alúmina. La histéresis del soporte Al-C presenta un ciclo angosto con ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí, por lo que se ajusta a una histéresis del tipo H_1 característica de materiales mesoporosos ordenados con poros cilíndricos uniformes Cychosz y Thommes (2018). La isoterma correspondiente al catalizador CoMo/Al-C conserva la misma forma y ciclo de histéresis (Tipo IV, H_1) que el soporte, esto indica que la estructura mesoporosa ordenada se conserva luego de la impregnación con Co y Mo. Por otro lado, el catalizador presenta una disminución significativa del volumen de N_2 adsorbido a partir de $P/P_0=0,82$ lo que indica una reducción del volumen de poro del soporte luego del proceso de impregnación.

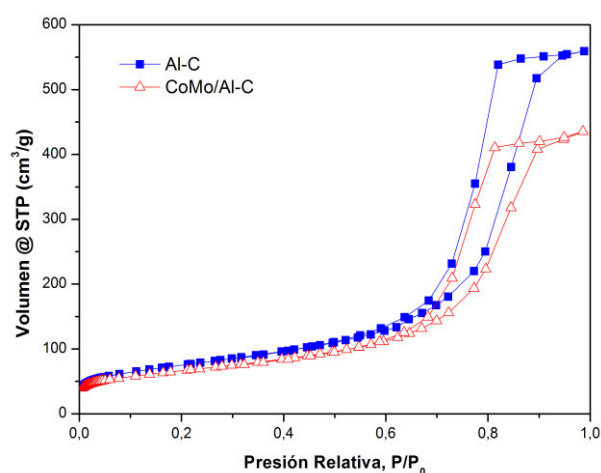


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte Al-C y el catalizador CoMo/Al-C.

En la Tabla 2 se muestran las propiedades texturales del soporte Al-C y del catalizador CoMo/Al-C. El soporte Al-C tiene una SE con un valor de 251,47 m^2/g , el cual es superior al de la alúmina comercial Pural SB3 (179 m^2/g), pero inferior al obtenido por Miño et al. (2016) (407 m^2/g) para una alúmina sintetizada por vía sol gel con TH a 85 °C; esto a causa de la ausencia del agente director de estructura Pluronic P123 durante la síntesis del soporte Al-C. De acuerdo a Miño et al. (2017) el agente estructurante Pluronic P123 produce una reorganización aleatoria de los cristales de gamma alúmina, lo que incrementa la SE del material y por el contrario genera porosidades con formas y tamaños irregulares, que dificultan la difusión de los reactivos hacia las zonas activas del catalizador.

Tabla 2. Propiedades texturales del soporte Al-C y el catalizador CoMo/Al-C

	Al-C	CoMo/Al-C	Variación (%)
S_{BET} (m^2/g)	251,47	225,30	-10,41
V_p (cm^3/g)	0,83	0,64	-23,27
D_p (nm)	7,80	7,12	-8,62

En la Tabla 2 también se puede observar una disminución del 10,41 % de la SE y del 8,62 % del Dp tras la preparación del catalizador (CoMo/Al-C) esto sugiere que no existió un reordenamiento significativo de los cristales del soporte tras la impregnación de la fase activa, para que esto suceda la disminución de la SE debería ser mayor al 20 % según lo afirmado por Bejenaru et al. (2009). Por otro lado, se observa una disminución del Vp del 23,27 % esto debido a la obstrucción de algunos poros por la fase activa Co-Mo; a pesar de esto el catalizador final aún mantiene propiedades texturales adecuadas para un proceso catalítico. La Figura 4(a) ilustra una imagen de la superficie de una partícula perteneciente al soporte de gamma alúmina Al-C, en el que se observa una superficie fracturada y rugosa, además las partículas presentaron morfología esferoidal compacta, que de acuerdo a Eliassi & Ranjbar, (2014) se ajusta a la forma típica de la gamma alúmina comercial. La superficie del catalizador CoMo/Al-C mostrada en la Figura 4 (b) presenta las mismas características superficiales que el soporte Al-C.

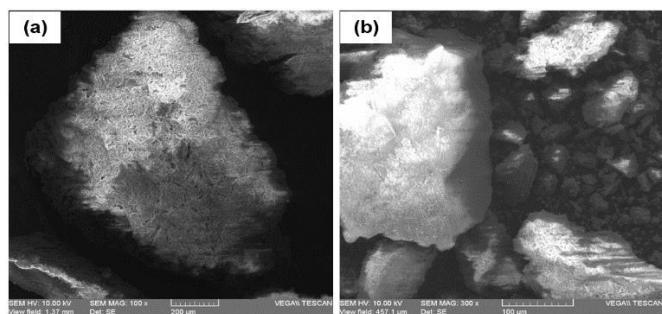


Figura 4. Imanes MEB del soporte Al-C (a), del catalizador CoMo/Al-C (b)

La Figura 5 presenta los resultados del análisis químico elemental de la superficie del catalizador, encontrándose: O (43,60%), Al (41,19%), Co (13,10%) y Mo (2,11%) por lo que se descarta la presencia de impurezas. El mayor porcentaje en peso de oxígeno se debe por la presencia de óxidos de Co y Mo.

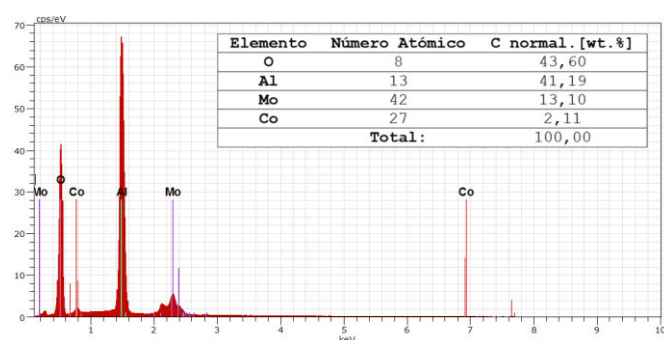


Figura 5. Análisis químico elemental del catalizador CoMo/Al-C

Debido a que el análisis químico elemental con sonda de rayos X es un análisis semicuantitativo, se realizó un análisis de absorción atómica (AA) con el fin de determinar las cargas exactas de Co y Mo en el soporte. A los valores de las cargas de Co y Mo (en porcentaje en peso), es conveniente expresarlos como densidad de molibdeno (dMo) en función de la SE del soporte ($\text{at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$) y relación átomo-gramo Co/Mo, tal como se muestra en la Tabla 3. Como se observa en la Tabla 3, la densidad de molibdeno obtenida es de $3,67 \text{ at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$, que

es 8,25% menor a la densidad teórica calculada de $4 \text{ at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$, lo cual podría reducir su actividad catalítica, sin embargo Bose y Das (2016) afirman que la actividad catalítica depende en mayor medida de la estabilidad textural del catalizador, ya que a medida que disminuye la estabilidad textural (mayor disminución de SE, Vp y Dp) se incrementa la formación de especies inactivas catalíticamente como el $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Este hecho quedo confirmado por Miño et al. (2016) que evaluaron la actividad catalítica de catalizadores de Co y Mo soportados sobre gamma alúmina, encontrando que la actividad catalítica de los catalizadores con una dMo de $3,8 \text{ at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$ era superior a los catalizadores con una dMo de $4,3 \text{ at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$ (y áreas superiores a $300 \text{ m}^2/\text{g}$) esto debido a la formación de especies catalíticamente inactivas, finalmente este estudio concluye que los soportes más estables frente a la impregnación, presentan las mayores actividades catalíticas. Tomando esto en cuenta, se sugiere que el catalizador CoMo/Al-C debería presentar altas actividades catalíticas, ya que sus variaciones de SE, Vp y Dp fueron bajas y similares a los valores de la alúmina comercial.

Tabla 3. Cargas de Co y Mo presentes en el catalizador CoMo/Al-C

Carga de Co y Mo	-
Mo (%)	13,14
Co (%)	3,30
dMo ($\text{at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$)	3,67
Co/Mo	0,41

En la Tabla 3 también se observa una relación átomo-gramo de Co/Mo de 0,41, la cual es 18 % menor al valor calculado de 0,5; sin embargo está dentro del rango óptimo de 0,4 y 0,5 informado en literatura. De acuerdo con Bose y Das (2016) el cobalto presente en el catalizador podría estar combinado con molibdeno formando molibdato de cobalto (CoMoO_4). Para confirmar estas afirmaciones se realizó un análisis de DRX del catalizador CoMo/Al-C en un rango de 2θ de 10 a 70° , cuyo resultado se muestra en la Figura 6.

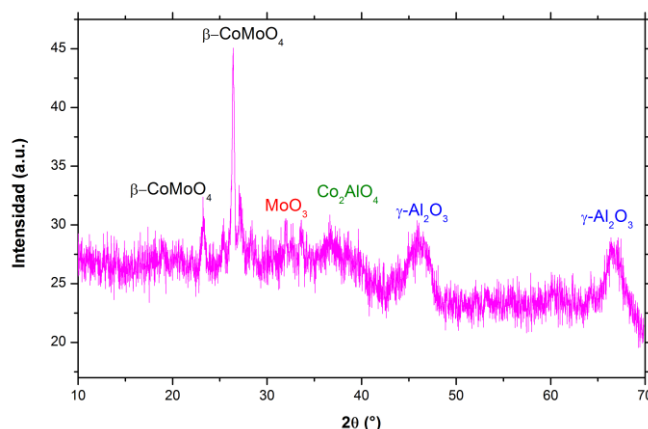


Figura 6. Patrón de DRX del catalizador CoMo/Al-C

En la Figura 6 se observan 2 picos ubicados en $67,42^\circ$ y $45,41^\circ$ correspondientes a gamma alúmina, esto sugiere que la estructura cristalina no se modificó luego del proceso de impregnación, secado y calcinación, por lo que la mesoestructura del soporte se mantendría inalterada; información que concuerda con los resultados del análisis

BET. También se aprecia un pico ubicado en $36,65^\circ$ correspondiente a Co_2AlO_4 , que de acuerdo a Miño et al. (2017) esta especie se forma por la migración de los átomos de Co (provenientes de Co_3O_4) durante la impregnación, hacia el interior de la red cristalina de gamma alúmina, formando Co_2AlO_4 . En la Figura 6 no se observa ningún pico correspondiente a la estructura cristalina de Co_3O_4 que disminuye la actividad catalítica. Por otro lado, se observa la presencia de un pico ubicado en $32,02^\circ$ que se lo puede indexar con la estructura cristalina del MoO_3 . Finalmente se observan picos en $26,39$ y $23,22^\circ$ correspondientes a $\beta\text{-CoMoO}_4$ que junto con MoO_3 promueven la formación de los cristales de la fase activa del catalizador. Estos resultados confirman el potencial del catalizador sintetizado en este trabajo (CoMo/Al-C) para ser utilizado en procesos catalíticos como la HDS, ya que combina propiedades texturales y los tipos de óxidos de Co y Mo, observadas en catalizadores altamente cargados, lo cual podría disminuir los costos de producción debido al menor requerimiento de precursores.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron tres soportes de alúmina a diferentes temperaturas de TH: 45°C (Al-A), 65°C (Al-B), 85°C (Al-C), los cuales se caracterizaron por DRX, encontrándose una estructura cristalina tipo espinela defectuosa correspondiente a gamma alúmina, independientemente de la temperatura de TH, sin embargo el incremento de la temperatura (dentro del rango analizado) provocó un mayor ordenamiento de la celda unitaria de gamma alúmina, así como una reducción del material amorfo remanente, además mediante el análisis FTIR se encontró que este ordenamiento se debe al movimiento de los cationes Al^{3+} y los átomos de H dentro de la celda unitaria.

El soporte de gamma alúmina Al-C (TH: 85°C) presentó una estructura mesoporosa ordenada con poros cilíndricos uniformes y SE mayor al de la alúmina comercial Pural SB3, estas propiedades variaron luego del proceso de impregnación con Co y Mo, sin embargo dichas variaciones fueron leves en comparación con los datos encontrados en literatura, en donde se afirma que variaciones texturales pequeñas condicen a actividades catalíticas altas.

Se obtuvo un catalizador de Co y Mo soportado en gamma alúmina mesoporosa (CoMo/Al-C), cuyo análisis MEB mostro la existencia de una superficie fracturada y rugosa con morfología esférica compacta similar a la del soporte Al-C, además se alcanzó una densidad de molibdeno de $3,67 \text{ at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$ y una relación átomo-gramo Co/Mo de 0,41, similares a los valores óptimos recomendados en bibliografía para evitar la formación de compuestos inactivos catalíticamente.

El catalizador CoMo/Al-C conservó su estructura cristalina de gamma alúmina, además se confirmó la presencia de fases cristalinas de MoO_3 y $\beta\text{-CoMoO}_4$ responsables de la formación de la fase activa del catalizador, por otro lado, se descartó la presencia de la fase Co_3O_4 inactiva catalíticamente, lo cual se atribuyó a la migración de átomos de Co hacia el interior de la red cristalina.

REFERENCIAS

- Abdollahifar, M., Zamani, M. R., Beiygie, E., & Nekouei, H. (2014). Synthesis of micro-mesopores flower-like $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-architectures. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(8), 1007–1017. <https://doi.org/10.2298/JSC130903007A>
- Bagshaw, S. A., & Pinnavaia, T. J. (1996). Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(10), 1102–1105. <https://doi.org/10.1002/anie.199611021>
- Bejenaru, N., Lancelot, C., Blanchard, P., Lamonier, C., Rouleau, L., Payen, E., Dumeignil, F., & Royer, S. (2009). Synthesis, characterization, and Catalytic Performances of Novel CoMo Hydrodesulfurization Catalysts Supported on Mesoporous Aluminas. *Chemistry of Materials*, 21(3), 522–533. <https://doi.org/10.1021/cm802084e>
- Benítez-Guerrero, M., Pérez-Maqueda, L. A., Castro, P. P., & Pascual-Cosp, J. (2013). Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52(6), 251–267. <https://doi.org/10.3989/cyv.322013>
- Bose, S., & Das, C. (2016). Preparation, characterization, and activity of γ -alumina-supported molybdenum/cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur. *Applied Catalysis A: General*, 512, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.006>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). Hydrolysis and Condensation I Nonsilicates. In *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1th ed, pp. 66–68). Academic Press, Inc. <https://bit.ly/34rV8Pf>
- Costa, T. M. H., Gallas, M. R., Benvenuti, E. V., & Da Jornada, J. A. H. (1999). Study of nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produced by high-pressure compaction. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(21), 4278–4284. <https://doi.org/10.1021/jp983791o>
- Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*, 4(4), 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>
- Delgado, A. D., Alvarez-Contreras, L., Beltrán, K. A., Leyva-Porras, C., & Aguilar-Elguezabal, A. (2019). Comparison of three-dimensional versus two-dimensional structure of mesoporous alumina as support of (Ni)MoS₂ catalysts for HDS. *Catalysis Today*, 360, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.012>
- Deng, W., Toepke, M. W., & Shanks, B. H. (2003). Surfactant-Assisted Synthesis of Alumina with Hierarchical Nanopores. *Advanced Functional Materials*, 13(1), 61–65. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390007>
- Eliassi, A., & Ranjbar, M. (2014). Application of Novel Gamma Alumina Nano Structure for Preparation of Dimethyl ether from Methanol. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(1), 13–26.
- Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo, 88 (2009).
- Ferrari, M., Delmon, B., & Grange, P. (2002). Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Carbon*, 40(4), 497–511.

- [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00128-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00128-2)
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). *Petroleum Refining Technology and Economics* (5th ed). Taylor & Francis Group, LLC. <https://doi.org/10.4324/9780203907924>
- González-Peña, V., Díaz, I., Márquez-Alvarez, C., Sastre, E., & Pérez-Pariente, J. (2001). Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44(1), 203–210. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00185-8)
- Hicks, R. W., Castagnola, N. B., Zhang, Z., Pinnavaia, T. J., & Marshall, C. L. (2003). Lathlike mesostructured γ -alumina as a hydrodesulfurization catalyst support. *Applied Catalysis A: General*, 254(2), 311–317. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00476-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00476-9)
- Hosseini, M., Dalali, N., Karimi, A., & Dastanra, K. (2010). Solid phase extraction of copper, nickel, and cobalt in water samples after extraction using surfactant coated alumina modified with indane-1, 2, 3-trione 1, 2-dioxime and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Turkish Journal of Chemistry*, 34(5), 805–814. <https://doi.org/10.3906/kim-1002-22>
- Kim, B.-H., Choi, J.-W., & Lim, W.-S. (2014). A Study on the Firefighting Equipment in Petrochemical Plants. *Fire Science and Engineering*, 28(5), 14–22. <https://doi.org/10.7731/kifse.2014.28.5.014>
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
- Le Page, J. F. (1978). *Catalyse de Contact: Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels* (1th ed). TECHNIP.
- Lippens, B. C., & de Boer, J. H. (1964). Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. *Acta Crystallographica*, 17(10), 1312–1321. <https://doi.org/10.1107/s0365110x64003267>
- Márquez-Alvarez, C., Žilková, N., Pérez-Pariente, J., & Čejka, J. (2008). Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Organized Mesoporous Aluminas. *Catalysis Reviews*, 50(2), 222–286. <https://doi.org/10.1080/01614940701804042>
- Miño, A., Lancelot, C., Blanchard, P., Lamonier, C., Rouleau, L., Roy-Auberger, M., Royer, S., & Payen, E. (2016). Potential of templated mesoporous aluminas as supports for HDS CoMo catalysts. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 4258–4268. <https://doi.org/10.1039/c5nj02865e>
- Miño, A., Lancelot, C., Blanchard, P., Lamonier, C., Rouleau, L., Roy-Auberger, M., Royer, S., & Payen, E. (2017). Strategy to produce highly loaded alumina supported CoMo-S catalyst for straight run gas oil hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*, 530(1), 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.027>
- Moroz, E. M., Shefer, K. I., Zyuzin, D. A., Ivanova, A. S., Kulko, E. V., Goidin, V. V., & Molchanov, V. V. (2006). Local Structure of Pseudoboehmites. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 87(2), 367–375. <https://doi.org/10.1007/s11144-006-0045-z>
- Munhoz Jr., A. H., De Miranda, L. F., & Uehara, G. N. (2006). Study of Pseudoboehmite Synthesis by Sol-Gel Process. *Advances in Science and Technology*, 45(1), 260–265. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.45.260>
- Ortiz, M. (2014). *Estudio Comparativo del Uso del Diesel Entre Europa y Ecuador, Utilizado para Motores de Vehículos* [Tesis Pregrado, Universidad Internacional del Ecuador]. <https://bit.ly/3IiJWTS>
- Rahmanpour, O., Shariati, A., & Nikou, M. R. K. (2012). New Method for Synthesis Nano Size γ -Al₂O₃ Catalyst for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3(2), 125. <https://doi.org/10.7763/ijcea.2012.v3.172>
- Romero Toledo, R., Ruíz Santoyo, V., Moncada Sánchez, D., & Martínez Rosales, M. (2018). Efecto del precursor de aluminio en las propiedades fisicoquímicas de la γ -Al₂O₃ por el método hidrólisis/precipitación. *Nova Scientia*, 10(20), 83–99. <https://doi.org/10.21640/ns.v10i20.1217>
- Rozita, Y., Brydson, R., & Scott, A. J. (2010). An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 241(1), 012096. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/241/1/012096>
- Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D. M., Seo, D. K., Javier Garcia-Garcia, F., & Häussermann, U. (2014). Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 217, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004>
- Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A. (1995). Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, 95(3), 477–510. <https://doi.org/10.1021/cr00035a002>
- Sohlberg, K., Pennycook, S. J., & Pantelides, S. T. (1999). Hydrogen and the structure of the transition aluminas. *Journal of the American Chemical Society*, 121(33), 7493–7499. <https://doi.org/10.1021/ja991098o>
- Tsyganenko, A. A., Smirnov, K. S., Rzhetskij, A. M., & Mardilovich, P. P. (1990). Infrared spectroscopic evidence for the structural OH groups of spinel alumina modifications. *Materials Chemistry and Physics*, 26(1), 35–46. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(90\)90044-B](https://doi.org/10.1016/0254-0584(90)90044-B)
- Vaudry, F., Khodabandeh, S., & Davis, M. E. (1996). Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials*, 8(7), 1451–1464. <https://doi.org/10.1021/cm9600337>
- Wells, A. F. (1984). Binary Metal Oxides. In *Structural Inorganic Chemistry* (5th ed, pp. 531–572). Clarendon Press, Oxford. <https://bit.ly/344OAWR>
- Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Generalized syntheses of large-pore mesoporous metaloxides with semicrystalline frameworks. *Nature*, 396(6707), 152–155. <https://doi.org/10.1038/24132>
- Yoldas, B. E. (1975). Alumina sols preparation from alkoxides. *American Ceramics Society*, 54(1), 289–290.
- Zarrabi, M., Entezari, M. H., & Goharshadi, E. K. (2015). Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by C/TiO₂@MCM-41 nanoparticles under visible light and mild conditions. *RSC Advances*,

5(44), 34652–34662.
<https://doi.org/10.1039/c5ra02513c>

Zhang, W., & Pinnavaia, T. J. (1998). Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an N^oI° pathway. *Chemical Communications*, (11), 1185–1186. <https://doi.org/10.1039/a708178b>

Zhou, R. -S, & Snyder, R. L. (1991). Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(5), 617–630. <https://doi.org/10.1107/S0108768191002719>

ANEXOS

Anexo I. Informes del Análisis BET

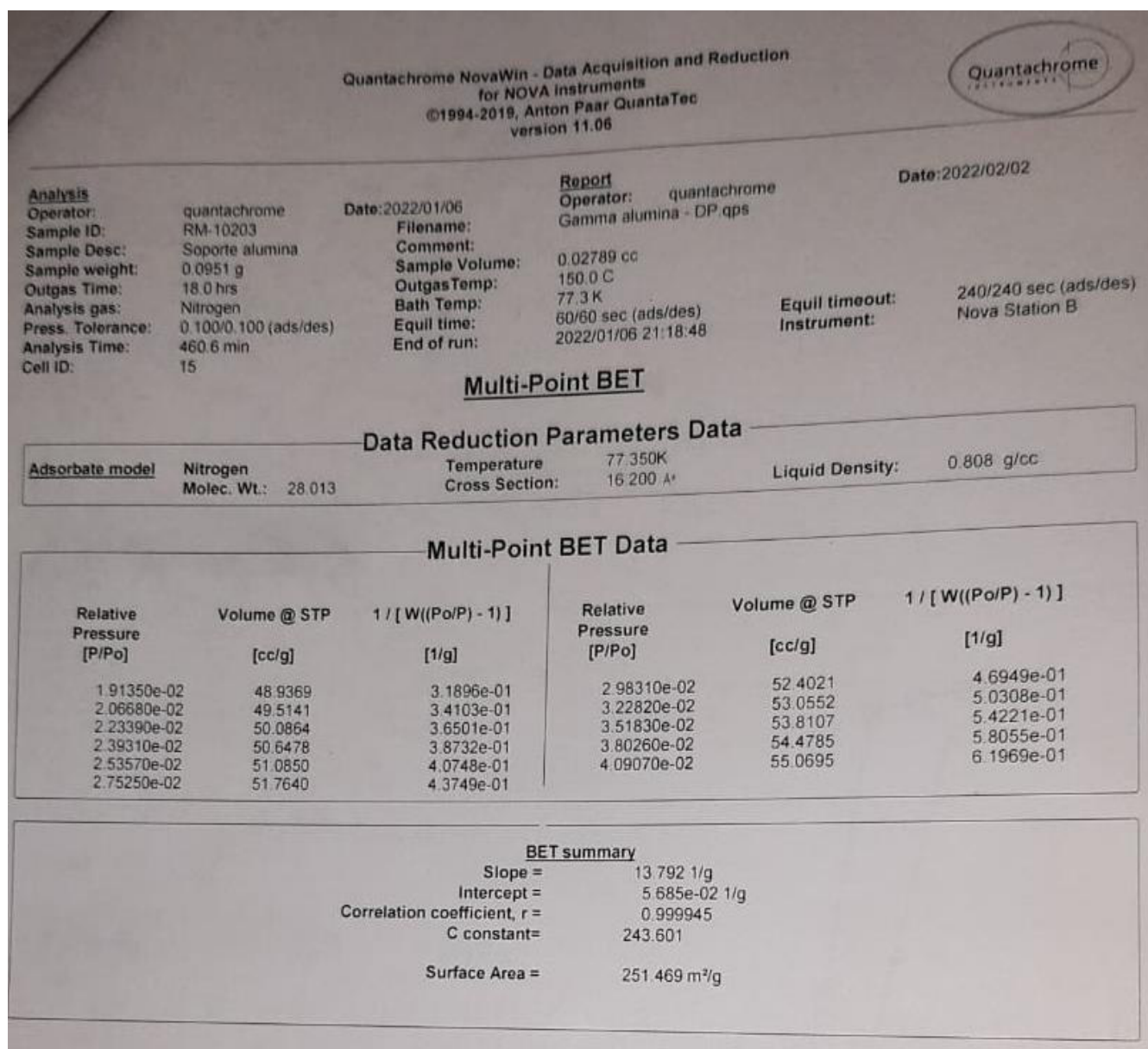


Figura A1.1. Informe de resultados del análisis BET- CoMo/Al-C

Date: 2022/02/14

Analysis	quantachrome	Date: 2022/02/03	Report	
Operator:	RM-10203	Filename:	Operator: quantachrome	
Sample ID:	Gamma alumina dopada	Comment:	KI 01 Danny Parco.qps	
Sample Desc:	0.0911 g	Sample Volume:	0.02672 cc	
Sample weight:	18.0 hrs	Outgas Temp:	150.0 C	
Outgas Time:	Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Analysis gas:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Press. Tolerance:	383.6 min	End of run:	2022/02/03 18:53:49	Instrument: Nova Station B
Analysis Time:	15			
Cell ID:				

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

HK method	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
SF method	Tabulated data interval: 1		
DFT method	Tabulated data interval: 1		
Adsorbate mode!	Calc. Model: N2 at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)	Temperature: 77.350K	Moving pt. avg: off
Adsorbent mode!	Rel. press. range: 0.0000 - 1.0000	Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Nitrogen		
	Molec. Wt.: 28.013		
	Carbon		

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	2.253e+02 m ² /g
DFT cumulative surface area.....	1.808e+02 m ² /g

Pore Volume Data

HK method micropore volume.....	9.620e-02 cc/g
SF method micropore volume.....	7.154e-02 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	6.397e-01 cc/g

Pore Size Data

HK method pore Radius (Mode).....	1.838e-01 nm
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e-01 nm
DFT pore Radius (Mode).....	3.562e+00 nm

Figura A1.2. Informe de resultados del análisis BET- CoMo/Al-C

Anexo II. Resultados del análisis químico elemental

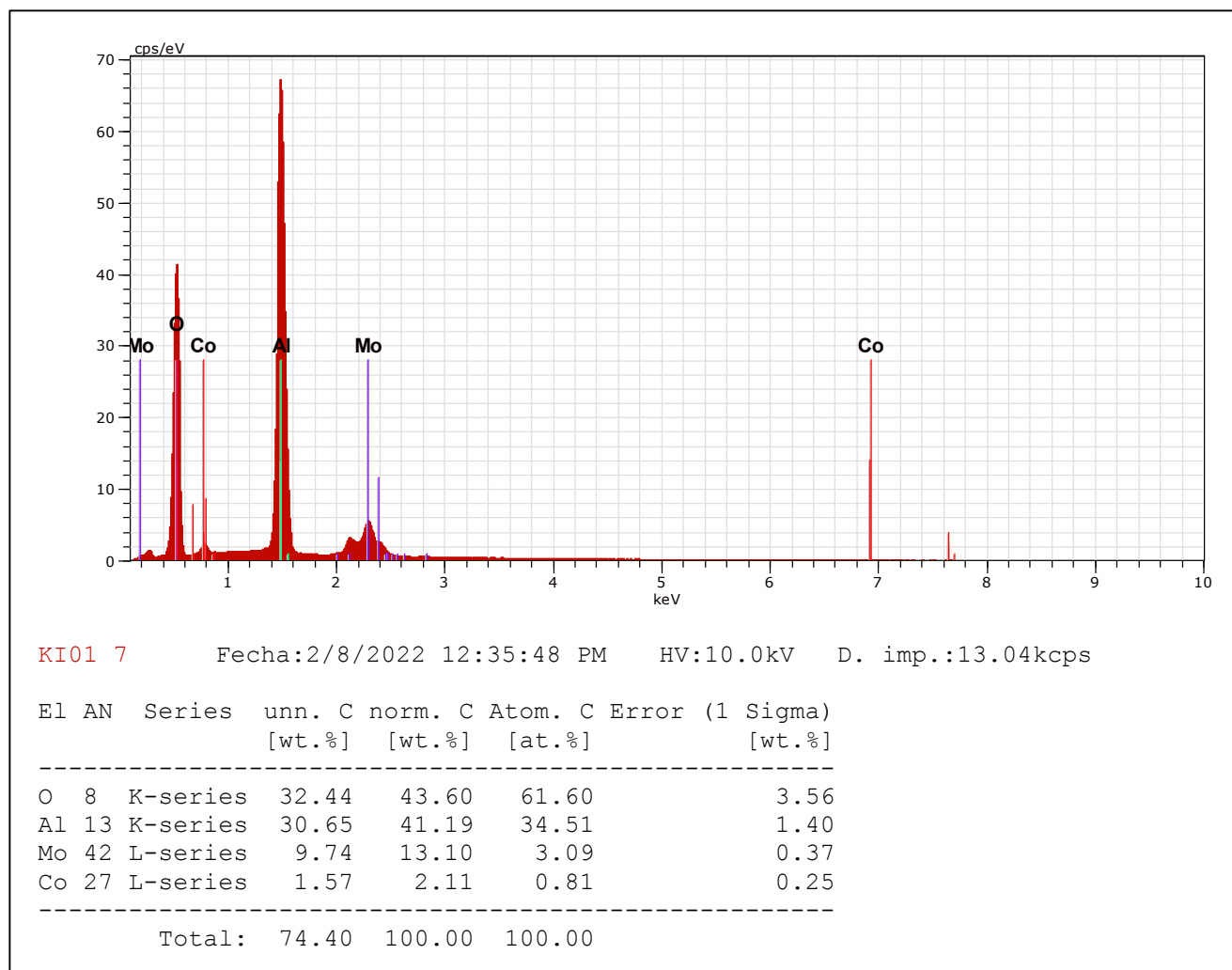


Figura A2.1. Informe de resultados del análisis químico elemental del catalizador CoMo/Al-C