

# Síntesis y caracterización de $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ para la desulfuración oxidativa de mezclas de dibenzotiofeno

## Synthesis and characterization of $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ for oxidative desulfuration of dibenzothiophene mixtures

Katty Castillo Cuello<sup>(1)</sup>, Mónica Rueda Sánchez<sup>(1)</sup>, Esneyder Puello-Polo<sup>(2)\*</sup>

(1) Químico, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales

(2)\* PhD, Docente investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales.  
[esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co)

Cite this article as: K. Castillo, M. Rueda y E. Puello-Polo, "Síntesis y caracterización de  $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  para la desulfuración oxidativa de mezclas de Dibenzotiofeno", *Prospectiva*, Vol. 20 N° 2, 2022

Recibido: 08/04/2022 / Aceptado: 28/05/2022

<http://doi.org/10.15665/rp.v20i2.2944>

### RESUMEN

La síntesis de polioxomolibdatos tipo Anderson de NiMo soportados sobre  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada con ZnO se evaluó en la desulfuración oxidativa de DBT. El catalizador se caracterizó por FRX, área específica BET, IRTF, acidez superficial por titulación potenciométrica con *n*-butilamina y MEB-EDS. El análisis FRX reveló que no hay cambios significativos entre las relaciones molares experimentales (Ni:Mo 1:7) y teóricas (Ni:Mo= 1:6). El área específica BET siguió el orden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (207  $\text{m}^2/\text{g}$ ) >  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (185  $\text{m}^2/\text{g}$ ) > VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (74  $\text{m}^2/\text{g}$ ) > VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (56  $\text{m}^2/\text{g}$ ). FTIR mostró bandas correspondientes a los enlaces Mo-O<sub>2</sub> y N-H asignables a polioxomolibdatos. El catalizador VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (57.7  $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ) posee mayor densidad de sitios ácidos que el catalizador VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (38.2  $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ). MEB reveló textura laminar y morfología irregular, mientras que su análisis EDS indica la presencia de elementos que constituyen a los sólidos: V, Ni, Mo, Al, Zn. La actividad ODS de DBT de VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es mayor que VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  en un 25 %.

Palabras claves: polioxomolibdatos, desulfuración oxidativa,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , DBT.

### ABSTRACT

Synthesis of NiMo Anderson-type polyoxomolybdates supported on ZnO-modified  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  was evaluated in the oxidative desulfurization of DBT. The catalyst was characterized by XRF, B.E.T specific area, FTIR, surface acidity by potentiometric titration with *n*-Butylamine and SEM-EDS. XRF analysis revealed no significant changes between the experimental (Ni:Mo 1:7) and theoretical (Ni:Mo 1:6) molar ratios. The BET specific area followed the order  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (207  $\text{m}^2/\text{g}$ ) >  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (185  $\text{m}^2/\text{g}$ ) > VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (74  $\text{m}^2/\text{g}$ ) > VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (56  $\text{m}^2/\text{g}$ ). FTIR showed bands of Mo-O<sub>2</sub> and N-H bonds assignable to polyoxomolybdates. The VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst (57.7  $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ) has a higher density of acid sites than the VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  catalyst (38.2  $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ). SEM revealed laminar texture and irregular morphology, while its EDS analysis indicates the presence of elements that constitute solids: V, Ni, Mo, Al, Zn. The DBT ODS activity of VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is higher than VNiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  by 25%.

Keywords: polyoxomolybdates, oxidative desulfurization,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , DBT

## 1. INTRODUCCIÓN

En Colombia como en muchos otros países se ha modificado las normas ambientales restringiendo los contenidos máximos de azufre en los combustibles a menos de 50 ppm (ley 1205 de 2008 Ministerio de Ambiente, Minas y Energía); implicando así, el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo contenido de azufre[1]. Teniendo en cuenta el gran abastecimiento energético mundial, las reservas de crudo liviano se han agotado de forma progresiva generando la necesidad de recurrir a las reservas de crudo pesado, las cuales contienen altas concentraciones de nitrógeno(N), oxígeno(O), azufre(S) y metales[2]; de donde, los SO<sub>x</sub> son generados por la combustión, causando múltiples daños al medio ambiente y la salud humana. Por ende, es necesario que las normatividades ambientales sean cada vez más rigurosas[3]. Debido a las exigencias que establecen las regulaciones ambientales en cuanto a la necesidad de obtener combustibles ultralimpios, se ha visto en la necesidad de desarrollar catalizadores más eficientes para los procesos de remoción, para ello es posible cambiar o variar el tipo de soporte a utilizar, adicionando sustancias que aumenten o disminuyan la acidez u otra de sus propiedades fisicoquímicas según sea el caso deseado[4]. Otro aspecto a modificar en un catalizador para mejorar las propiedades catalíticas, es la fase activa del catalizador, mediante la incorporación de metales como el Ni o Co que sirven como promotores electrónicos y/o estructurales[2].

Por otro lado, el método más utilizado en las refinerías para la remoción de los compuestos organosulfurados presentes en el petróleo es la hidrodesulfuración (HDS), dicho proceso implica el tratamiento catalítico con hidrógeno para reducir tales compuestos a hidrocarburos y H<sub>2</sub>S, empleando condiciones severas de presión y temperatura[4]. A pesar de su eficiencia, este método presenta un gran inconveniente y es la dificultad para desulfurar compuestos más refractarios de azufre impedidos estéricamente como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6- dimetildibenzotiofeno (DMDDBT) y otros. Por tal motivo, se han implementado técnicas alternativas que complementan al proceso de HDS, permitiendo una desulfuración profunda, entre las cuales se encuentran la desulfuración de oxidación-extracción (OEDS), desulfuración de adsorción, bio-desulfuración (BDS) y la desulfuración oxidativa (ODS)[1], [3]. Esta última representa una propuesta favorable para extraer este tipo de compuestos refractarios, debido a que emplea condiciones suaves de reacción (temperatura < 100°C y presión atmosférica) y requiere agentes oxidantes que no generan ruptura de ningún enlace carbono-azufre, transformándolos en sulfonas, que son moléculas altamente polares y pueden ser fácilmente eliminadas por extracción[5].

Para llevar a cabo este tipo de procesos, se requiere de catalizadores que promuevan la formación de sulfonas, los más comunes son aquellos que utilizan metales de transición soportados en óxidos porosos, y dada la importancia de los catalizadores para estas reacciones, se ha hecho necesario el desarrollo y/o modificación de materiales catalíticos que conlleven a una mayor actividad y estabilidad, implicando así la adición de promotores o aditivos a los catalizadores convencionales o bien a cambios en el soporte [6], [7]. Los catalizadores que se emplean en los procesos de ODS generalmente son los precursores de catalizadores utilizados en HDS, estos son en su mayoría óxidos de metales de transición, entre los que se encuentran los óxidos de W, Mo, Cu y V soportados sobre compuestos porosos como la  $\gamma$ -alúmina, titania, zirconia y otros, que le proporcionan mayor resistencia mecánica y área específica; no obstante, los catalizadores a base de óxidos de vanadio (VO<sub>x</sub>) soportados, son los que reportan mayor actividad en la desulfuración oxidativa[6], [8], [9]. De ahí que, Álvarez y Cedeño utilizando catalizadores basados en MoO<sub>x</sub>-VO<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante los procesos de desulfuración oxidativa de compuestos refractarios en un reactor Batch utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e hidropéroxido de terc-butilo (t-BUOOH) como agentes oxidantes, reportaron que la actividad catalítica fue más eficiente con el catalizador MoO<sub>x</sub>-VO<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que con los catalizadores monometálicos[10]; además, Luna y col., evaluaron la actividad catalítica de óxido de tungsteno modificado con vanadio soportados sobre alúmina en la ODS de compuestos dibenzotiofénicos utilizando un reactor discontinuo y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, cuyos resultados indicaron que utilizando el catalizador bimetalico se obtiene una alta producción de sulfonas incluso en presencia de compuestos nitrogenados (indol, quinolina, carbazol) y que el catalizador bimetalico con W reducido es más activo que el catalizador monometalico WO<sub>x</sub>[11]. Gomes. H y col. (2009) utilizando VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por dispersión térmica (TS) e impregnación de humedad incipiente (IWI), con el fin de determinar su influencia en ODS de DBT (dibenzotiofeno) y sus derivados (reactor Bath y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como

agente oxidante), encontraron que el catalizador preparado a partir del método IWI generó especies más dispersas de vanadio y mayor número de sitios ácidos de Lewis (relacionados directamente con la actividad de ODS) que el catalizador sintetizado mediante TS[12]. Por otro lado, García. J y *col.*, analizaron la actividad catalítica de polimolibdatos soportados sobre alúmina para reacciones de desulfuración oxidativa de benzotiofeno y sus alquilderivados utilizando un reactor tipo Bath y  $H_2O_2$  como agente oxidante, donde los resultados mostraron conversión a sulfonas del 97,8%[13]. Wang. D y *col.*, mostraron la actividad catalítica de oxidación de sulfuros de  $Mo/Al_2O_3$  utilizando un reactor de flujo continuo y como oxidante t-BOOH. Los resultados revelaron que la actividad de oxidación aumentó con el aumento del contenido de Mo, mientras que la adición de Co y Ni condujo a una disminución significativa; además, se observó mayor actividad si el soporte era  $TiO_2$  y  $SiO_2$ [14]. Chica. A y *col.* evaluaron la actividad catalítica de desulfuración oxidativa para  $MoO_x/Al_2O_3$  y Ti-MCM-41 utilizando un reactor de flujo continuo y t-BUOOH como agente oxidante.  $MoO_x/Al_2O_3$  es capaz de oxidar benzotiofenos y dibenzotiofenos, pero su actividad es menor que Ti-MCM-41; se concluye que experimentos en flujo continuo comúnmente generan lixiviación de metales en  $MoO_x/Al_2O_3$ , sin embargo, las sulfonas son adsorbidas fuertemente sobre la superficie de Ti-MCM-41 responsables de la desactivación del catalizador[15].

Ahora bien, muchos estudios permiten demuestran que la modificación de la alúmina con zinc genera un cambio en sus propiedades de ácido-base y en las interacciones metal-soporte; asimismo, la presencia de vanadio en el catalizador convencional  $NiMo/Al_2O_3$  genera mayor dispersión de los metales sobre la superficie del catalizador e incrementa el número de sitios activos[16]. En este sentido resulta interesante buscar alternativas para evaluar la funcionalidad en ODS; por tal motivo, se propone la síntesis y caracterización del catalizador  $VNiMo/Al_2O_3-ZnO$  como candidato promisorio para la ODS de compuestos refractarios azufrados.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de soportes y precursores catalíticos

#### 2.1.1 Síntesis de soporte $\gamma-Al_2O_3$ y $\gamma-Al_2O_3-ZnO$ .

Para sintetizar los soportes catalíticos se mezcló en agua desionizada bajo agitación constante y a  $85^\circ C$ , cantidades apropiadas de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Sigma-Aldrich, 98%),  $CO(NH_2)_2$  (Sigma-Aldrich, 99%), almidón (Sigma-Aldrich, 99%) y  $C_6H_8O_7$  (Sigma-Aldrich, 99%), conservando una relación en peso de 1:0.17:0.54:0.1, respectivamente. Para el soporte modificado con ZnO se agregó  $ZnCl_2$  (Sigma-Aldrich, 98%) a la mezcla inicial, una relación molar de 0.1 con respecto al soporte catalítico (9.4 % ZnO)[17].

#### 2.1.2 Síntesis del heteropolioxomolibdato de níquel (NiMo): $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$ .

La síntesis de la sal tipo Anderson  $(NH_4)_4[NiMo_7O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$  se realizó mediante coprecipitación de soluciones acuosas de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (Merck, 99%) y  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma-Aldrich, 98%) manteniendo relaciones estequiométricas de Mo/Ni= 6 a temperatura ambiente y ajustando el pH entre 6 y 7. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua desionizada y posteriormente se secó a  $105^\circ C$  por 12 horas[18].

#### 2.1.3 Síntesis de los catalizadores $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$ y $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$

Para sintetizar los catalizadores primero se obtuvo  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  y  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3-ZnO$  haciendo una mezcla sólida de metavanadato de amonio (5 % p/p  $V_2O_5$ , sigma-aldrich 98%) con 5 g de  $\gamma-Al_2O_3$  o  $\gamma-Al_2O_3-ZnO$  humectándolo con acetona, hasta la formación de una pasta homogénea que fue secada a  $105^\circ C$  y calcinada por 6 h a  $500^\circ C$ . Posteriormente se impregnaron 4.7 g del soporte obtenido ( $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  o  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3-ZnO$ ), a exceso de volumen de poro con 1.8 g de  $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$  (20 % Mo) a temperatura ambiente hasta sequedad del solvente. Por último, el sólido obtenido se secó a  $105^\circ C$  por 18 h[19].

### 2.1 Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores a base de V-NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ y V-NiMo/ $\gamma-Al_2O_3-ZnO$

Se realizaron diferentes técnicas de caracterización con el fin de determinar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados:

### **2.2.1 Análisis elemental por Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Las muestras a analizar (sin dilución) sobre base de cera espectrometría de la marca Merck, fueron llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por minuto. De este modo se obtuvieron cuatro pastillas prensadas de 36 nm de diámetro. El análisis se llevó a cabo con el software SemiQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipado con un tubo de rodio, con una potencia máxima de 4KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 200ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos.

### **2.2.2 Área específica BET (Brunauer-Emmett-Teller)**

El estudio de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) se realizó en un equipo (Micromeritics 3FLEX<sup>TM</sup>) mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las mediciones de fisisorción de nitrógeno a 77 K. El área específica externa fue evaluada por el método t-plot. El área específica microporosa ( $S_{\text{micro}}$ ) fue calculada por  $S_{\text{micro}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$ . Antes de las medidas, las muestras fueron desgasificadas a 573K por 16h en vacío de 10<sup>-6</sup> mmHg y se realizó en un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) desde 0.0025 hasta 0.95[20].

### **2.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).**

La determinación de las vibraciones de enlace presente en los soportes y precursores catalíticos, se realizó en un espectrómetro con transformada de Fourier (Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1), en un rango de barrido entre 400 y 4000 cm<sup>-1</sup>. Antes de las mediciones, se prepararon pastillas de KBr<sub>(s)</sub> y fueron secadas a 105°C.

### **2.2.4 Acidez superficial por titulación potenciométrica con n-butilamina.**

Para determinar la fuerza y la cantidad de sitios ácidos presentes en los soportes y precursores catalíticos se realizó la valoración potenciométrica con n-butilamina 0,1N a una solución que contiene 200 µL del titulante y 0,10 g del sólido en 50 mL de acetonitrilo puro, dicha solución se mantuvo en agitación constante por 3 horas. Para efectuar las medidas se utilizó un medidor de pH (LAQUA-HORIBA scientific) con electrodo (pH/ION/COND-METER-F-74 BW), (Water quality meter)[21].

### **2.2.5 Microscopia electrónica de barrido con análisis EDS (SEM-EDS).**

Para determinar la morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) con análisis elemental EDS (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), se utilizó un microscopio Philips XL-30 con sistema de energía dispersiva para microanálisis con un EDAX DX-4 usando un bombardeo de electrones con 16 kV. Los polvos de las muestras se adhirieron a una cinta con carbón y las micrografías y análisis EDS se realizaron bajo vacío de 1 Pa.

## **2.3 Medidas de oxidación selectiva de Dibenzotiofeno a Dibenzotiofeno Sulfona.**

En las pruebas de actividad catalítica, se utilizaron 6 mL de una solución de dibenzotiofeno (DBT 98%, Sigma-Aldrich) en acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN 99.8%, Sigma-Aldrich) a 1000 ppm de azufre. Esta solución se colocó en un reactor batch de vidrio con 50 mg de catalizador y 0.5 mL de peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, Sigma-Aldrich) a 350 rpm, 70°C y presión atmosférica. Después de 2 horas de reacción se tomó una muestra y se analizó por cromatografía de gases-masas en un cromatógrafo marca Agilent Technologies 7890B GC System-5977A MSD.

## **3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **3.1 Fluorescencia de rayos X (FRX) y área específica BET de soporte y catalizadores.**

La cantidad porcentual de cada uno de los componentes presentes en el soporte, la fase Anderson y los catalizadores se determinó a partir del análisis FRX. En la tabla 1 se muestran los porcentajes en peso (%p/p) experimentales de molibdeno, níquel, pentóxido de vanadio y óxido de zinc, los resultados obtenidos reflejan notables coincidencias con respecto a los valores teóricos utilizados en la síntesis de los sólidos de acuerdo con la relación molar Mo/Ni=6. Las desviaciones relativas generadas entre los datos teóricos y experimentales pueden ser asociadas a las manipulaciones durante la síntesis, sin embargo, la estrecha cercanía que existe entre

las relaciones molares descritas nos indica que no hubo cambios intrínsecos en la composición de los soportes y catalizadores obtenidos.

Tabla 1. Área específica y análisis por fluorescencia de rayos X de soportes catalíticos, fase Anderson y catalizadores  
Table 1. Specific area and X-ray fluorescence analysis of catalytic supports, Anderson phase and catalysts.

Materiales	Área específica (m <sup>2</sup> /g)			Análisis elemental-FRX (% p/p)				
	S <sub>BET</sub>	S <sub>Micro</sub>	S <sub>Ext</sub>	Mo	Ni	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	Mo/Ni
NiMo	2			51.1	5.0			7.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	207	21	186					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	185	6	179				13.6	
VNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	5	51	22.3	2.3	5.1		6.9
VNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	74	4	70	20.5	2.2	5.2	8.7	6.3

S<sub>BET</sub>: área específica, S<sub>micro</sub>: área microporosa, S<sub>Ext</sub>: área externa; teóricos (% p/p): Mo= 20, Ni= 2, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>= 5.

Las propiedades texturales representan una parte integral en el ámbito de la catálisis heterogénea, debido a que en ocasiones ofrece indicios de que tan activo puede ser un catalizador frente a un determinado proceso de reacción; de ahí que, en la tabla 1 los resultados de área específica de los soportes y catalizadores calculados a partir del modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), se puede observar que el área de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye significativamente de 207 a 185 m<sup>2</sup>/g al incorporar el ZnO, tal efecto puede ser atribuido a la inclusión del ZnO en la red de la alúmina durante el proceso de impregnación, disminuyendo principalmente la microporosidad[18].

Otro aspecto a destacar, es que los soportes arrojan valores mayores de área específica en comparación con los catalizadores, cuyo efecto se vio más marcado en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no modificada, esta característica puede ser debida al aumento del tamaño de poros por la disminución de la microporosidad, como fue mencionado; además, la deposición de la fase Anderson sobre la superficie de los micro y mesoporos del soporte puede suponerse una alta dispersión a no verse cambios drásticos en la S<sub>Micro</sub> [22]. En general es posible afirmar que los valores del área específica de los sólidos en cuestión exhiben el siguiente orden decreciente:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO > VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO > VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2 Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 1 se observan los espectros vibracionales de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO identificados con las letras a, b, c y d, respectivamente; dentro del rango 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>. Todos los FTIR evidenciaron una amplia banda situada en la región entre 3600 y 2800 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos O-H y N-H de la alúmina y polioxometalatos (POM), mientras que las señales de absorción entre 1650-1100 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a las deformaciones angulares del enlace H-O-H del agua absorbida en la superficie de los sólidos y el contra-ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> propio de los POM, siendo estas señales menos intensas en los soportes, además de ello se observa una banda de baja intensidad a 2270 cm<sup>-1</sup> en todos los espectros, el cual se debe al CO<sub>2</sub> proveniente del ambiente durante la realización análisis[23].

En la zona de baja absorción entre 1000-400 cm<sup>-1</sup> se exhiben las bandas características de los polioxomolibdatos de níquel tipo Anderson (figura 1e), donde se puede destacar una banda de alta intensidad correspondiente a los estiramientos simétricos y antisimétricos del enlace dioxo terminal Mo-O<sub>2</sub> en la región ubicada entre 1000-850 cm<sup>-1</sup> indicando así la presencia de óxidos de molibdeno en los catalizadores[24]. Cabe resaltar, que este tipo de bandas no se observan en las muestras soportadas (figuras 1c y 1d) posiblemente debido a la fijación y/o dispersión del POM en la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provocando así el enmascaramiento de las bandas, caso similar ocurre con las vibraciones asociadas a los enlaces V-O-V y V=O del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1020-820 y 984 cm<sup>-1</sup>), presumiblemente por la poca cantidad de este en la alúmina (~ 6 %)[25], [26].

En el caso de los soportes (figuras 1a y 1b), la banda señalada a frecuencias aproximadas de 1350 es asignada a vibraciones de estiramiento del enlace Al-OH, mientras que las señales mínimas observadas alrededor de 1000 cm<sup>-1</sup>

y  $680\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con los modos de estiramiento de Al-O en coordinación tetraédrica y octaédrica ( $\text{AlO}_4$  y  $\text{AlO}_6$ )[27]. Las señales de absorción indicadas entre  $426$  y  $565\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de estiramiento del enlace Zn-O no se reflejaron en los espectros de las figuras 1b y 1c, posiblemente por la interacción con los enlaces Al-O de la alúmina impidiendo vibración libre, dando lugar al solapamiento de las bandas[28].

### 3.3 Ácidos superficial mediante titulación potenciométrica con n-butilamina.

El método de titulación potenciométrica con n-butilamina determina explícitamente la cantidad total de sitios ácidos presentes en la superficie del sólido, teniendo en cuenta el rango en donde el potencial se hace constante; asimismo, el potencial inicial medido da indicios a cerca de la fortaleza de estos sitios en relación según la escala:  $E_i > 100\text{ mV}$  (sitios muy fuertes),  $0 < E_i < 100\text{ mV}$  (sitios fuertes),  $-100 < E_i < 0\text{ mV}$  (sitios débiles),  $E_i < -100\text{ mV}$  (sitios muy débiles)[29].

En las figuras 2 y 3 se observan las curvas de titulación potenciométrica y sus cantidad de sitios para los soportes y catalizadores en estudio, a través del cual se puede deducir que tanto los soportes como los catalizadores se encuentran en el rango de ácidos muy débiles ( $E_i < -100\text{ mV}$ ); sin embargo, se puede resaltar que los soportes y catalizadores sin modificar con ZnO,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-VNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtuvieron menores valores de potencial ( $-209.9$  y  $-178.2\text{ mV}$ , respectivamente), siendo estos menos ácidos que sus homólogos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  y  $\text{VNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  con potenciales de  $-195.0$  y  $-177.4\text{ mV}$ , respectivamente; lo que supone que, la incorporación del zinc en la red de la alúmina si afecta la acidez del catalizador, debido a que el Zn tiene un comportamiento anfotérico que junto con su tamaño ( $r_{\text{Zn}^{2+}} > r_{\text{Al}^{3+}}$ ), provoca la modificación del número de coordinación del Al dentro de la red[30].

Figura 1. Espectro FTIR de los soportes y precursores catalíticos: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (c)  $\text{VNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (d)  $\text{VNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (e)  $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
 Figure 1. FTIR spectrum of catalytic supports and precursors: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (c)  $\text{VNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (d)  $\text{VNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (e)  $(\text{NH}_4)_3[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

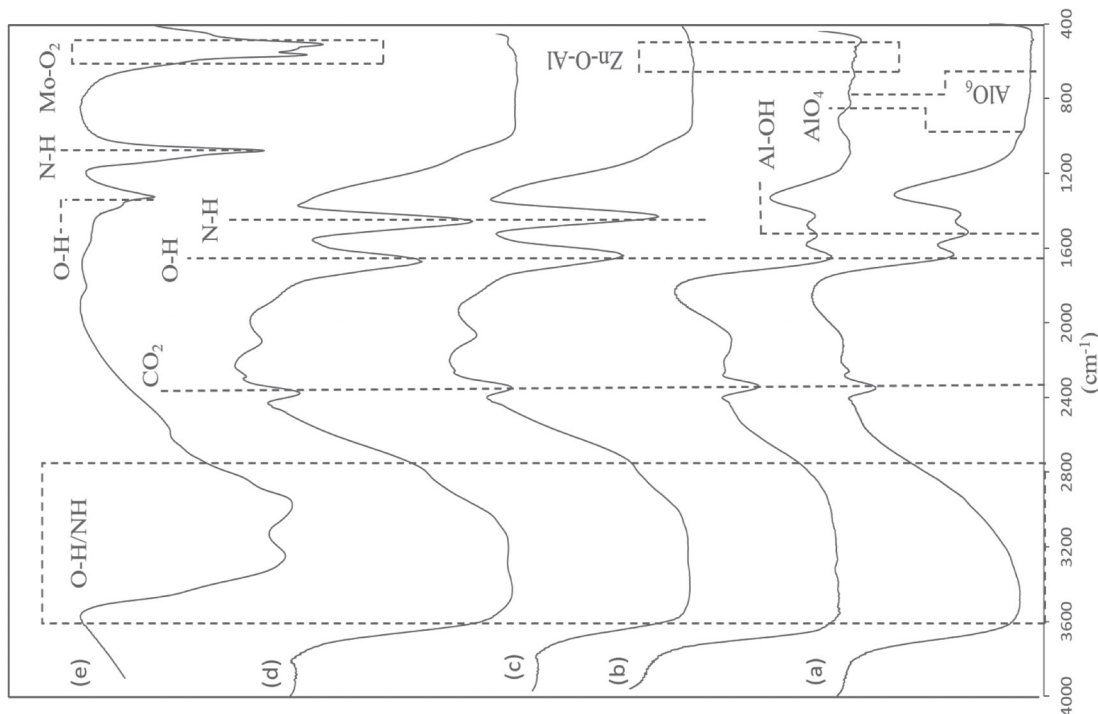


Figura 2. a) Curvas de titulación potenciométrica de n-butilamina para: [♦]  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [■]  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. b) Histograma de frecuencia de los soportes catalíticos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO.

Figure 2. a) Potentiometric titration curves of n-butylamine: [♦]  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [■]  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. b) number and density of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO sites.

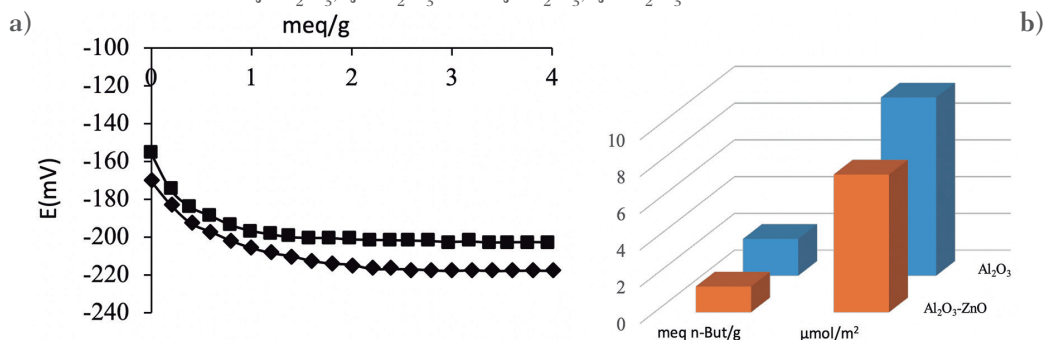
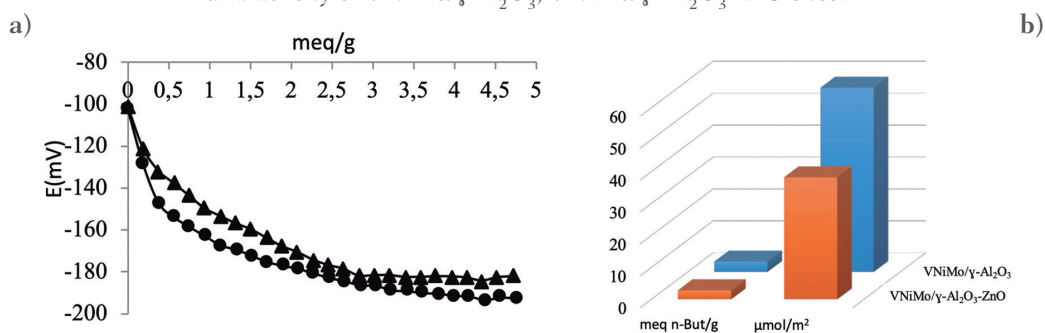


Figura 3. a) Curvas de titulación potenciométrica de n-butilamina para: [●] VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [▲] VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. b) Histograma de frecuencia de los catalizadores VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO.

Figure 3. a) Potentiometric titration curves of n-butylamine: [●] VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [▲] VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. b) number and density of VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO sites.



En la tabla 2 se exhiben los potenciales iniciales y densidad de sitios ácidos de los soportes y catalizadores, se observa claramente que la presencia de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y POM aumenta la densidad de sitios ácidos; de ahí que, los resultados obtenidos indican que los sólidos sin modificar,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, una cantidad ligeramente mayor que los modificados ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO) tal y como se muestra a continuación: 57.7  $\mu$ mol/m<sup>2</sup> > 38.2  $\mu$ mol/m<sup>2</sup> > 9.7  $\mu$ mol/m<sup>2</sup> > 7.5  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>, siendo VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, respectivamente. tal efecto puede ser atribuido a la dispersión del óxido de zinc dentro de la red de la alúmina, generando así un cambio en la estructura electrónica y enmascaramiento de dichos sitios, en otras palabras, se podría sugerir que las adsorciones de moléculas básicas sobre la superficie no serán tan fuertes por la presencia de Zn dentro la estructura del catalizador.

Tabla 2. Titulación potenciométrica con n-Butilamina de soportes y catalizadores.  
Table 2. Potentiometric titration with n-Butylamine of supports and catalysts.

Material	E <sub>i</sub> (mV)	meq n-but/g	$\mu$ mol/m <sup>2</sup>	Clasificación
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-170.4	2.0	9.70	Ac. muy débil
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	-155.8	1.4	7.50	Ac. muy débil
VNiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-102.2	3.2	57.7	Ac. muy débil
VNiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	-101.2	2.8	38.2	Ac. muy débil

meq n-but/g: cantidad de sitios,  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>: densidad de sitios, E<sub>i</sub>: potencial inicial.

### 3.4 microscopia electrónica de barrido con análisis EDS (SEM-EDS)

En las figuras 4 y 5 se muestran las microfografías SEM y el análisis dispersivo en Energía (EDS) de los catalizadores VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO y VNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El análisis revela una textura laminar y morfología irregular en ambos

sólidos (figuras 4a y 5a); además, permiten afirmar que cuando el catalizador es modificado con ZnO, los agregados presentan tamaños menores de aproximadamente  $2\mu m$  en comparación con el catalizador sin modificar que es  $\sim 4\mu m$ ; al hacer la comparación de los tamaños a través de la micromarca presentada en las micrografías de las figuras 4a y 5a.

Por otra parte, los espectros EDS brindan información acerca de los elementos que constituyen los sólidos obtenidos. En las figuras 4b y 5b se confirmó la presencia de los átomos que están relacionados con los catalizadores, es decir, V, Ni, Mo, Al, Zn y O; destacando que en el caso del catalizador  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$  la intensidad de la línea de Mo es mayor que en la del  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$ ; tendencia mostrada en el análisis FRX.

Figura 4. a) análisis SEM del catalizador  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$ . b) espectros EDS del catalizador  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$ .  
Figure 4. a) SEM analysis of the  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$  catalyst. b) EDS spectra of the  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$  catalyst.

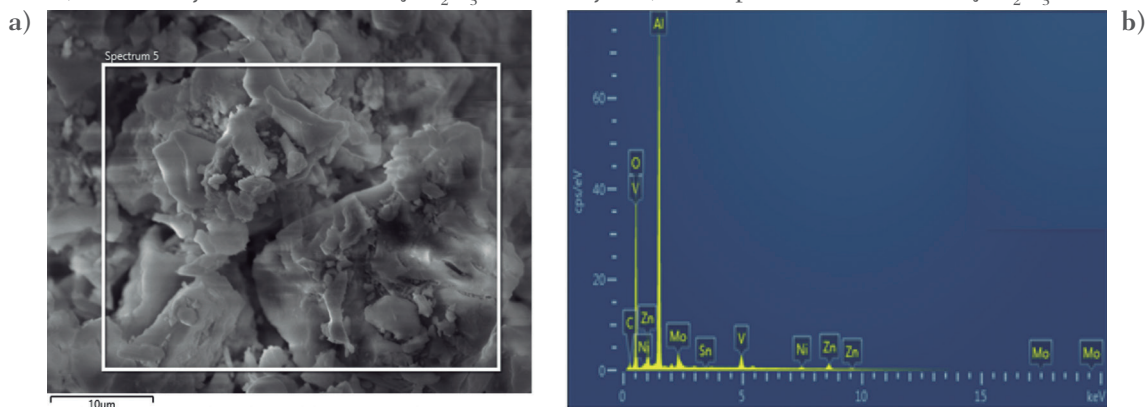
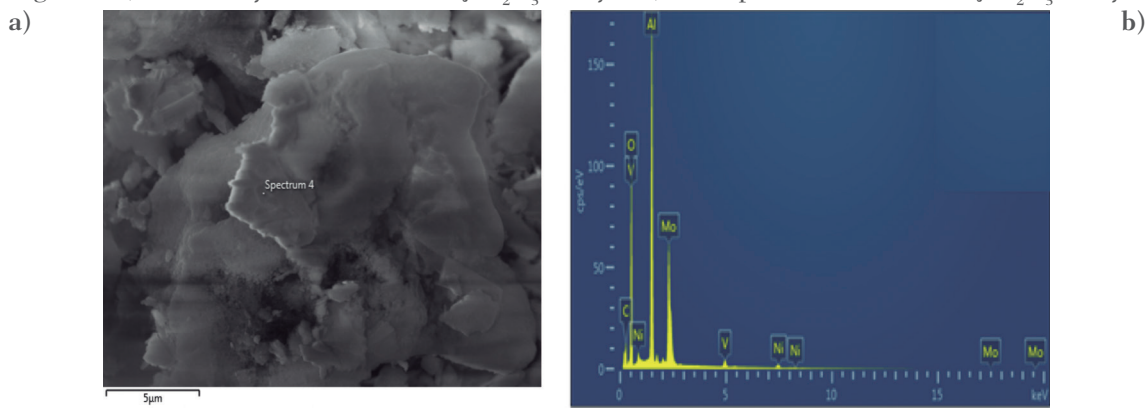


Figura 5. a) análisis SEM del catalizador  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$ . b) espectros EDS del catalizador  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$ .  
Figure 5. a) SEM analysis of the  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$  catalyst. b) EDS spectra of the  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$  catalyst.

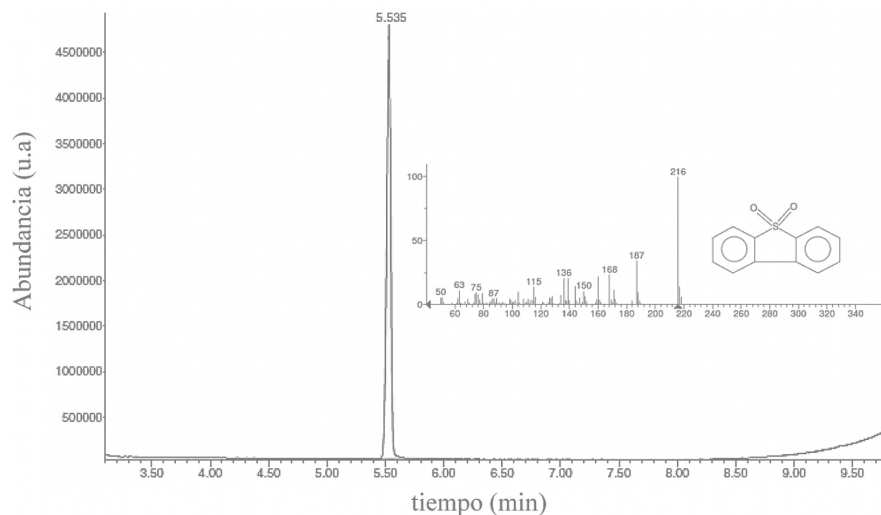


### 3.5 Oxidación selectiva de dibenzotiofeno a dibenzotiofeno sulfona

La figura 6 muestra un cromatograma obtenido de la oxidación de dibenzotiofeno utilizando  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$  y  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$ , del cual se puede observar que solo fue formado dibenzotiofeno sulfona, evidenciando la alta conversión y selectividad que poseen éstos (100% de conversión); no obstante, la conversión no da diferencia alguna, por tal motivo obtener la actividad catalítica intrínseca proporciona diferencias, mostrando que el catalizador  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3$  presenta una actividad mayor de  $9.70 \times 10^{-5}$  mol BDT oxidado/ $m^2 \cdot h$  que  $VNiMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$  de  $7.33 \times 10^{-5}$  mol BDT oxidado/ $m^2 \cdot h$ ; lo cual se correlaciona con la cantidad de sitios ácidos observados sobre la superficie de los catalizadores, que permiten adsorber con mayor frecuencia DBT una molécula básica; siendo este efecto mayor en el sólido sin modificar por la mayor disposición de Mo como se observó en los análisis FRX y SEM-EDS que puede estar asociado a la capacidad oxofílica del átomo de Mo.



Figura 6. Cromatograma de desulfuración oxidativa para VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO y VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 Figure 6. Oxidative desulfurization chromatogram for VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO and VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### 4. CONCLUSIONES

- 4.1 FRX reveló relaciones molares experimentales para Mo/Ni= 7 cercanas a las teóricas de Mo/Ni= 6.
- 4.2 El área específica de los sólidos estudiados presentó el orden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} > \text{VNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} > \text{VNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , siendo el área del catalizador VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO (74 m<sup>2</sup>/g) mayor que la del catalizador VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (56 m<sup>2</sup>/g).
- 4.3 Los espectros FTIR mostraron frecuencias asignables a la fase Anderson-Evans NiMo.
- 4.4 La fuerza ácida de los catalizadores VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO y VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pertenece al rango de ácidos débiles (-177.4 mV y -178.2 mV), con densidad de sitios ácidos mayor en el catalizador sin modificar con un valor de 57.7 μmol/m<sup>2</sup> vs. el modificado de 38.2 μmol/m<sup>2</sup>.
- 4.5 Las micrografías SEM revelaron una textura laminar y morfología irregular en ambos catalizadores (VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO y VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con espectros EDS que confirmaron la presencia de V, Ni, Mo, Al, Zn, O.
- 4.6 La actividad hacia oxidación selectiva de dibenzotiofeno hacia dibenzotiofeno sulfona resultó mayor en VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 9.70x10<sup>-5</sup> mol BDT oxidado/m<sup>2</sup>•h que VN<sub>i</sub>Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO de 7.33x10<sup>-5</sup> mol BDT oxidado/m<sup>2</sup>•h.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad del atlántico por la financiación a través de los proyectos CB40-TGI2018/CB39-TGI2018.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] L. Cedeño-Caero, E. Martínez-Abarca, M. Gómez-Díaz, y F. Pedraza-Archila, «OXIDESULFURIZATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS CONTENT IN DIESEL. PART I. COPPER SUPPORTED CATALYSTS», *rmiq*, vol. 4, n.º 3, oct. 2020, Accedido: 5 de abril de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://www.rmiq.org/ojs311/index.php/rmiq/article/view/2114>
- [2] L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, Z. Ring, y J. Chen, «HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities», *Applied Catalysis A: General*, vol. 319, pp. 25-37, mar. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2006.11.016.
- [3] V. Chandra Srivastava, «An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels», *RSC Adv.*, vol. 2, n.º 3, pp. 759-783, 2012, doi: 10.1039/C1RA00309G.
- [4] C. Song, «An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel», *Catalysis Today*, vol. 86, n.º 1-4, pp. 211-263, nov. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00412-7.
- [5] X. Zhou, J. Li, X. Wang, K. Jin, y W. Ma, «Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine», *Fuel Processing Technology*, vol. 90, n.º 2, pp. 317-323, feb. 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2008.09.002.
- [6] L. Cedeño-Caero y M. A. Alvarez-Amparan, «Performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds», *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 113, n.º 1, pp. 115-131, oct. 2014, doi: 10.1007/s11144-014-0729-8.
- [7] D. Wang, N. Liu, J. Zhang, X. Zhao, W. Zhang, y M. Zhang, «Oxidative desulfurization using ordered mesoporous silicas as catalysts», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 393, pp. 47-55, nov. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.05.026.

- [8] M. Chamack, A. R. Mahjoub, y H. Aghayan, «Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 94, pp. 565-572, feb. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2014.09.017.
- [9] E. Rafiee y F. Mirmezami, «Keggin-structured polyoxometalate-based ionic liquid salts: Thermoregulated catalysts for rapid oxidation of sulfur-based compounds using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and extractive oxidation desulfurization of sulfur-containing model oil», *Journal of Molecular Liquids*, vol. 199, pp. 156-161, nov. 2014, doi: 10.1016/j.molliq.2014.08.036.
- [10] M. A. Alvarez-Amparán y L. Cedeño-Caero, «MoOx-VOx based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of MoOx-VOx interaction on the catalytic performance», *Catalysis Today*, vol. 282, pp. 133-139, mar. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.07.002.
- [11] M. L. Luna, M. A. Alvarez-Amparán, y L. Cedeño-Caero, «Performance of WOx-VOx based catalysts for ODS of dibenzothiophene compounds», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 95, pp. 175-184, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.06.010.
- [12] H. Gómez-Bernal, L. Cedeño-Caero, y A. Gutiérrez-Alejandre, «Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel», *Catalysis Today*, vol. 142, n.º 3, pp. 227-233, abr. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.018.
- [13] J. L. García-Gutiérrez, G. A. Fuentes, M. E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete, y F. Jiménez-Cruz, «Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», *Applied Catalysis A: General*, vol. 305, n.º 1, pp. 15-20, may 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.01.027.
- [14] D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, y T. Kabe, «Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide», *Applied Catalysis A: General*, vol. 253, n.º 1, pp. 91-99, oct. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00528-3.
- [15] A. Chica, A. Corma, y M. E. Dómine, «Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor», *Journal of Catalysis*, vol. 242, n.º 2, pp. 299-308, sep. 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2006.06.013.
- [16] Y. Escalante *et al.*, «MCM-41-supported vanadium catalysts structurally modified with Al or Zr for thiophene hydrodesulfurization», *Appl Petrochem Res*, vol. 9, n.º 1, pp. 47-55, mar. 2019, doi: 10.1007/s13203-019-0227-z.
- [17] A. R. J. M. Mattos, R. A. da Silva San Gil, M. L. M. Rocco, y J.-G. Eon, «Zinc-modified, alumina-supported vanadium oxides as catalysts for propane oxidative dehydrogenation», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 178, n.º 1, pp. 229-237, ene. 2002, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00339-9.
- [18] E. Puello-Polo, Y. P. Reales, E. Marquez, D. G. Larruded, L. C. C. Arzuza, y C. A. T. Toloza, «Effect of Gallium and Vanadium in NiMoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts on Indole Hydrodenitrogenation», *Catal Lett*, vol. 151, n.º 7, pp. 2038-2055, jul. 2021, doi: 10.1007/s10562-020-03438-y.
- [19] W. Lai *et al.*, «Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization», *Fuel Processing Technology*, vol. 110, pp. 8-16, jun. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.01.006.
- [20] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, n.º 9-10, pp. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [21] D. S. Mansilla, M. R. Torviso, E. N. Alesso, P. G. Vázquez, y C. V. Cáceres, «Synthesis and characterization of copper and aluminum salts of H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> for their use as catalysts in the eco-friendly synthesis of chromanes», *Applied Catalysis A: General*, vol. 375, n.º 2, pp. 196-204, mar. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.029.
- [22] E. Puello-Polo, E. Marquez, y J. L. Brito, «One-pot synthesis of Nb-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for NiMo hydrodesulfurization catalysts», *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 88, n.º 1, pp. 90-99, oct. 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4792-x.
- [23] L. Leclercq *et al.*, «Catalytic properties of transition metal carbides: I. Preparation and physical characterization of bulk mixed carbides of molybdenum and tungsten», *Journal of Catalysis*, vol. 117, n.º 2, pp. 371-383, jun. 1989, doi: 10.1016/0021-9517(89)90348-5.
- [24] M. Ayala-G, E. Puello P, P. Quintana, G. González-García, y C. Diaz, «Comparison between alumina supported catalytic precursors and their application in thiophene hydrodesulfurization:  $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and NiMoOx/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  conventional systems», *RSC Adv*, vol. 5, n.º 124, pp. 102652-102662, 2015, doi: 10.1039/C5RA17695F.
- [25] B. M. Reddy, K. N. Rao, G. K. Reddy, y P. Bharali, «Characterization and catalytic activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for selective oxidation of 4-methylanisole», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 253, n.º 1, pp. 44-51, jul. 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.03.016.
- [26] S. Usharani y V. Rajendran, «Size Controlled Synthesis and Characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites», *Colloid and Interface Science Communications*, vol. 24, pp. 7-12, may 2018, doi: 10.1016/j.colcom.2018.03.001.
- [27] R. Romero Toledo, V. Ruiz Santoyo, C. D. Moncada Sánchez, y M. Martínez Rosales, «Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hydrolysis/precipitation method», *NS*, vol. 10, n.º 20, pp. 83-99, may 2018, doi: 10.21640/ns.v10i20.1217.
- [28] C. Lei, M. Pi, D. Xu, C. Jiang, y B. Cheng, «Fabrication of hierarchical porous ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres with enhanced adsorption performance», *Applied Surface Science*, vol. 426, pp. 360-368, dic. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.095.
- [29] L. R. Pizzio y M. N. Blanco, «Isoamyl acetate production catalyzed by H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> on their partially substituted Cs or K salts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 255, n.º 2, pp. 265-277, dic. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00565-9.
- [30] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, y J. Kitagawa, «A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides», *BCSJ*, vol. 47, n.º 5, pp. 1064-1066, may 1974, doi: 10.1246/bcsj.47.1064.