

## **INFLUENCIA DEL DOPAJE CON K<sub>2</sub>O Y MgO EN EL CATALIZADOR CoMo-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAIACOL**

### **INFLUENCE OF K<sub>2</sub>O AND MgO DOPING ON CoMo-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CATALYST FOR THE HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL**

**Olga L. Ayala Díaz<sup>(1)</sup>, Leidy Guzman<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 Químico, docente investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidrotratamiento Catalítico y Nuevos Materiales.

[esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co)

Cite this article as: O. Ayala Diaz, L. Guzman, E. Puello-Polo “*INFLUENCIA DEL DOPAJE CON K<sub>2</sub>O Y MgO EN EL CATALIZADOR CoMo-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAIACOL*”, Prospectiva, Vol. 24 N° 1 2026

**Recibido: 22/06/2025 / Aceptado: 14/11/2025**

<http://doi.org/10.15665/rp.v24i1.3787>

### **RESUMEN**

En esta investigación se analizaron las características texturales, estructurales y morfológicas, así como la actividad catalítica, de catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con K<sub>2</sub>O y MgO en la hidrodesoxigenación (HDO) de guaiacol. Los estudios BET revelaron que la incorporación de MgO disminuyó notablemente el área superficial (215 m<sup>2</sup>/g) y el volumen poroso (0.350 cm<sup>3</sup>/g) en comparación con el catalizador dopado con K<sub>2</sub>O, que mostró valores superiores (252 m<sup>2</sup>/g y 0.432 cm<sup>3</sup>/g), probablemente debido a la obstrucción parcial de poros por MgO. Los patrones de difracción de rayos X confirmaron la presencia predominante de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en todas las muestras, detectándose fases cristalinas de MgO en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, mientras que K<sub>2</sub>O no fue identificado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, indicando una alta dispersión superficial de este último. Las micrografías HRTEM evidenciaron una estructura laminar de MoS<sub>2</sub>, con mayores longitudes de cristalitos (5.32 nm) y número de pilas (4.48) en el catalizador con MgO frente a 3.64 nm y 2.46 pilas en el dopado con K<sub>2</sub>O, sugiriendo mayor cantidad de átomos activos en bordes y esquinas. En cuanto a la actividad, CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró la mayor conversión de guaiacol (99.6%) y alta selectividad a fenol (74.5%), mientras que K<sub>2</sub>O favoreció la formación de xileno (82.8%) y MgO incrementó la producción de cresoles (31.5%). Este enfoque introduce un sistema trimetálico Cu–Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con K o Mg capaz de reducir la cantidad de oxígeno limitando el hidrocreaqueo (bajo coque) y favoreciendo la producción selectiva de compuestos líquidos de alto valor.

**Palabras claves:** Catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, fase Anderson Co-Mo, hidrodesoxigenación.

## ABSTRACT

In this study, the textural, structural, and morphological properties, as well as the catalytic activity, of CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified with K<sub>2</sub>O and MgO were analyzed during the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol. BET analysis revealed that the incorporation of MgO significantly decreased the surface area (215 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (0.350 cm<sup>3</sup>/g) compared to the K<sub>2</sub>O-doped catalyst, which exhibited higher values (252 m<sup>2</sup>/g and 0.432 cm<sup>3</sup>/g), likely due to partial pore blockage by MgO. X-ray diffraction patterns confirmed the predominant presence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in all samples, with crystalline MgO phases detected in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. In contrast, K<sub>2</sub>O was not detected in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, suggesting a high surface dispersion of potassium. HRTEM micrographs showed a lamellar MoS<sub>2</sub> structure, with greater crystallite lengths (5.32 nm) and stacking numbers (4.48) in the MgO-containing catalyst, compared to 3.64 nm and 2.46 layers in the K<sub>2</sub>O-doped sample, indicating a higher density of active edge and corner atoms. Regarding catalytic performance, CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the highest guaiacol conversion (99.6%) and selectivity to phenol (74.5%), while K<sub>2</sub>O favored xylene formation (82.8%) and MgO enhanced cresol production (31.5%). These results indicate that the type of dopant significantly influences the catalyst structure and behavior, leading to distinct reaction pathways. This approach introduces a trimetallic Cu–Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system doped with K or Mg, capable of reducing the oxygen content while limiting hydrocracking (low coke formation) and promoting the selective production of high-value liquid compounds.

**Keywords:** CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, K<sub>2</sub>O, MgO, Co-Mo Anderson phase, hydrodeoxygenation.

## 1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de derivados del petróleo por parte de las economías emergentes combinada con la disminución de las reservas de combustibles de fuentes fósiles, ha generado un interés significativo en la utilización de fuentes renovables para la producción de combustibles alternativos. El constante aumento en el precio de los combustibles fósiles y los riesgos en el suministro de energía en todo el mundo refuerzan esta necesidad. Además, del daño ambiental resultante de su combustión por la emisión de contaminantes atmosféricos y CO<sub>2</sub>, que es un factor contribuyente al calentamiento global[1].

En este contexto, la biomasa lignocelulósica ha sido ampliamente estudiada como fuente sostenible, ya que representa una materia prima esencial para la producción de productos químicos y combustibles líquidos de transporte[2]. A diferencia de los carbohidratos o el almidón, la lignocelulosa se obtiene como residuo agroindustrial, el cual no es fácilmente digerible por los humanos, por lo tanto, no hace parte de la cadena alimenticia, por lo que su uso como biogás o bioaceite no amenaza el abastecimiento mundial de alimentos[3].

La biomasa, como cualquier otra fuente de energía renovable existente, tiene limitaciones sobre su uso y aplicabilidad y debe competir no sólo con los combustibles fósiles, sino también con otras fuentes de energía renovable como la eólica, la solar, entre otros[4]. Su conversión en energía se realiza principalmente mediante dos tecnologías, los procesos de conversión bioquímicos o biológicos como la fermentación anaerobia y la fermentación alcohólica y los procesos de conversión termoquímicos como son la combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción. Entre estos, la pirolisis es una técnica ampliamente utilizada para obtener bioaceite[5].

El bioaceite se produce principalmente por dos razones, una de ellas es la posibilidad de extraer compuestos de valor comercial útiles en química fina y otra es la producción de energía y combustibles; debido a esto, el bioaceite puede llegar a ser una fuente de energía renovable que podría proveer en un futuro biocombustibles líquidos[2]. Sin embargo, los principales desafíos que dificultan la utilización directa del bioaceite como sustituto del combustible de petróleo incluyen la baja estabilidad térmica, alta acidez y alto contenido de humedad, que pueden atribuirse a su alto contenido de oxígeno y grado de insaturación[2], [6]. Por esta razón, se requiere una transformación química para producir un bioaceite mejorado con propiedades más semejantes a los hidrocarburos provenientes del petróleo.

Existen dos rutas principales para convertir bioaceite a hidrocarburos, el craqueo catalítico utilizando zeolitas y la hidrodesoxigenación catalítica (HDO), la cual utiliza catalizadores metálicos o sulfuros metálicos[7]. El craqueo catalítico trabaja a presión atmosférica, sin hidrógeno y altas temperaturas >

500 °C, lo que conlleva a alta formación de coque y un rendimiento en peso del 20%[8]. Por otro lado, la HDO es una alternativa más eficiente, ya que permite una mayor producción de hidrocarburos con alto grado desoxigenación del producto obtenido[9].

Los catalizadores utilizados en la HDO juegan un papel crucial en la eficiencia y selectividad de la reacción[9]. Tradicionalmente, los catalizadores convencionales utilizados para la HDO están basados en sulfuros de molibdeno promovidos con cobalto o níquel (CoMoS y NiMoS) soportados en alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)[10]. Sin embargo, la acidez de la alúmina puede favorecer la formación de coque y provocar la desactivación del catalizador, reduciendo su vida útil y eficiencia[11]. En este sentido, la modificación del soporte mediante la adición de óxidos básicos como MgO y K<sub>2</sub>O ha sido explorada como una estrategia para mejorar la estabilidad y selectividad del catalizador[12]. Se ha reportado que el MgO favorece la dispersión de las fases activas y reduce la formación de coque, mientras que el K<sub>2</sub>O puede modificar la acidez del soporte, influyendo en las rutas de reacción de HDO[13]. En este sentido, Klicpera y Zdrazilla, la interacción ácido-base entre el MgO y MoO<sub>3</sub> promueve alta dispersión de las especies activas de molibdeno sobre el soporte; además, su naturaleza básica puede inhibir la formación de coque durante la reacción, mitigando así uno de los principales problemas asociados con los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que incrementa su estabilidad a largo plazo[14], [15]. Ishutenko y colaboradores investigaron el efecto del dopaje con potasio en catalizadores Ni(Co)-PW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para HDS e HYD de gasolinas modelo[16]. Determinaron que los sistemas NiWS son óptimos para altos contenidos de azufre, mientras que los KCoMoS favorecen gasolinas con bajo azufre y más olefinas, resaltando la influencia del dopante en la selectividad catalítica. Van Ngoc Bui demostró que los catalizadores CoMoS/ZrO<sub>2</sub> son altamente eficientes en la HDO de guaiacol, favoreciendo rutas DMO y DDO. La zirconia aportó estabilidad y bajo consumo de hidrógeno, consolidándola como soporte prometedor en economía del hidrógeno[17]. Asimismo, la simulación computacional han permitido un entendimiento más detallado de las interacciones catalíticas en HDO; de ahí que, Badawi y colaboradores usaron DFT para estudiar la adsorción de guaiacol, fenol y anisol sobre CoMoS y MoS<sub>2</sub>, Hallando que la adsorción  $\eta$ 1 vía grupo OH favorece la DDO con bajo consumo de H<sub>2</sub>[18]. Aunque los estudios sobre catalizadores con cobre en reacciones HDS y HDN son limitados, se ha demostrado su actividad en procesos de hidrotratamiento. Liu y colaboradores evaluaron catalizadores Ni-Cu-Mo en la HDS de 4,6-dimetildibenzotifeno, obteniendo alta actividad, lo que destaca el potencial del cobre en aplicaciones de hidrotratamiento[12].

Por tal motivo, este estudio presenta un enfoque innovador en HDO mediante el uso de catalizadores trimétálicos Cu-Co-Mo soportados sobre alúmina dopada con K y Mg (CoMo<sub>6</sub>Cu-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y CoMo<sub>6</sub>Cu-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O). A diferencia de los sistemas convencionales de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, existen pocos trabajos que evalúen el efecto del potasio como dopante, pese a su capacidad para modificar la acidez y estabilidad del soporte. La combinación sinérgica de Cu, Co y Mo, junto con K o Mg, mejora la dispersión metálica y reduce la formación de coque (poco hidrocreaqueo). Estos resultados evidencian la originalidad y sostenibilidad del sistema abriendo nuevas posibilidades para la producción de biocombustibles a partir de recursos renovables.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de la alúmina con porosidad jerárquica dopada con K<sub>2</sub>O y MgO.

Se sintetizaron soportes mesoporosos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (8 %p/p de K<sub>2</sub>O) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (8 %p/p de MgO), mediante un método sol-gel convencional[19]. Se mezclaron isopropóxido de aluminio (C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Al), KOH o Mg(OH)<sub>2</sub>, ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) y alcohol isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) a 70 °C con agitación (relación en masa 1:0.07(0.09):0.09:5). Luego, se añadió una solución acuosa al 1 % p/p de hidróxido de tetrametilamonio ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N(OH)) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio ((C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br), manteniendo la agitación constante. Posteriormente, se incorporaron 0.5 g de carbón activado disperso en 1.5 mL de HNO<sub>3</sub> al 5 %p/p, se ajustó el pH= 10 con NH<sub>4</sub>OH y se agitó 2 h. El gel obtenido se dejó reposar 72 h, se filtró al vacío, se secó a 110 °C por 12 h y se calcinó a 600 °C durante 6 h[19].

### 2.2 Síntesis de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.

La alúmina de porosidad jerárquica dopada con K<sub>2</sub>O y MgO se impregnó a exceso de volumen de poros con una solución de nitrato de cobre (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99%) al 2.0 %p/p Cu, agitando

constantemente durante 2 horas hasta la completa evaporación del solvente[20]. Posteriormente, el material se secó a 105 °C durante 12 horas y se calcinó a 400 °C durante 4 horas[19].

### **2.3 Síntesis de la sal tipo Anderson ( $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{CoMo}_6$ ), y precursor catalítico $\text{CoMo}_6\text{-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ y $\text{CoMo}_6\text{-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .**

La síntesis de  $\text{CoMo}_6$  se realizó mediante la mezcla de disoluciones acuosas de heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , Sigma-Aldrich 98%), nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 98%) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sigma-Aldrich 30 %v/v), con una relaciones molares de Mo/Co= 6 y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}= 2$ [21]. La mezcla se agitó a pH 6 y 70 °C durante 2 horas, se filtró y se secó a 105 °C por 12 horas[19]. Para preparar los catalizadores  $\text{CoMo}_6\text{-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  y  $\text{CoMo}_6\text{-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , se impregnaron los soportes  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  y  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  por el método de exceso de volumen de poros, utilizando una solución de  $\text{CoMo}_6$  con 15% p/p de Mo. La impregnación se realizó con agitación durante 2 horas hasta la evaporación del solvente. Finalmente, los sólidos se secaron a 105 °C por 12 horas.

*Los catalizadores serán identificados como  $\text{CoMo}_6\text{-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-(OD)}$ , donde OD representará la presencia o no de un óxido dopante:  $\text{K}_2\text{O}$  o  $\text{MgO}$ .*

### **2.4 Técnicas de caracterización de catalizadores y soportes.**

La composición elemental y morfología de los soportes y catalizadores  $\text{CoMo}_6\text{-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(\text{K}_2\text{O})$  se determinaron utilizando un microscopio electrónico de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) TESCAN LYRA3 con fuente de electrones tipo FEG, acoplado a un detector EDS de Oxford Instruments. La superficie específica de los catalizadores se determinó mediante fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K en un sorptómetro Micromeritics 3FLEX™, utilizando el método BET. La distribución de tamaño y volumen de mesoporos se estimó por el método BJH. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron a 573 K bajo vacío ( $10^{-6}$  mmHg) durante 16 h. Las mediciones se realizaron en un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0.0025 a 0.95. El tamaño y grado de apilamiento de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  se evaluaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un equipo JEOL 2100F, operado a 200 kV y equipado con cámara CMOS (ONE VIEW). Se analizaron entre 200 y 300 cristalitos por muestra usando el software Gatan Digital Micrograph, obteniendo además la relación borde/esquina y la dispersión de  $\text{MoS}_2$  para cada catalizador[22]. El análisis de difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las fases cristalinas presentes en las muestras en polvo; este análisis se llevó a cabo en un difractómetro Empyrean de Malvern Panalytical, utilizando  $\text{CuK}\alpha$  a una longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  emitida por un ánodo de Cu a 45 kV y 40 Ma, el ángulo de barrido fue de  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$  y la identificación de las diferentes fases se realizó utilizando la librería JCPDS[23].

### **2.5 Medidas de actividad catalítica de HDO de guaiacol para los catalizadores $\text{CoMo}_6\text{-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-(OD)}$ .**

Previo a la reacción catalítica, aproximadamente 1 g de los catalizadores de óxido fueron tamizados (malla Tyler de 80–100 0.165 mm de diámetro promedio de partícula) y activados mediante un proceso de sulfuración ex situ. El tratamiento se realizó en un reactor de lecho fijo con  $\text{H}_2$  saturado con  $\text{CS}_2$  (5 %v/v en heptano), a 400 °C durante 4 h (rampa de 6 °C/min), con un flujo de 50 mL/min[19]. Luego, los catalizadores sulfurados fueron transferidos al reactor por lotes de acero inoxidable (Xi'an Taikang Biotechnology Co., Ltd.), en una atmósfera inerte, donde se agregaron 5000 ppm de oxígeno provenientes de la molécula de guaiacol ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ , Sigma-Aldrich  $\geq 98.0\%$ ), disueltas en 20 mL de hexadecano. La presión se elevó a 1.5 MPa con  $\text{N}_2$  para eliminar el aire y evitar reoxidación. El sistema se calentó a 320 °C, se agitó a 1000 rpm, y se reemplazó  $\text{N}_2$  por  $\text{H}_2$  hasta alcanzar 4,5 MPa[24]. Se tomaron alícuotas cada hora, asegurando no exceder el 10% del volumen inicial. El análisis se realizó por cromatografía (Shimadzu CG-2014, detector FID, columna BP5, 30 m) usando estándares de guaiacol, 3-metilcatecol ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ , Sigma-Aldrich 99%), 2,5-dimetilcatecol ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Sigma-Aldrich 99%), Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ), Ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , Sigma-Aldrich 99%) y Cresol ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99%).

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1 Análisis elemental y microscopía electrónica de barrido

El análisis EDX mostró una adecuada incorporación de Cu, Co y Mo en los catalizadores  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  modificados con  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{MgO}$  (ver tabla 1), manteniendo proporciones cercanas a las nominales. Las relaciones  $M/(M+\text{Mo})$  ( $\sim 0.3$ ) y  $\text{Cu}/\text{Co}$  ( $\sim 1.6\text{-}1.7$ ) indican buena homogeneidad metálica. Las micrografías SEM mostradas en la figura 1, evidencian una superficie heterogénea, con partículas distribuidas uniformemente y tamaños promedio entre 100 y 300 nm, atribuibles a la fase activa  $\text{CoMo}_6\text{CuS}$  sobre los soportes. En el catalizador con  $\text{MgO}$  se observa una morfología más compacta y densa, mientras que con  $\text{K}_2\text{O}$  predominan agregados menos uniformes, lo que sugiere una mejor dispersión metálica y posible incremento en la accesibilidad de sitios activos.

Tabla 1. Composición elemental y relaciones atómicas de soportes y catalizadores por EDX.

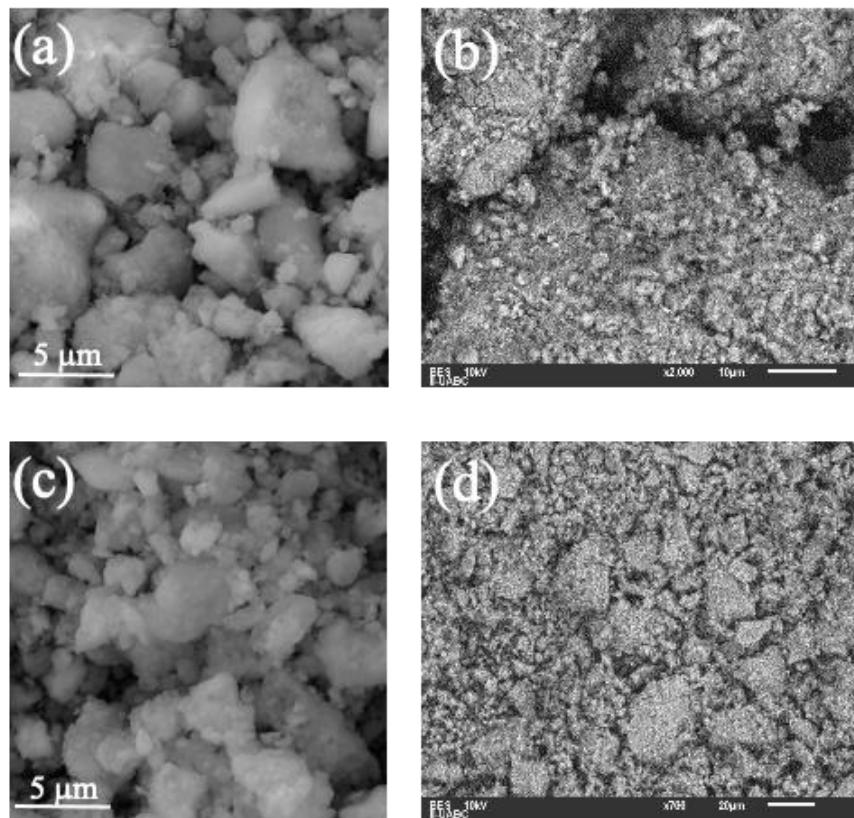
Table 1. Elemental composition and atomic ratios of supports and catalysts determined by EDX

Material	Cu	Co	Mo	$\text{BxOy}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B= K o Mg)	$M/(M+\text{Mo})$ , M= Co+Cu	Cu/Co	Mo/Co
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$				8.14			
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$				8.34			
$\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$	2.1	1.12	11.1	7.99	0.31	1.74	6.09
$\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	1.9	1.15	11.3	8.38	0.30	1.53	6.01

Composición nominal (%p/p): Cu= 2.0, Co= 1.1, Mo= 11,  $\text{BxOy}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8$ ,  $M/(M+\text{Mo})= 0.3$ , Cu/Co= 1.7, Mo/Co= 6.

Figura 1. Micrografías electrónicas de barrido para soportes y catalizadores: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , (b)  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ , (d)  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ .

Figure 1. Scanning electron micrographs of supports and catalysts: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , (b)  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ , (d)  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ .

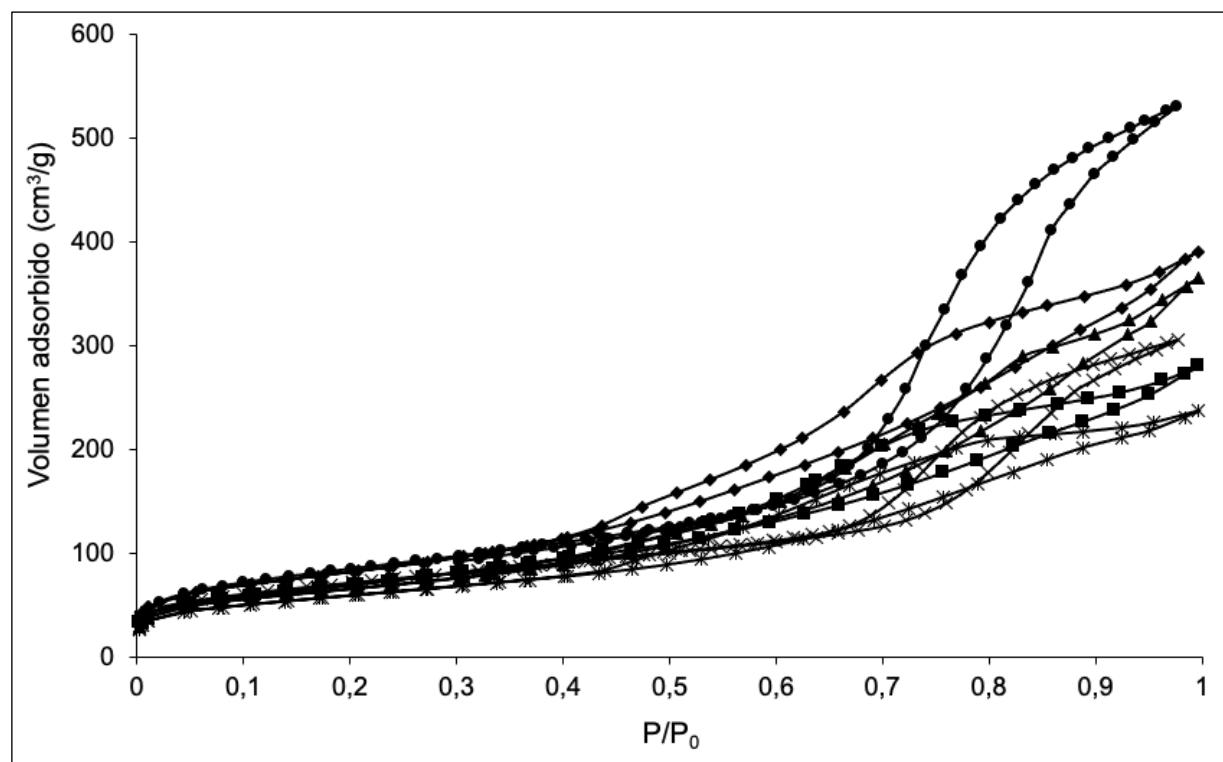


### 3.2 Propiedades texturales: área específica, volumen y diámetro de poros.

El análisis textural de los catalizadores y soportes evidencia el efecto de los dopantes MgO y K<sub>2</sub>O sobre la estructura porosa. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas a 77 K corresponden a una combinación de los tipos II y IV, según la clasificación IUPAC, lo que indica la presencia dominante de mesoporos, con contribución parcial de macroporos. La aparición de histéresis tipo H2(b), observados a presiones relativas medias y altas ( $P/P_0 > 0.5$ ), sugiere una estructura porosa con cuellos de botella irregulares y una amplia distribución de tamaños de poro (ver Figura 2)[25].

Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD). CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (※), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (■), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (▲), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (◆), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(●).

Figure 2. N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms for the CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD) catalysts. CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (※), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (■), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (▲), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (◆), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(●).



Asimismo, la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar presenta una histéresis tipo H1, característica de mesoporos cilíndricos con distribución uniforme; mientras que los dopantes modificaron notablemente la forma de las isotermas, llevándolas hacia las de tipo II o IV, es decir, en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO predominan características de isotermas tipo IV, mientras que en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O se observan transiciones hacia isotermas tipo II, evidenciando diferencias en la estructura porosa. De ahí que, las propiedades texturales muestran una tendencia de variación en el siguiente orden:

el área específica (m<sup>2</sup>/g):

CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO < CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO < CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O ~ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Volumen de poros (cm<sup>3</sup>/g):

$\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} < \text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Diámetro de mesoporos (nm):

$\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O} < \text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} < \text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3$ .

El análisis textural que se observa en la tabla 2 para los catalizadores  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y los modificados con MgO y K<sub>2</sub>O muestra diferencias en área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen total de poros ( $V_T$ ) y el diámetro promedio de poro ( $D_p$ ), lo que evidencia la influencia del dopante en la estructura mesoporosa del soporte. El catalizador  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta un área de 258 m<sup>2</sup>/g, volumen de poros de 0.418 cm<sup>3</sup>/g y diámetro de poro igual a 10.1 nm, valores moderadamente inferiores a los de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (307 m<sup>2</sup>/g, 0.812 cm<sup>3</sup>/g, 11.0 nm), lo que sugiere una ocupación parcial de los poros por la fase CoMo<sub>6</sub> durante la impregnación, sugiriendo que la incorporación de MgO y K<sub>2</sub>O genera efectos diferenciados en la textura del material.

La adición de MgO en  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  disminuye significativamente estas propiedades texturales ( $S_{\text{BET}} = 215 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_T = 0.350 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $D_p = 6.7 \text{ nm}$ ), lo que puede atribuirse al mayor tamaño iónico del Mg<sup>2+</sup> (0.086 nm) en comparación con el Al<sup>3+</sup> (0.068 nm), lo que facilita la migración de la fase activa hacia el interior de los poros, disminuyendo la accesibilidad y generando una estructura más compacta. Además, la distribución del tamaño de poro en este catalizador presenta una tendencia seudo-bimodal, como resultado del colapso parcial de poros y la acumulación interna de la fase activa.

Por otro lado, el catalizador  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  muestra menores pérdidas texturales ( $S_{\text{BET}} = 252 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_T = 0.432 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $D_p = 6.4 \text{ nm}$ ) en comparación con la muestra dopada con MgO, lo que indica que el K<sub>2</sub>O preserva mejor la estructura mesoporosa del soporte; lo cual, se debe probablemente al gran tamaño del K<sup>+</sup> (0.152 nm), que impide su penetración en los poros y limita la obstrucción interna, manteniendo una mejor accesibilidad a la porosidad. Además, la distribución de tamaño de poro en este material es unimodal, similar a la del soporte original, lo que sugiere una menor alteración estructural en comparación con  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

Tabla 2. Análisis textural de  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(OD).  
Table 2. Textural analysis of  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(OD).

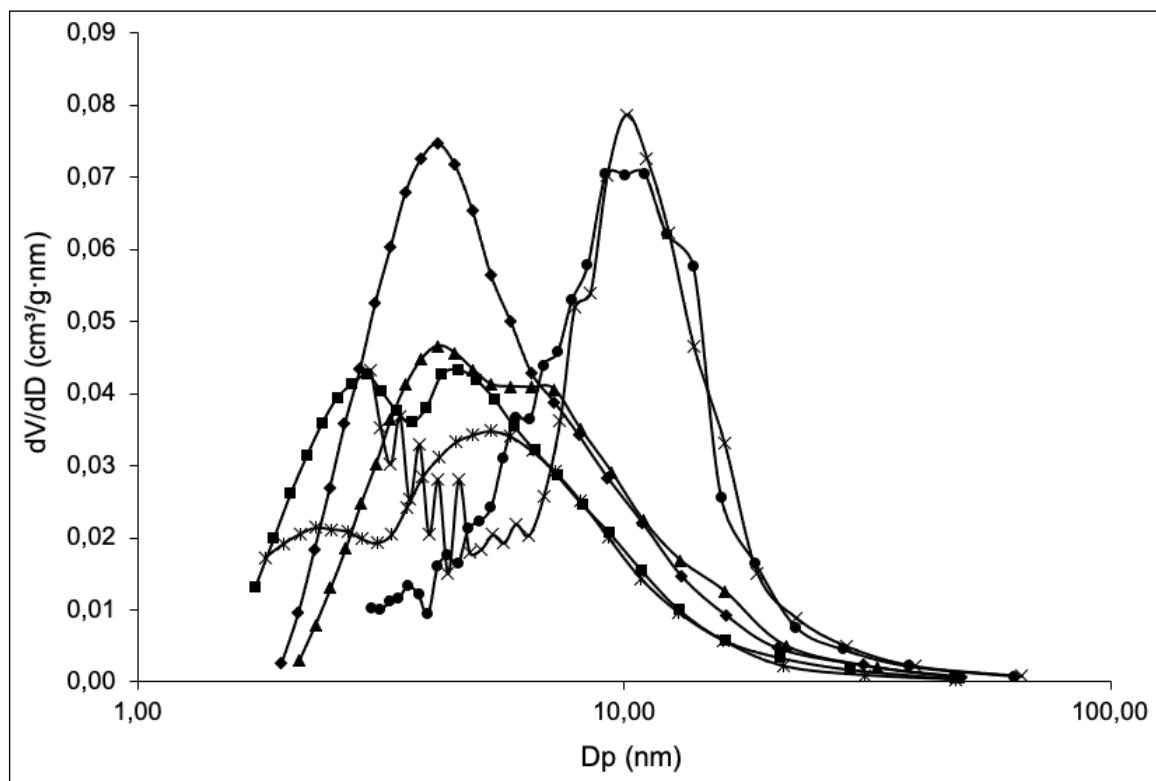
Catalizador	adsorción-desorción de N <sub>2</sub>		
	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_T$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	307	0.812	10.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	237	0.559	8.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O	307	0.602	6.9
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	258	0.418	10.1
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	215	0.350	6.7
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O	252	0.432	6.4

En cuanto a la distribución del tamaño de poros, representada en la Figura 3, se observa que los diámetros de los poros de los soportes y catalizadores se encuentran dentro del rango de mesoporos según la clasificación de la IUPAC[25]; esto concuerda, con el tipo de isotermas obtenidas. Los datos obtenidos confirman que la incorporación de MgO y K<sub>2</sub>O al soporte altera significativamente su estructura porosa. En particular, el uso de MgO favorece el bloqueo parcial de los poros y reduce el tamaño promedio de poro, indicando una modificación más profunda de la textura. Por el contrario, el dopado con K<sub>2</sub>O, mantiene de forma más eficiente la estructura mesoporosa original de la alúmina. Estos

hallazgos destacan la relevancia del tamaño iónico y la naturaleza química del dopante, así como su afinidad con el soporte, como factores determinantes en el ajuste de las propiedades texturales de los catalizadores.

Figura 3. Distribución del tamaño de poros para los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD). CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (※), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (■), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (▲), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (◆), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(●).

Figure 3. Pore size distribution for the CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD) catalysts. CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (※), CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (■), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (▲), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O (◆), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(●).



### 3.2 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

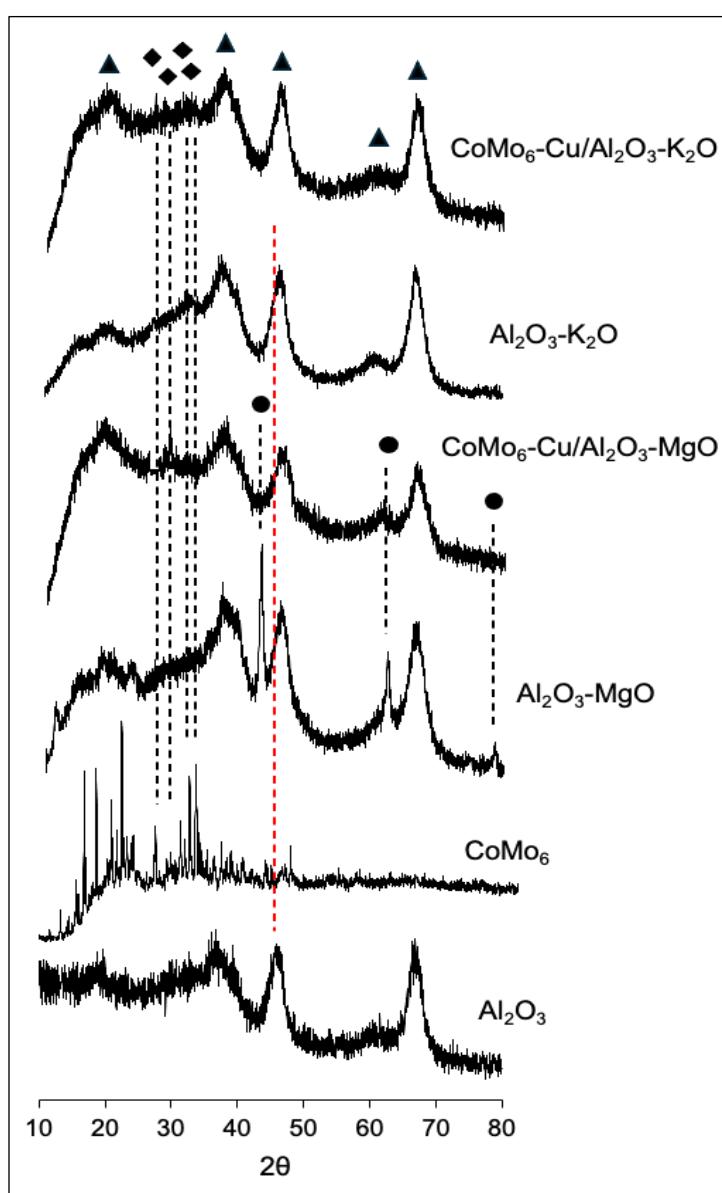
El análisis por difracción de rayos X (DRX) es esencial para determinar la estructura cristalina de los materiales estudiados, ya que permite contrastar los patrones experimentales con bases de datos cristalográficas de referencia [26]. En la Figura 4 se ilustran los difractogramas correspondientes a los soportes y precursores: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. En todos los casos, se identifican claramente las señales características de la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-0425), con picos principales en  $2\theta = 19.45^\circ, 37.64^\circ, 45.90^\circ$  y  $67.10^\circ$ . En el caso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, se detectan además reflejos adicionales correspondientes a MgO (JCPDS 03-065-0476), ubicados en  $2\theta = 43.00^\circ, 62.45^\circ$  y  $78.82^\circ$ . En contraste, en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O no se observan señales asociadas a fases cristalinas de potasio, lo que sugiere una alta dispersión superficial sin formación de dominios cristalinos detectables. Por otro lado, los difractogramas de CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO muestran picos de difracción de baja intensidad correspondientes a  $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en  $2\theta = 15.01^\circ, 29.06^\circ, 33.66^\circ, 34.46^\circ$  y  $23.90^\circ$ . Además, no se presentan picos adicionales atribuibles a las

estructuras de K<sub>2</sub>O o MgO. Esto puede deberse a su baja concentración, pequeño tamaño cristalino o alta dispersión.

Finalmente, en la Figura 4 se aprecia un leve desplazamiento de los picos de difracción de la alúmina hacia ángulos mayores al doparse con K<sub>2</sub>O y MgO, indicando modificaciones en la superficie sin incorporación en la red, lo que concuerda con las diferencias de tamaño iónico entre los elementos involucrados (K<sup>+</sup> = 152 pm, Mg<sup>2+</sup> = 86 pm y Al<sup>3+</sup> = 68 pm), no se observó una expansión de la red, sino un cambio superficial. Esto explica la presencia de picos de MgO en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO sin formación de espinelas.

Figura 4. DRX de los catalizadores y soportes: CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲), (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•7H<sub>2</sub>O (◆), MgO (●).

Figure 4. XRD patterns of the catalysts and supports: CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲), (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•7H<sub>2</sub>O (◆), MgO (●).



### 3.3 Análisis por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM)

Las micrografías HRTEM de los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (Figuras 5a-c) muestran claramente la morfología en capas típica del MoS<sub>2</sub>. A partir de las ecuaciones 1 a 4, se determinaron parámetros estructurales clave: longitud promedio de los cristalitos (L), número de capas apiladas (N) y la proporción de átomos de Mo en bordes y esquinas (fe/fc). Estos valores, resumidos en la Tabla 3, fueron calculados empleando el modelo de Kasztelan[27], que permite evaluar la distribución atómica superficial.

$$L(\text{or } N) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i M_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i)} \quad (1)$$

donde M<sub>i</sub> representa la longitud de la lámina (L<sub>i</sub>) o el número de capas apiladas (N<sub>i</sub>) de una unidad de MoS<sub>2</sub>, y x<sub>i</sub> representa la cantidad de láminas o apilamientos que caen dentro de un rango específico de longitud o número de capas apiladas. La fracción promedio de átomos de Mo situados en la superficie de los bordes de los cristales de MoS<sub>2</sub> (f<sub>Mo</sub>) se empleó como un indicador de la dispersión de la fase activa; este coeficiente se determinó utilizando la Ecuación 2, bajo el supuesto de que los cristales de MoS<sub>2</sub> son hexágonos ideales[22].

$$f_{\text{Mo}} = \frac{M_{\text{edge}}}{M_{\text{total}}} = \frac{\sum_{i=1}^t (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^t (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad (2)$$

El numerador representa la cantidad de átomos en la superficie activa (M<sub>edge</sub>), mientras que el denominador corresponde al número total de átomos de Mo en el cristal (M<sub>total</sub>); t denota el número de capas en las partículas de MoS<sub>2</sub>, y n<sub>i</sub> representa la cantidad de átomos de Mo en un borde, deducida a partir de la longitud promedio L utilizando la Ecuación 3. Por otro lado, según Li et al. [28], la relación entre los átomos en los bordes y en las esquinas de una lámina de MoS<sub>2</sub> (fe/fc)<sub>Mo</sub> puede calcularse mediante la Ecuación 4.

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (3)$$

$$\left(\frac{f_e}{f_c}\right)_{\text{Mo}} = \frac{M_{\text{edge}}}{M_{\text{corner}}} = \frac{10 \times \left(\frac{L}{3.2}\right) - 3}{2} \quad (4)$$

Las micrografías HRTEM evidencian una distribución uniforme de capas de MoS<sub>2</sub> con una distancia interlaminar de aproximadamente 0.65 nm, correspondiente a los planos (002). En los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO se observaron variaciones estructurales notables. CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró cristalitos con menor longitud y apilamiento respecto a los materiales dopados, lo que sugiere una interacción más fuerte con la alúmina y menor crecimiento de las fases sulfuradas. Para CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, se estimaron valores de 3.64 nm de longitud y 2.46 capas apiladas, lo cual implica una alta dispersión y menor concentración de Mo en los bordes; mientras que, CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO exhibió los mayores valores (5.32 nm y 4.48 capas), lo que sugiere un crecimiento más extendido de los cristalitos de MoS<sub>2</sub> y mayor proporción de átomos expuestos en bordes y esquinas, favoreciendo la disponibilidad de sitios activos catalíticos clave para reacciones de hidrogenación.

Figura 5a. Micrografía HRTEM para CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Figure 5a. HRTEM micrograph of CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

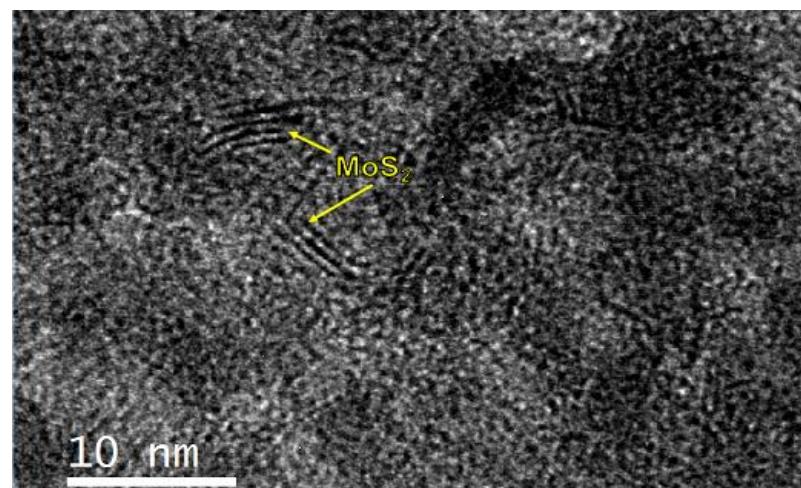


Figura 5b. Micrografía HRTEM para CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O.  
Figure 5b. HRTEM micrograph of CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O.

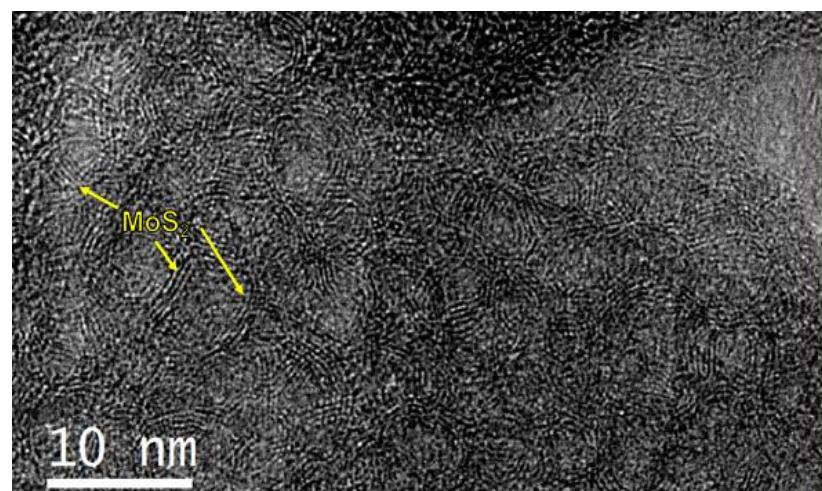
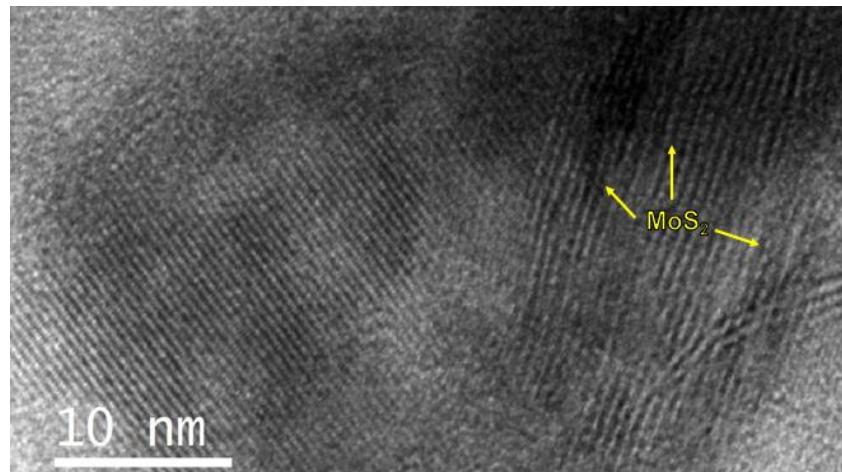


Figura 5c. Micrografía HRTEM para CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.  
 Figure 5c. HRTEM micrograph of CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.



La incorporación de MgO y K<sub>2</sub>O influye de manera notable en la estructura y distribución de la fase activa, afectando la interacción entre el metal y el soporte, así como la dispersión de MoS<sub>2</sub>. En el caso de CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, los cristalitos son más largos y presentan menor dispersión, lo que implica una reducción en la cantidad de sitios activos disponibles por unidad de área. No obstante, la mayor cantidad de capas apiladas sugiere una estabilidad estructural superior en comparación con CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O. Por otro lado, el catalizador CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O exhibe una dispersión más alta y capas de MoS<sub>2</sub> más delgadas, lo que facilita el acceso a sitios activos expuestos y potencialmente mejora la actividad catalítica[29].

Tabla 3. Morfología de la fase activa de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD) por HRTEM  
 Table 3. Morphology of the MoS<sub>2</sub> active phase in CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD) catalysts by HRTEM.

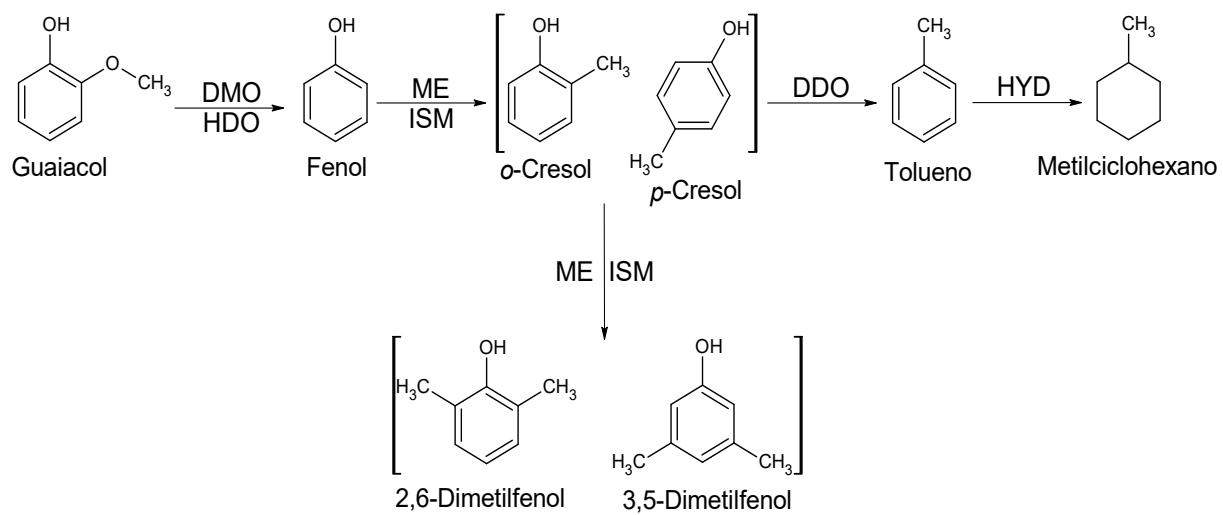
Catalizador	L (nm)	N	f <sub>e</sub> /f <sub>c</sub>	f <sub>Mo</sub>
CoMo-Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44	2,98	2,32	0,45
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	5.32	4.48	6.82	0.23
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O	3.64	2.46	4.18	0.32

La influencia de estos dopantes también puede estar relacionada a una disminución de sitios tetraédricos en la alúmina, lo que modifica la interacción metal-soporte y la morfología de los cristalitos sulfurados[30]. En este sentido, la modificación electrónica inducida por MgO y K<sub>2</sub>O altera la disposición estructural de los cristales, impactando la estabilidad y distribución de los sitios catalíticos en la superficie. En general, el análisis HRTEM demuestra que la adición de dopantes como MgO y K<sub>2</sub>O influye directamente en la morfología de la fase activa, con implicaciones en la accesibilidad de los sitios catalíticos, destacando la importancia de optimizar la composición del soporte para mejorar el desempeño del catalizador.

### 3.4 Reacción catalítica HDO de guaiacol.

La hidrodesoxigenación de guaiacol con los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, bajo las condiciones establecidas, siguió el mecanismo de reacción mostrado en la figura 6, considerando productos con rendimientos superiores al 5 %p/p.

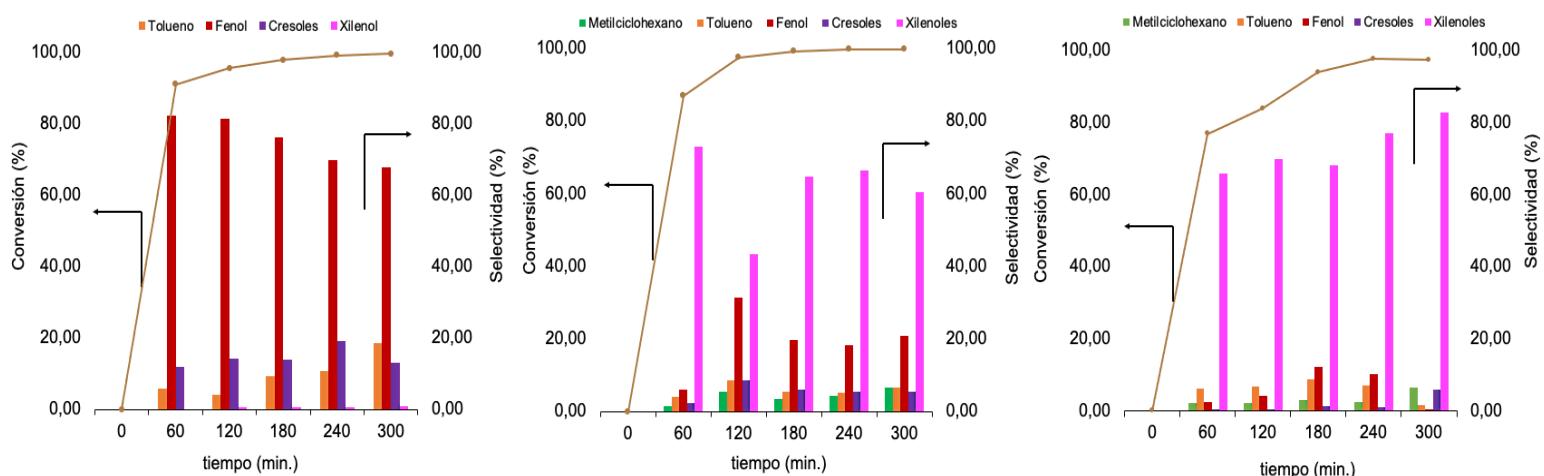
Figura 6. Mecanismo de HDO guaiacol utilizando los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD).

Figure 6. HDO mechanism of guaiacol using CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD) catalysts.

En la figura 6 se muestran claramente múltiples rutas de reacción durante la hidrodesoxigenación (HDO) del guaiacol, incluyendo procesos de hidrodesoxigenación, desoxigenación directa, hidrogenación, desmetoxilación, isomerización y metilación. Basándose en estas rutas y en las ecuaciones 1 a 4, se obtienen tendencias específicas en la actividad catalítica de los diferentes materiales, las cuales se resumen en la figura 7 y la tabla 4. En términos de conversión de guaiacol, el catalizador CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O mostró el menor porcentaje, seguido muy de cerca por CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que presentaron valores similares y superiores. Por otro lado, el rendimiento en HDO sigue un orden decreciente de CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO > CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O. En cuanto a la selectividad hacia dimetilfenoles, CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró la menor selectividad, mientras que las versiones dopadas con MgO y K<sub>2</sub>O presentaron valores equivalentes y más elevados

Figura 7. Relación de selectividad y conversión de productos en el transcurso de la reacción de HDO guaiacol.

Figure 7. Selectivity-conversion relationship of products during the HDO reaction of guaiacol.



El análisis detallado de la actividad catalítica puede explicarse mediante la combinación de los modelos RIM-edge y BRIM[31][32], junto con las características texturales y estructurales obtenidas por HRTEM. El catalizador sin dopar,  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , alcanzó una conversión cercana al 99.6% y un rendimiento en HDO de 18.4%, con alta selectividad a fenol (74.5%) y muy baja producción de xilenoles (0.6%). Esto indica que, aunque la conversión es elevada, la eficiencia para completar la hidrogenación total y eliminar completamente el oxígeno es limitada. Según el modelo BRIM, esta limitación se atribuye a una exposición reducida de los bordes activos de  $\text{MoS}_2$ , donde ocurre la ruptura de enlaces O–C durante la desoxigenación directa (DDO), además de una posible desactivación de estos sitios Brim. Las propiedades texturales apoyan esta conclusión, ya que el área BET ( $258 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y volumen de poro ( $0.418 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) son superiores a los materiales dopados, pero la dispersión y accesibilidad de la fase activa son menores. Además, las láminas de  $\text{MoS}_2$  son más cortas y cuentan con menos sitios de coordinación insaturados (CUS), lo que limita la actividad[12].

En contraste, la incorporación de  $\text{MgO}$  en  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  produjo una mejora en la ruta de HDO, disminuyendo la selectividad hacia fenol (31.5%) y aumentando notablemente la producción de xilenoles (43.2%). Este catalizador alcanzó una conversión del 99.7% y un rendimiento en HDO de 13.3%. Este comportamiento es coherente con el modelo RIM-edge, donde la mayor longitud de las láminas de  $\text{MoS}_2$  (5.32 nm) y la alta relación de átomos en bordes respecto a esquinas ( $\text{fe/fc} = 4.48$ ) favorecen la exposición de sitios activos en los bordes, promoviendo no solo la desoxigenación directa, sino también la hidrogenación en capas superiores e inferiores de la fase activa. A pesar de tener un volumen de poro menor ( $0.350 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), la dispersión del  $\text{MoS}_2$  es mayor, optimizando la eficiencia catalítica[15].

Por último, el catalizador  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  mostró un rendimiento de HDO más bajo (8.3%) y una alta selectividad hacia xilenoles (82.8%), con una conversión del 97.4%. Según el modelo BRIM, la fuerte interacción de  $\text{K}_2\text{O}$  con  $\text{MoS}_2$  modifica la reactividad de los sitios Brim y CUS, favoreciendo rutas secundarias como la isomerización y metilación, en detrimento de la desoxigenación completa. Esto está respaldado por su área BET intermedia ( $252 \text{ m}^2/\text{g}$ ), un volumen de poro de  $0.432 \text{ cm}^3/\text{g}$  y láminas de  $\text{MoS}_2$  más cortas (3.64 nm) con una menor relación  $\text{fe/fc}$  (2.46), reflejando una menor exposición de sitios activos para la HDO[13]. Por ende, estos resultados indican que mientras  $\text{MgO}$  mejora la exposición de los bordes activos y favorece la desoxigenación completa,  $\text{K}_2\text{O}$  promueve rutas paralelas de formación de xilenoles, reduciendo la eficiencia total del proceso.

Tabla 4. Conversión y selectividad HDO de guaiacol para  $\text{CoMo}_6\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(OD)}$ .

Table 4. Guaiacol HDO conversion and selectivity for CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(OD).

Catalizador	Conversión (%)	HDO (%)	selectividad (%) a 97% conversión			
			MCHx	Fenol	Tolueno	cresoles
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.6	18.4	0	74.5	9.2	13.5
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	99.7	13.3	5.5	31.5	8.6	8.6
CoMo <sub>6</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O	97.4	8.3	6.6	0.4	1.7	5.9
<i>MCHx: metilciclohexano</i>						

Por lo tanto, la adición de dopantes básicos como MgO y K<sub>2</sub>O altera significativamente la actividad y selectividad del catalizador mediante modificaciones estructurales y electrónicas, lo que tiene un impacto directo en la eficiencia de la hidrodesoxigenación de guaiacol.

#### 4. Conclusiones

4.1 El análisis EDX confirmó una adecuada incorporación metálica en los catalizadores CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados con K<sub>2</sub>O y MgO, manteniendo relaciones atómicas M/(M+Mo) ≈ 0.30 y Cu/Co ≈ 1.6–1.7. Las micrografías SEM mostraron partículas de 100–300 nm; el catalizador con K<sub>2</sub>O exhibió agregados menos uniformes y mejor dispersión metálica, mientras que con MgO se observó una morfología más compacta y densa, lo que sugiere mayor interacción metal–soporte.

4.2 Las isotermas tipo IV con histéresis H2(b) revelaron estructuras mesoporosas dominantes. La incorporación de MgO redujo el área superficial a 215 m<sup>2</sup>/g y el volumen poroso a 0.350 cm<sup>3</sup>/g, mientras K<sub>2</sub>O mantuvo 252 m<sup>2</sup>/g y 0.432 cm<sup>3</sup>/g. Estas diferencias se atribuyen al tamaño iónico (Mg<sup>2+</sup> = 0.086 nm, K<sup>+</sup> = 0.152 nm), donde K<sub>2</sub>O preserva la accesibilidad mesoporosa y MgO genera una estructura más compacta, afectando la difusión de reactivos.

4.3 Los difractogramas mostraron picos de difracción característicos de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•7H<sub>2</sub>O y de MgO en 43.00°, 62.45°, 78.82° (JCPDS 03-065-0476). No se detectaron fases cristalinas de K<sub>2</sub>O, lo que indica alta dispersión superficial. Se observó un desplazamiento leve de picos hacia ángulos mayores en los dopados, evidenciando modificación superficial sin incorporación en la red, consistente con las diferencias iónicas entre K<sup>+</sup> (152 pm), Mg<sup>2+</sup> (86 pm) y Al<sup>3+</sup> (68 pm).

4.4 Las micrografías HRTEM mostraron láminas de MoS<sub>2</sub> con distancia interlaminar de 0.65 nm. CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O presentó L = 3.64 nm, N = 2.46, fe/fc = 4.18, mientras que CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO alcanzó L = 5.32 nm, N = 4.48, fe/fc = 6.82. El dopaje con K<sub>2</sub>O favoreció la dispersión y exposición superficial, mientras MgO incrementó el apilamiento, mejorando la estabilidad estructural. Estas diferencias sugieren que K<sub>2</sub>O potencia la accesibilidad catalítica y MgO la robustez de la fase activa.

4.5 MgO potencia la desoxigenación completa y K<sub>2</sub>O orienta la reacción hacia productos aromáticos parcialmente oxigenados.

4.6 El catalizador base CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> logró 99.6 % de conversión y 18.4 % de rendimiento HDO, con alta selectividad a fenol (74.5 %) y cresoles (9.2 %). CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO alcanzó 99.7 % de conversión y 13.3 % HDO, favoreciendo cresoles (31.5 %) y xilenoles (43.2 %) por mayor exposición de bordes (fe/fc = 6.82). En contraste, CoMo<sub>6</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O obtuvo 97.4 % de conversión y 8.3 % HDO, con predominio de xilenoles (82.8 %), atribuible a una modificación electrónica de los sitios Brim.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Atlántico a través del proyecto CB859-CIS2024; Franklin Méndez por asesoría y servicio técnico en DRX, sorptometría y HRTEM; y María Claudia por el apoyo técnico.

## 6. Bibliografía

- [1] «“U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2022. Technical report, 2023.”,».
- [2] F. A. Agblevor, O. Mante, R. McClung, y S. T. Oyama, «Co-processing of standard gas oil and biocrude oil to hydrocarbon fuels», *Biomass and Bioenergy*, vol. 45, pp. 130-137, oct. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.05.024.
- [3] P. Gallezot, «Conversion of biomass to selected chemical products», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n.º 4, pp. 1538-1558, 2012, doi: 10.1039/C1CS15147A.
- [4] R. S. Andersen, W. Towers, y P. Smith, «Assessing the potential for biomass energy to contribute to Scotland’s renewable energy needs», *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n.º 2, pp. 73-82, ago. 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2005.04.004.
- [5] A. L. Sullivan y R. Ball, «Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass», *Atmospheric Environment*, vol. 47, pp. 133-141, feb. 2012, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.11.022.
- [6] W.-M. Xiong, Y. Fu, F.-X. Zeng, y Q.-X. Guo, «An in situ reduction approach for bio-oil hydroprocessing», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n.º 8, pp. 1599-1605, ago. 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.04.005.
- [7] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, y C. Geantet, «Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, n.º 3-4, pp. 239-245, ene. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.025.
- [8] Y. Niu, Z. Chi, M. Li, J. Du, y F. Han, «Advancements in biomass gasification and catalytic tar-cracking technologies», *Materials Reports: Energy*, vol. 4, n.º 4, p. 100295, nov. 2024, doi: 10.1016/j.matre.2024.100295.
- [9] Y. Han *et al.*, «Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review», *Fuel Processing Technology*, vol. 195, p. 106140, dic. 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106140.
- [10] J. Horáček y D. Kubička, «Bio-oil hydrotreating over conventional CoMo & NiMo catalysts: The role of reaction conditions and additives», *Fuel*, vol. 198, pp. 49-57, jun. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.003.
- [11] D. L. Trimm y A. Stanislaus, «The control of pore size in alumina catalyst supports: A review», *Applied Catalysis*, vol. 21, n.º 2, pp. 215-238, mar. 1986, doi: 10.1016/S0166-9834(00)81356-1.
- [12] X. Tao, G. Wang, L. Huang, X. Li, y Q. Ye, «Effect of Cu–Mo Activities on the Ni–Cu–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane», *Catal Lett*, vol. 146, n.º 10, pp. 2129-2138, oct. 2016, doi: 10.1007/s10562-016-1814-6.
- [13] A. Centeno, E. Laurent, y B. Delmon, «Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules», *Journal of Catalysis*, vol. 154, n.º 2, pp. 288-298, jul. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1170.
- [14] T. Klicpera y M. Zdražil, «High surface area MoO<sub>3</sub>/MgO: preparation by the new slurry impregnation method and activity in sulphided state in hydrodesulphurization of benzothiophene.», *Catalysis Letters*, vol. 58, n.º 1, pp. 47-51, 1999, doi: 10.1023/A:1019036724583.
- [15] T. Klicpera y M. Zdražil, «Preparation of High-Activity MgO-Supported Co–Mo and Ni–Mo Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 206, n.º 2, pp. 314-320, mar. 2002, doi: 10.1006/jcat.2001.3488.
- [16] D. Ishutenko *et al.*, «Potassium effect in K-Ni(Co)PW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 203, pp. 237-246, abr. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.043.
- [17] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, y C. Geantet, «Hydrodeoxygenation of guaiacol», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, n.º 3-4, pp. 246-255, ene. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.031.

- [18] M. Badawi, J.-F. Paul, S. Cristol, y E. Payen, «Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS<sub>2</sub> and CoMoS catalysts under HDO conditions: A DFT study», *Catalysis Communications*, vol. 12, n.<sup>o</sup> 10, pp. 901-905, may 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.02.010.
- [19] E. Puello-Polo *et al.*, «Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Performance Over Hierarchically Porous NiMoS(Si,Zr)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 63, n.<sup>o</sup> 19, pp. 8553-8565, may 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.3c03242.
- [20] 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.<sup>o</sup> 1, pp. 90-99, oct. 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4792-x.
- [21] 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: (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]·5H<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMoOx/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conventional systems», *RSC Adv.*, vol. 5, n.<sup>o</sup> 124, pp. 102652-102662, 2015, doi: 10.1039/C5RA17695F.
- [22] E. J. M. Hensen *et al.*, «The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS<sub>2</sub> Particles», *Journal of Catalysis*, vol. 199, n.<sup>o</sup> 2, pp. 224-235, abr. 2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3158.
- [23] International Centre for Diffraction Data, «International Center for Diffraction Data® (ICDD®), Power Diffraction File, ICDD, Newtown Square, Philadelphia.»
- [24] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, y C. Geantet, «Hydrodeoxygenation of guaiacol», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, n.<sup>o</sup> 3-4, pp. 246-255, ene. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.031.
- [25] 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.<sup>o</sup> 9-10, pp. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [26] International Center for Diffraction Data. *X'pert HighScore Plus software v.3.0 PANalytical; PDF-2 database, Almelo, Netherlands.*
- [27] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimböt, y J. P. Bonnelle, «A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts», *Applied Catalysis*, vol. 13, n.<sup>o</sup> 1, pp. 127-159, dic. 1984, doi: 10.1016/S0166-9834(00)83333-3.
- [28] M. Li, H. Li, F. Jiang, Y. Chu, y H. Nie, «The relation between morphology of (Co)MoS<sub>2</sub> phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts», *Catalysis Today*, vol. 149, n.<sup>o</sup> 1-2, pp. 35-39, ene. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.03.017.
- [29] E. Puello-Polo, P. Betancourt, y F. J. Méndez, «Enhanced hydrotreating performance of hierarchical NiMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts through ZrO<sub>2</sub> incorporation and template-driven structural modulation», *Catalysis Today*, vol. 443, p. 114973, ene. 2025, doi: 10.1016/j.cattod.2024.114973.
- [30] 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.<sup>o</sup> 7, pp. 2038-2055, jul. 2021, doi: 10.1007/s10562-020-03438-y.
- [31] S. Rangarajan y M. Mavrikakis, «On the Preferred Active Sites of Promoted MoS<sub>2</sub> for Hydrodesulfurization with Minimal Organonitrogen Inhibition», *ACS Catal.*, vol. 7, n.<sup>o</sup> 1, pp. 501-509, ene. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02735.
- [32] M. Daage y R. R. Chianelli, «Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model», *Journal of Catalysis*, vol. 149, n.<sup>o</sup> 2, pp. 414-427, oct. 1994, doi: 10.1006/jcat.1994.1308.