

# Precusores catalíticos de polioxometalatos tipo Anderson-Evans de FeMo, CoMo y NiMo soportados sobre zeolita $\beta$ para la hidrodesulfuración de tiofeno

## Catalytic precursors of $\beta$ zeolite supported Anderson-Evans type FeMo, CoMo and NiMo polyoxometalates on thiophene hydrodesulfurization

Esneyder Puello-Polo<sup>1\*</sup>, Melissa Romero Baños<sup>2</sup>, Jayson Fals<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Químico, Docente Investigador, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-Tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia

<sup>2</sup>Químico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-Tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia

<sup>3</sup>M.Sc. Químico, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "INCAPE", Santa Fe, Argentina  
E-mail: esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido 18/07/2017  
Aceptado 11/12/2017

Cite this article as: E. Puello-Polo, M. Romero-Baños, J. Fals, "Catalytic precursors of  $\beta$  zeolite supported Anderson-Evans type FeMo, CoMo and NiMo polyoxometalates on thiophene hydrodesulfurization", *Prospectiva*, Vol 16, N° 1, 34-40, 2018.

### RESUMEN

Precusores catalíticos de polioxometalatos de FeMo, CoMo y NiMo tipo Anderson-Evans soportados sobre zeolita  $\beta$  en la hidrodesulfuración de tiofeno fue investigada. Los sólidos fueron caracterizados por análisis elemental (ICP plasma), área específica ( $S_{BET}$ ), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (FTIR). El soporte se impregnó con una solución acuosa del heteropolioxomolibdatos tipo Anderson-Evans de FeMo, CoMo y NiMo. El análisis elemental de Fe, Co, Ni y Mo dio resultados de acuerdo con la exactitud experimental de las relaciones atómicas nominales para cada precursor. La presencia de zeolita  $\beta$ ,  $(NH_4)_3[FeMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$ ,  $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$  y  $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 5H_2O$  se verificó por DRX, mientras que el FTIR permitió asignar los estiramientos y flexiones de los grupos funcionales presentes en la estructura del heteropolioxomolibdato Anderson-Evans y la zeolita  $\beta$ . Los precusores catalíticos FeMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$ , CoMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  y NiMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  mostraron mayor área específica (204-268 m<sup>2</sup>/g) que los heteropolioxomolibdatos tipo Anderson-Evans (1-3 m<sup>2</sup>/g). Los catalizadores provenientes de heteropolioxometalatos tipo Anderson-Evans de FeMo, CoMo y NiMo soportados en zeolita  $\beta$  presentaron mayor actividad HDS que los precusores no soportados (FeMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  y CoMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$ ), lo cual está asociado a la formación de mayor número de sitios activos.

**Palabras clave:** Heteropolioxomolibdatos tipo Anderson-Evans; Zeolita  $\beta$ ; FeMo, CoMo y NiMo; Hidrodesulfuración de tiofeno.

### ABSTRACT

The catalytic precursors of  $\beta$  zeolite supported Anderson-Evans type FeMo, CoMo and NiMo polyoxometalates on thiophene hydrodesulfurization (HDS) was investigated. The solids were characterized by elemental analyses (ICP plasma), surface area ( $S_{BET}$ ), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The support was impregnated with an aqueous solution of Anderson-Evans type FeMo, CoMo and NiMo polyoxometalates. Elemental analyses for Fe, Co, Ni and Mo gave results for all compounds in agreement, within experimental accuracy, with the nominal atomic ratio for each precursor. The presence of  $\beta$  zeolite,  $(NH_4)_3[FeMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$ ,  $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$  and  $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 5H_2O$  was verified by XRD, whereas FTIR analysis could be assigned the stretching and bending of the functional groups present in the structure of Anderson-Evans polyoxomolibdate and  $\beta$  zeolite. FeMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$ , CoMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  and NiMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  catalytic precursors showed higher values of surface area (204-268 m<sup>2</sup>/g) than the Anderson-Evans type polyoxometalates (1-3 m<sup>2</sup>/g). The catalysts derived from  $\beta$  zeolite supported Anderson-Evans type FeMo, CoMo and NiMo polyoxometalates showed higher HDS activity than those obtained from precursors unsupported (FeMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  and CoMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$ ), which was associated with the formation of the largest number of active sites.

**Key words:** Anderson-Evans polyoxomolibdate;  $\beta$  zeolite; FeMo, CoMo and NiMo; Thiophene hydrodesulfurization.

## 1. INTRODUCCIÓN

Con la aparición del petróleo y sus productos derivados se deben satisfacer una serie de especificaciones técnicas y ambientales que permitan minimizar los efectos negativos causados al ambiente y a la salud por las emisiones de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y material particulado durante la combustión de los derivados del petróleo [1]. Las restricciones ambientales sobre la calidad de los combustibles para el transporte y las emisiones de la misma refinería son en la actualidad los problemas más importantes, así como los más costosos de cumplir. El objetivo principal de las regulaciones recientemente propuestas por la directiva del parlamento europeo y la agencia de protección ambiental (EPA) sobre la ley de aire limpio [2, 3], es reducir el contenido de azufre en los combustibles para el transporte y se prevé que en los próximos 10 años las emisiones de azufre sean cercanas a cero, de aquí que tales requerimientos de ultra disminución de azufre prevean consecuencias drásticas para las refinerías y por consiguiente su eficiencia se convierte en el punto clave de las tecnologías de desulfuración [1-5].

El hidrotratamiento (HDT), es un proceso de refinación esencial que merece una consideración interesante dentro de la industria petrolera [1, 5]. Se emplea, generalmente, para preparar las alimentaciones que van a ir a las unidades de conversión o para mejorar la calidad de los productos finales, es decir, la mayor parte de los productos de destilación del petróleo que produce una refinería se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización [5].

Por estas consecuencias, se hace evidente un mejoramiento en el proceso de HDT, más estrictamente en lo que respecta a la eliminación de azufre, cuyo proceso se conoce como hidrodesulfuración [6]. Hasta ahora, las especificaciones ambientales han sido alcanzadas utilizando catalizadores convencionales (Ni(Co)Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con ciertas modificaciones al proceso de hidrotratamiento [7, 8], las cuales elevan los costos de operacionales que hasta cierto punto podrían ser compensadas con el uso de nuevos catalizadores capaces de eliminar azufre, nitrógeno, oxígeno, metales de las alimentaciones de la refinería en casos específicos y al mismo tiempo mejorar otras especificaciones como número octanos/cetano, las cuales son esenciales para obtener combustibles de alta calidad [1, 6-9]. Desde la década pasada, se están haciendo grandes esfuerzos para desarrollar nuevos catalizadores de hidrotratamiento, y aunado a eso, la gran demanda de hidrocarburos a nivel mundial ha permitido al agotamiento progresivo de las reservas de crudo liviano, lo que ha llevado a la necesidad de valorizar crudos de baja calidad (pesados y extrapesados); es por ello que, dentro de estas mejoras al catalizador, en este trabajo se propone preparar catalizadores a partir de polioxometalatos tipo Anderson-Evans de NiMo, FeMo y CoMo soportados sobre zeolita β para utilizarlos en la hidro-

desulfuración de tiofeno [10, 11]. Las estructuras zeolíticas producen un efecto de tamizado molecular sobre las diferentes moléculas de los reactivos y los productos por su sistema tridimensional de canales, así como una acidez y elevada estabilidad térmica adecuada para las condiciones del proceso de HDS [12].

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Síntesis de precursores catalíticos

#### 2.1.1 Preparación de heteropolioxomolibdatos de hierro, cobalto y níquel tipo Anderson-Evans (FeMo<sub>6</sub>, CoMo<sub>6</sub> y NiMo<sub>6</sub>).

La preparación de las fases tipo Anderson-Evans (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[FeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•7H<sub>2</sub>O, (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 (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•5H<sub>2</sub>O se realizó por coprecipitación de soluciones acuosas de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O (Merck, 99%) con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (Riedel de Haen, 98%) para la fase de Ni(II), con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (Riedel de Haen, 98%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la fase de Co(III) y con FeCl<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 97%) para la fase de Fe(III). Las coprecipitación se llevó a temperatura ambiente y con proporciones metálicas estequiométricas Mo= 6: M(Fe, Ni, Co)=1, bajo agitación constante con el pH ajustado entre 5 y 6. Una vez se obtuvo el precipitado, se filtró, lavó con agua destilada y se secó a 105°C por 12 h [13-16].

#### 2.1.2 Síntesis de precursores catalíticos (FeMo<sub>6</sub>/zeolita β, CoMo<sub>6</sub>/zeolita β, NiMo<sub>6</sub>/zeolita β)

3 g de zeolita- β (Alfa Aesar, 620 m<sup>2</sup>/g, mesh 100-140) se impregnaron a exceso de volumen de poro con 40 mL de soluciones acuosa del polioxometalatos tipo Anderson-Evans de FeMo<sub>6</sub>, CoMo<sub>6</sub> y NiMo<sub>6</sub> con cantidades nominales de 15 %p/p de Mo, agitando constantemente a 50°C a pH entre 5 y 6 hasta sequedad del solvente. Por último, se secó a 105°C por 12h [16].

### 2.2. Caracterización de precursores catalíticos (FeMo<sub>6</sub>/zeolita β, CoMo<sub>6</sub>/zeolita β, NiMo<sub>6</sub>/zeolita β)

Con el fin de establecer con claridad los factores que determinan la actividad catalítica se realizó la caracterización de los precursores catalíticos. El contenido de Fe, Co, Ni y Mo en cada uno de los precursores catalíticos fue determinado por espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) utilizando un espectrómetro PERKIN ELMER modelo Optima 7300DV. El área específica se determinó por el método de Brünauer-Emmett-Teller (S<sub>BET</sub>) basado en la absorción física de de N<sub>2</sub> a la temperatura de 77K utilizando un sorptómetro marca Quantasorb (Quantachrome); las muestras fueron desgasificadas a 300°C por 16 h en vacío de 10-30 Torr antes de las medidas. La identificación de fases de los materiales sintetizados se realizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un Rigaku Miniflex II con radiación CuK alpha operado a 30KV y 15mA; el ángulo de barrido

fue de  $2\Theta = 5-75^\circ$  a tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y una velocidad de adquisición de  $0.08^\circ/s$ . Los grupos funcionales presentes en los precursores oxidicos, se determinaron por espectroscopía infrarroja (FTIR) utilizando Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1 empleando un rango de barrido entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3. Medidas de actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno

$0,5\text{ g}$  de cada precursor catalítico ( $\text{FeMo}_6/\text{zeolita } \beta$ ,  $\text{CoMo}_6/\text{zeolita } \beta$ ,  $\text{NiMo}_6/\text{zeolita } \beta$ ) se activó por sulfuración, haciéndole pasar  $0,33\text{ mL/min}$  de  $\text{CS}_2$  ( $2\% \text{vol}$ )/*n*-heptano y  $70\text{ mL/min}$  de hidrógeno durante  $3\text{ h}$  en un reactor de flujo continuo lecho fijo a  $300^\circ\text{C}$  y presión atmosférica. Posteriormente, se determinó la actividad catalítica utilizando una mezcla tiofeno ( $2\% \text{vol}$ )/*n*-heptano a un flujo de  $0,33\text{ mL/min}$  en presencia de  $70\text{ mL/min H}_2$ . Durante el transcurso de reacción, se realizó monitoreo de tiofeno tomando muestras a  $30\text{ min}$ ,  $90\text{ min}$  y  $180\text{ min}$  (estado estacionario), y fueron analizadas por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies 7890B con detector FID y columna HP-5  $170^\circ\text{C}$ , con  $\text{N}_2$  como gas de arrastre [16].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización de precursores catalíticos

#### 3.1.1 Área específica y análisis elemental para precursores catalíticos de $\text{FeMo}_6/\text{zeolita } \beta$ , $\text{CoMo}_6/\text{zeolita } \beta$ , $\text{NiMo}_6/\text{zeolita } \beta$ .

En la tabla 1 se observan las áreas específicas y análisis elemental de cada uno de los precursores catalíticos, fases Anderson-Evans y Zeolita  $\beta$ . las desviaciones relativas del análisis elemental entre los datos teóricos (nominal) y experimentales (ICP), podría estar relacionada con el proceso de síntesis de cada material, con mayor desviación para el precursor  $\text{FeMo}$ , lo cual se podría atribuir a su ruta de síntesis compleja y poco efectiva por las variaciones de estado de oxidación de hierro con suma facilidad. No obstante, en términos generales las relaciones heteroátomo: molibdeno es aproximadamente 6, como se espera para este tipo de polioxometalatos (POM's).

Las áreas específicas son mayores para los precursores catalíticos comparada con las heteropolioxomolibdatos de hierro, cobalto y níquel tipo Anderson-Evans, pero menor al área específica de Zeolita  $\beta$  ( $283\text{ m}^2/\text{g}$ ).

Los precursores catalíticos, fases Anderson-Evans y Zeolita  $\beta$  siguen orden  $\text{Zeolita } \beta > \text{NiMo}_6/\text{Zeolita } \beta > \text{CoMo}_6/\text{Zeolita } \beta > \text{FeMo}_6/\text{Zeolita } \beta > \text{FeMo}_6 > \text{NiMo}_6 > \text{CoMo}_6$ . la disminución del área específica con referencia al soporte puede ser debido a la presencia de la fase Anderson sobre el soporte y/o a la deposición al interior de los poros como es de esperarse si se quiere adsorber sobre la superficie de la zeolita el POM's [17].

**Tabla 1.** Área específica BET y análisis elemental de precursores catalíticos, fases Anderson-Evans y Zeolita  $\beta$ .

**Table 1.** BET surface area and elemental analyses for catalytic precursors, Anderson-Evans phase and  $\beta$  Zeolite.

| Material             | Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Nominal (%p/p) |       |      | Análisis ICP-ES (%p/p) |       |      |
|----------------------|---|----------------|-------|------|------------------------|-------|------|
|                      |   | M              | Mo    | Mo/M | M                      | Mo    | Mo/M |
| FeMo                 | 3   | 4,71           | 48,63 | 6    | 2,91                   | 42,65 | 8,4  |
| CoMo                 | 1   | 4,89           | 47,81 | 6    | 3,79                   | 43,36 | 6,4  |
| NiMo                 | 2   | 4,95           | 48,57 | 6    | 5,04                   | 51,13 | 7    |
| FeMo/Zeolita $\beta$ | 204                                       | 1,27           | 13,11 | 6    | 0,90                   | 10,44 | 5,9  |
| CoMo/Zeolita $\beta$ | 224                                       | 1,33           | 13,08 | 6    | 1,23                   | 12,97 | 5,9  |
| NiMo/Zeolita $\beta$ | 268                                       | 1,34           | 13,11 | 6    | 1,30                   | 12,34 | 6,8  |

M= Fe, Co o Ni.

### 3.1.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

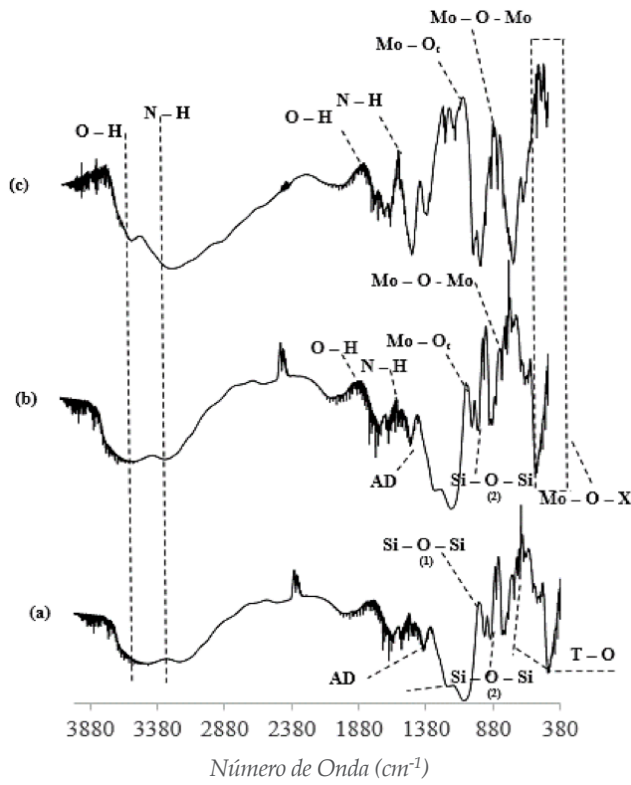
Las figuras 1 a la 3 muestran los espectros FT-IR de los precursores catalíticos, fases Anderson-Evans y Zeolita  $\beta$ .

El análisis del espectro vibracional para los de heteropolimolibdatos de hierro, cobalto y níquel presentados en esta investigación, específicamente muestran el anión tipo Anderson-Evans ( $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{n-}$ ), donde es posible diferenciar tres tipos de enlaces Mo-O de diferente longitud, como por ejemplo, enlace  $\text{Mo-O}_{2t}$  dioxo terminal a  $1000-800\text{ cm}^{-1}$  y dos enlaces puente  $\text{Mo-O}_b$  ( $\text{Mo-O-Mo}$ ) a  $750-550\text{ cm}^{-1}$  y  $\text{Mo-Oc}$  ( $\text{Mo-O(H)-X}$ , donde X equivale al heteroátomo presente en la fase Anderson-Evans) debajo de  $450\text{ cm}^{-1}$  [18-20]. Asimismo, se observan señales entre  $3600-2800\text{ cm}^{-1}$  debidas a estiramientos O-H y N-H, y entre  $1650-1400\text{ cm}^{-1}$  por las deformaciones angulares de las moléculas de agua y el ion amonio (O-H y N-H).

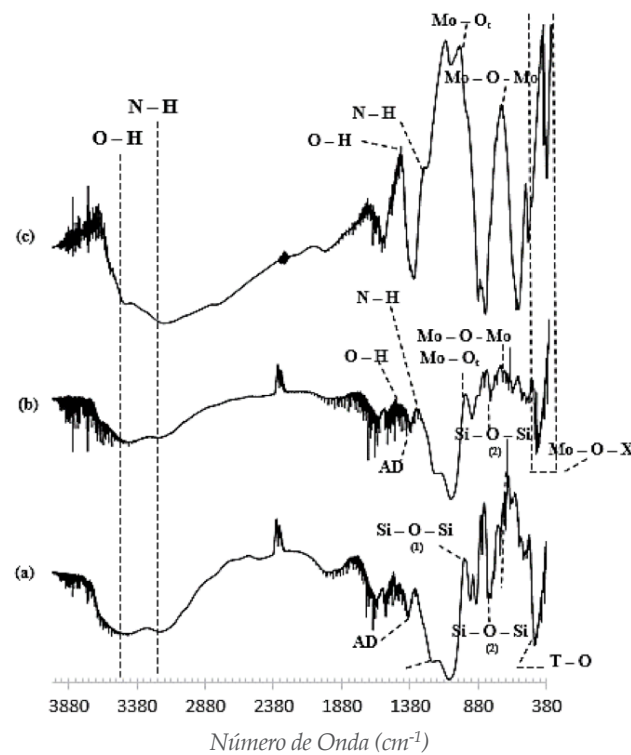
Para el caso del soporte (Zeolita- $\beta$ ), las bandas presentes a  $457$  y  $520\text{ cm}^{-1}$  son características de las fases zeolíticas por la presencia de enlaces T-O, donde T es Si o Al, las cuales ofrecen información sobre el grado de cristalinidad y ordenamiento de las mismas. Las bandas a  $798$  y  $1097\text{ cm}^{-1}$  indican los enlaces tipo Si-O-Si (1) asimétrico y Si-O-Si (2) simétrico, respectivamente.

Por otro lado, es importante señalar que las bandas en la región de los  $1230$  y  $1398\text{ cm}^{-1}$  son correspondientes a la Zeolita- $\beta$ , donde puede estar relacionada la banda a  $1398\text{ cm}^{-1}$  al agente director de estructura (AD, Isopropóxido de aluminio  $(\text{CH}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ ) [21].

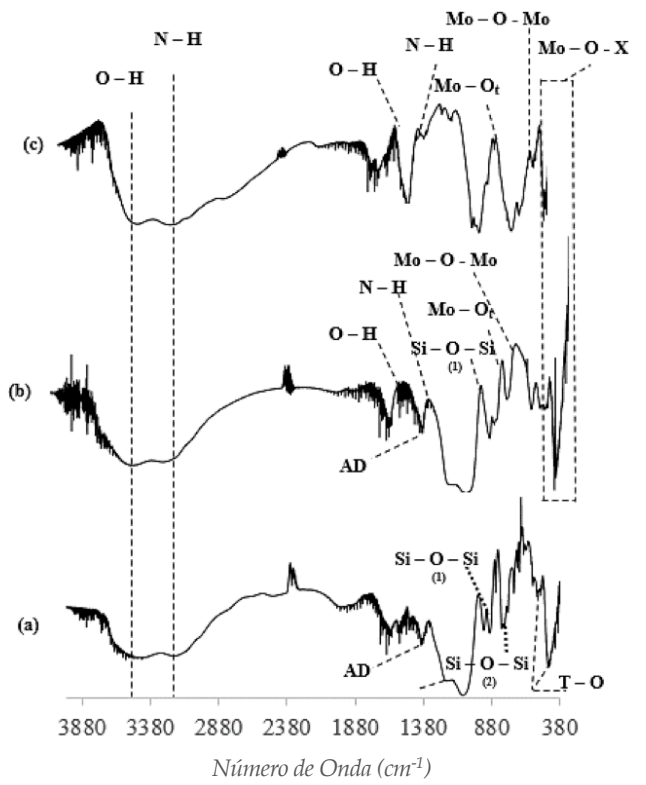
**Figura 1.** Espectros FTIR de los precursores catalíticos (a) Zeolita  $\beta$ , (b)  $\text{FeMo}_6/\text{Zeolita } \beta$  y (c)  $\text{FeMo}_6$ .  
**Figure 1.** FT-IR vibrational spectra of catalytic precursors (a)  $\beta$  Zeolite, (b)  $\text{FeMo}_6/\beta$  Zeolite and (c)  $\text{FeMo}_6$ .



**Figura 2.** Espectros FTIR de los precursores catalíticos (a) Zeolita  $\beta$ , (b)  $\text{CoMo}_6/\text{Zeolita } \beta$  y (c)  $\text{CoMo}_6$ .  
**Figure 2.** FT-IR vibrational spectra of catalytic precursors (a)  $\beta$  Zeolite, (b)  $\text{CoMo}_6/\beta$  Zeolite and (c)  $\text{CoMo}_6$ .



**Figura 3.** Espectros FTIR de los precursores catalíticos (a) Zeolita  $\beta$ , (b)  $\text{NiMo}_6/\text{Zeolita } \beta$  y (c)  $\text{NiMo}_6$ .  
**Figure 3.** FT-IR vibrational spectra of catalytic precursors (a)  $\beta$  Zeolite, (b)  $\text{NiMo}_6/\beta$  Zeolite and (c)  $\text{NiMo}_6$ .



### 3.1.3 Difracción de rayos X (DRX) de los soportes y precursores catalíticos

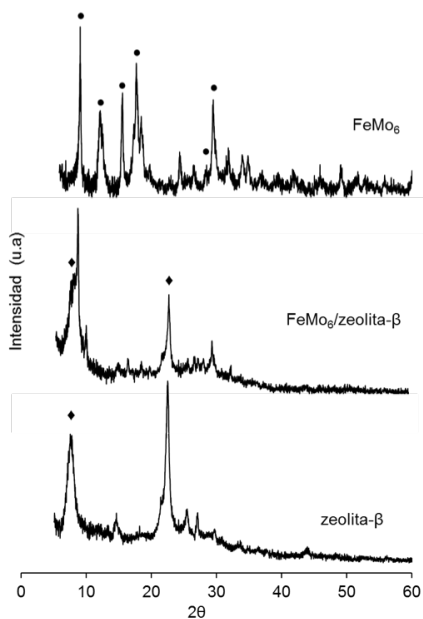
Las figuras 4, 5 y 6 muestran el análisis por difracción de rayos X correspondiente a los precursores catalíticos, el soporte y las distintas fases tipo Anderson de  $\text{FeMo}_6$ ,  $\text{CoMo}_6$  y  $\text{NiMo}_6$ , respectivamente. Las señales de difracción típicas de la zeolita  $\beta$  a  $2\theta = 7,5; 22,5$  y  $26,5$  (JCPDF 048-0074) son intensas y poco anchas respecto al fondo [22]. En las tres figuras se pueden discriminar los picos de difracción de una fase u otra, cuando comparamos el precursor catalítico, la zeolita  $\beta$  y el polioxometalato tipo Anderson-Evans; de aquí, que para el precursor  $\text{FeMo}_6/\text{Zeolita } \beta$  (figura 4), los picos de difracción son atribuibles a la presencia de  $(\text{NH}_4)_4[\text{FeH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con señales en  $2\theta = 8,18; 12,45; 14,87; 16,31; 27,73$  (JCPDF 004-0610). En la figura 5 para el precursor  $\text{CoMo}_6/\text{Zeolita } \beta$ , se observan señales de difracción en  $2\theta = 6,94; 7,81; 10,94; 11,90; 14,25; 15,68; 17,98; 26,81$  correspondientes a  $(\text{NH}_4)_3[\text{CoH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  corroboradas con la tarjeta JCPDF 022-0044. El precursor  $\text{NiMo}_6/\text{Zeolita } \beta$  (figura 6) sus señales de difracción coinciden con  $(\text{NH}_4)_4[\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a  $2\theta = 8,04; 11,00; 15,34; 16,14; 17,18; 28,56$  (JCPDF No 022-0506) [14].

Para todos los precursores catalíticos del presente estudio, el pico de difracción de mayor intensidad de la zeolita disminuye cuando se soporta la fase Anderson-Evans, y además ocurre un leve desplazamiento de este pico ha-

cia la derecha, el cual se podría atribuir a la interacción de la fase metálica con los grupos Si-OH/Al-OH de la red de la zeolita; sin embargo, se mantuvo su estructura hasta después de ser usada como soporte, mostrando de esta manera su estabilidad estructural [21].

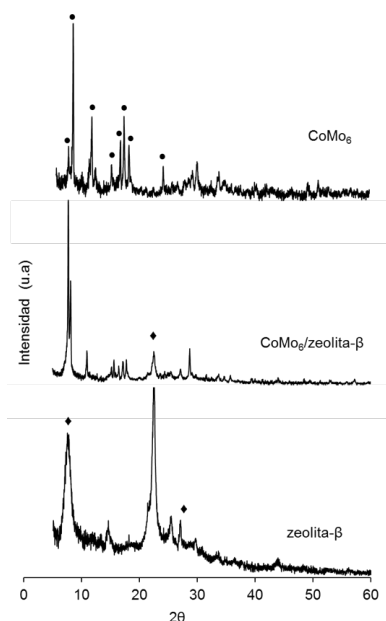
**Figura 4.** Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos (a) Zeolita  $\beta$ , (b) FeMo<sub>6</sub>/Zeolita  $\beta$  y (c) FeMo<sub>6</sub>. (●) (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[FeH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]•5H<sub>2</sub>O y (♦) Zeolita  $\beta$ .

**Figure 4.** X-ray diffraction patterns of catalytic precursors (a)  $\beta$  Zeolite, (b) FeMo<sub>6</sub>/Zeolite  $\beta$  y (c) FeMo<sub>6</sub>. (●) (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[FeH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]•5H<sub>2</sub>O and (♦)  $\beta$  Zeolite.



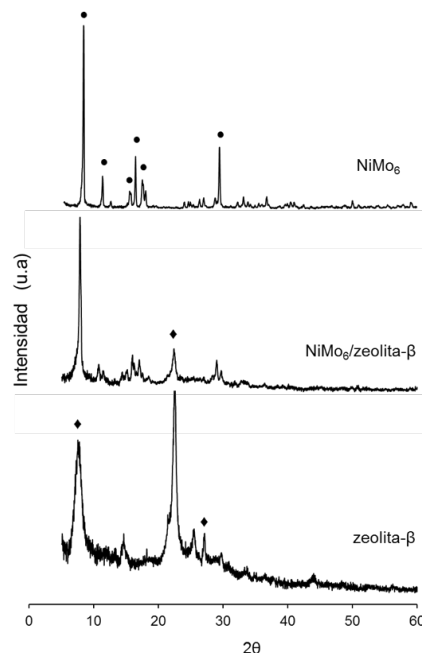
**Figura 5.** Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos (a) Zeolita  $\beta$ , (b) CoMo<sub>6</sub>/Zeolita  $\beta$  y (c) CoMo<sub>6</sub>. (●) (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]•5H<sub>2</sub>O y (♦) Zeolita  $\beta$ .

**Figure 5.** X-ray diffraction patterns of catalytic precursors (a)  $\beta$  Zeolite, (b) CoMo<sub>6</sub>/Zeolite  $\beta$  y (c) CoMo<sub>6</sub>. (●) (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]•5H<sub>2</sub>O and (♦)  $\beta$  Zeolite.



**Figura 6.** Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos (a) Zeolita  $\beta$ , (b) NiMo<sub>6</sub>/Zeolita  $\beta$  y (c) NiMo<sub>6</sub>. (●) (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[NiH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]•5H<sub>2</sub>O y (♦) Zeolita  $\beta$ .

**Figure 6.** X-ray diffraction patterns of catalytic precursors (a)  $\beta$  Zeolite, (b) NiMo<sub>6</sub>/Zeolite  $\beta$  y (c) NiMo<sub>6</sub>. (●) (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[NiH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]•5H<sub>2</sub>O and (♦)  $\beta$  Zeolite.



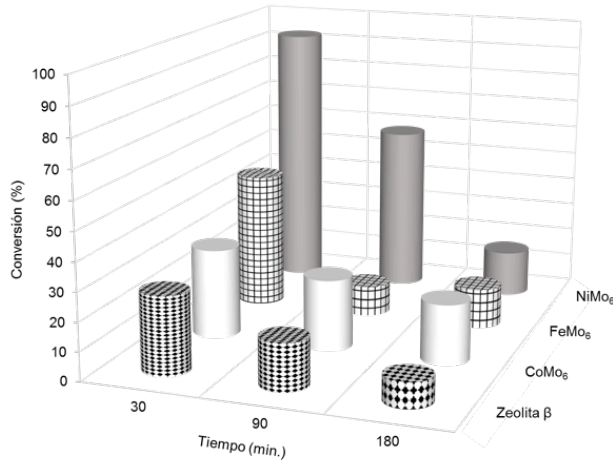
### 3.2. Evaluación catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno

Se evaluó cada uno de los catalizadores sintetizados en la hidrodesulfuración de tiofeno hasta estado estacionario (~ 3 horas). Al analizar los resultados obtenidos, se logró apreciar que el soporte presenta una conversión de tiofeno a productos mucho más bajo que los obtenidos por los precursores catalíticos y los polioxomolibdatos Anderson-Evans, siguiendo el orden: Zeolita  $\beta$  < FeMo<sub>6</sub> < NiMo<sub>6</sub> < CoMo<sub>6</sub> < NiMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  < CoMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  < FeMo<sub>6</sub>/zeolita  $\beta$  (ver figuras 7-8 y la tabla 2). Los resultados observados en las figuras 7 y 8, demuestran que el tipo de fase bimetalica Anderson-Evans es determinante en la actividad catalítica hacia la reacción HDS, caso muy influenciado en los primeros 30 minutos de reacción con una desactivación marcada hasta que llega a las 3 horas de reacción, donde se observa diferencias menores entre cada una de ellas. Sin embargo, cuando esta fase bimetalica Anderson-Evans se soportó sobre zeolita  $\beta$ , los cambios desde los primeros minutos de reacción no son marcados y entre cada catalizador no se presentan diferencias significativas. Al comparar los resultados mostrados en la tabla 1 con los resultados de área específica se observa que las fases bimetalica Anderson-Evans tienen áreas específicas muy bajas en relación con estas fases soportadas sobre zeolita, por tanto hay una influencia del soporte en este tipo de reacción catalítica; no obstante si dentro de cada gru-

po se hacen comparaciones, queda claro que no hay correlación entre el área específica y la actividad catalítica, aunque los catalizadores con valores menores de área específicas contemplan mayor actividad catalítica, lo que permite suponer que hay mayor concentración de sitios activos en estos materiales [23].

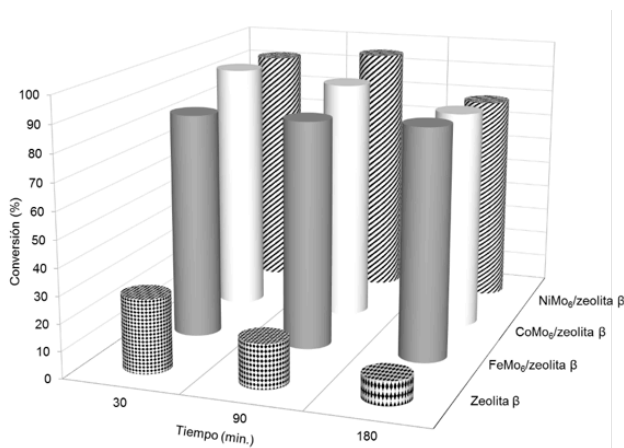
**Figura 7.** Actividad HDS de tiofeno de Zeolita  $\beta$ ,  $FeMo_6$ ,  $CoMo_6$  y (c)  $NiMo_6$  a diferentes tiempos de reacción HDS.

**Figure 7.** Thiophene HDS activity of  $\beta$  Zeolite,  $FeMo_6$ ,  $CoMo_6$  y (c)  $NiMo_6$  at different HDS reaction times.



**Figura 8.** Actividad HDS de tiofeno de Zeolita  $\beta$ ,  $FeMo_6/Zeolita \beta$ ,  $CoMo_6/Zeolita \beta$  y (c)  $NiMo_6/Zeolita \beta$  a diferentes tiempos de reacción HDS.

**Figure 8.** Thiophene HDS activity of  $\beta$  Zeolite,  $FeMo_6/\beta$  Zeolite,  $CoMo_6/\beta$  Zeolite y (c)  $NiMo_6/\beta$  Zeolite at different HDS reaction times.



**Tabla 2.** Conversión de hidrodesulfuración de tiofeno de soporte y catalizadores (180 min.)  
**Table 2.** Thiophene hydrodesulfurization conversions of catalyst and support (180 min.)

| Sólido           | % conversión | Área específica (m <sup>2</sup> /g) |
|------------------|--------------|-------------------------------------|
| Zeolita          | 9            | 283                                 |
| $FeMo_6$         | 14           | 3                                   |
| $CoMo_6$         | 21           | 1                                   |
| $NiMo_6$         | 16           | 2                                   |
| $FeMo_6/zeolita$ | 86           | 204                                 |
| $CoMo_6/zeolita$ | 82           | 224                                 |
| $NiMo_6/zeolita$ | 79           | 268                                 |

#### 4. CONCLUSIONES

El análisis elemental de los precursores catalíticos soportados y sin soportar se observaron desviaciones relativas entre el heteroátomo y el Mo, con una desviación más marcada para la fase  $FeMo_6$ , aunque las relaciones heteroátomo:molibdeno es aproximadamente 6.

Las áreas específicas BET de los precursores soportados fueron mayores que los no soportados.

Los resultados de DRX revelaron la formación de las fases  $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 5H_2O$  que después de soportadas se pueden distinguir en el análisis de DRX.

Los análisis por IR de los precursores sin soportar mostraron las señales correspondientes de los enlaces Mo-O-Mo, Mo-O-X y Mo-O<sub>v</sub>, característicos de los polioxomolibdatos. En el caso de los precursores soportados los picos característicos de la zeolita se pueden inferir que se encuentran solapados, ya que las longitudes de onda son similares en las obtenidas por los polioxometalatos, aunque las bandas características de los enlaces Si-O-Si, T-O y el agente director si se pudieran observar claramente.

En la evaluación catalítica utilizando precursores catalíticos del tipo Anderson-Evans de FeMo, CoMo y NiMo mostraron mayor conversión de tiofeno para los soportados sobre zeolita  $\beta$ . Se puede relacionar la influencia de las propiedades del soporte con la actividad catalítica, siendo favorecida a los materiales que contienen la zeolita en estudio, siendo los de menor área los de mayor actividad probablemente por la cantidad de sitios mayor que presentan.

## AGRADECIMIENTOS

The authors are particularly grateful to Universidad del Atlántico (7ma convocatoria interna de investigación de fortalecimiento de grupos-2016), Universidad de Cordoba, Nayda P. Arias D. (XRD, UNAL), Daniel Viola and Brandon Martinez (FTIR, UA) and Celso Reyes O. (SBET and ICP, Quintal-Col.) for their technical assistance. E. P. P dedicated to Ofelia Polo (R. I.P.), Matthew and Elizney.

## REFERENCIAS

- [1]. V. Babich, J.A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, 82 (6), 607-631, 2003.
- [2]. J. R. Katzer, M. P. Ramage, A. V. Sapre, "Petroleum refining: poised for profound changes", *Chemical Engineering Progress*, 96 (7), 41-51, 2000.
- [3]. V.C. Srivastava, "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels", *RSC Advances*, 2, 759-83, 2012.
- [4]. M. Hayyan, M.H. Ibrahim, A. Hayyan, I.M. AlNashef, A.M. Alakrach, M.A. Hashim, "Facile route for fuel desulfurization using generated superoxide ion in ionic liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 12263-12269, 2015.
- [5]. R. T. Penning, "Petroleum refining: a look at the future", *Hydrocarb Process*, 80 (2), 45-46, 2001.
- [6]. L. Garcés, M. Hernández, "La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local", *Revista Lasallista de investigación*, 1 (2), 67-72, 2004.
- [7]. Song, C., "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catalysis Today*, 86 (1-4), 211-263, 2003.
- [8]. S. F. Venner, "EU environmental laws impact fuels requirements", *Hydrocarb Process*, 79, 51-60, 2000.
- [9]. C. Dujardin, M.A. Lélias, J. van Gestel, A. Travert, J.C. Duchet, F. Maugé, "Towards the characterization of active phase of (Co)Mo sulfide catalysts under reaction conditions—Parallel between IR spectroscopy, HDS and HDN tests", *Applied Catalysis A: General*, 322, 46-57, 2007.
- [10]. P. Nikulshin, A. Mozhaev, C. Lancelot, P. Blanchard, E. Payen, Ca. Lamonier, "Hydroprocessing catalysts based on transition metal sulfides prepared from Anderson and dimeric Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyanions. A review", *Comptes Rendus Chimie*, 19 (10), 1276-1285, 2016.
- [11]. A.V. Mozhaev, P.A. Nikulshin, A.I.A. Pimerzin, K.I. Maslakov, A.A. Pimerzin, "Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts based on Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyacid and nickel citrate", *Catalysis Today*, 271, 80-90, 2016.
- [12]. F. Fernández, (2001) Estudio de la influencia de las condiciones de la preparación de catalizadores de Ru/Zeolita-Y y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reacciones de hidrotreatmento. Tesis de pregrado, Universidad Central de Venezuela.
- [13]. C.I. Cabellos, I.L. Botto, H.J. Thomas, "Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•7H<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as alternative of Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis*, 197, 79-86, 2000.
- [14]. M. Ayala-G, E. Puello-Polo, P. Quintana, G. González-García, 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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMoOx/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conventional systems", *RSC Advances*, 5, 102652-102662, 2015.
- [15]. K. Nomiya, T. Takahashi, M. Shira, "Anderson-type heteropolyanions of molybdenum (VI) and tungsten (VI)", *Polyhedron*, 6, 213-218, 1987.
- [16]. A. Polo, E. Puello-Polo, C. Diaz-Urbe, "Influence of Ce in the thiophene hydrodesulfurization using catalytic precursor of alumina supported Anderson-type nickel heteropolyoxomolybdates", *Prospectiva*, 15 (1), 74-82, 2017.
- [17]. A. Sampieri, S. Pronier, S. Brunet, X. Carrier, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerweg, M. Breysse, "Formation of heteropolymolybdates during the preparation of Mo and NiMo HDS catalysts supported on SBA-15: Influence on the dispersion of the active phase and on the HDS activity", *Microporous and Mesoporous Materials*, 130 (1-3), 130-141, 2010.
- [18]. M. T. Pope, A. Müller, "Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines", *Angewandte Chemie International Edition*, 30, 34-48, 1991.
- [19]. J. Julio, (2015, junio). Síntesis y caracterización de carburos a base del heteropolioxoniótipo Anderson (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[NiMo<sub>6-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•5H<sub>2</sub>O soportados sobre alúmina para la hidrodesulfuración de tiofeno. Tesis pregrado, Departamento de Química, Universidad del Atlántico, Colombia.
- [20]. R.J. Parra, (2015, junio) Carburos de Ni-Mo-W a partir de polioxometalatos tipos Anderson: síntesis caracterización y ensayo catalítico de hidrodesulfuración de tiofeno. Tesis pregrado, Departamento de Química, Universidad del Atlántico, Colombia.
- [21]. Alfaro S, "Valenzuela M. Cristalización de zeolita beta mediante conversión asistida por vapor: influencia de los parámetros de síntesis", *Revista Química Nova*, 36 (7), 984-989, 2013.
- [22]. J. Junjiang, Y. Xinxin, L. Yongsheng, W. Yanqin, L. Liang, G. Jinlou, Z. Wenru, S. Jianlin, "Synthesis of mesoporous Beta and Sn-Beta zeolites and their catalytic performances", *Dalton Transactions*, 43, 196-8204, 2014.
- [23]. E. Puello-Polo, Y. Diaz, J. Brito, "Effect of the Structural Modification by Carbiding of Alumina Supported Anderson-type (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[NiMo<sub>6-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•5H<sub>2</sub>O on Hydrodesulfurization, Hydrodechlorination and Selective Oxidation", *Catalysis Communications*, 99, 89-93, 2017.