



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE Fe SOBRE CATALIZADORES
PARA ODS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MANUEL ALEJANDRO TABOADA ORTEGA



CDMX

AÑO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Luis Cedeño Caero

VOCAL: Profesora: Perla Yolanda Castillo Villalón

SECRETARIO: Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre

1° SUPLENTE: Profesor: Juan Arturo Mendoza Nieto

2° SUPLENTE: Profesor: Alberto Sandoval García

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT, Laboratorio 225, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Cedeño Caero

SUSTENTANTE:

Manuel Alejandro Taboada Ortega

Agradecimientos

Al proyecto DGAPA IN14520 y al subprograma 127 "Formación Básica en Investigación" de la Facultad de Química por el apoyo económico para el desarrollo de este proyecto.

A Iván Puente por su asistencia técnica en la caracterización por SEM-EDS.

A Mauricio López Luna por las caracterizaciones de espectroscopía Raman y XPS.

Contenido

Resumen	5
Capítulo 1. Introducción	6
Capítulo 2. Antecedentes.....	9
2.1 Contaminación atmosférica y su impacto en la salud.	9
2.2 Fuentes de emisión de óxidos de azufre	10
2.3 Combustibles en México	11
2.4 Desulfuración oxidativa (ODS)	15
2.4.1 Efecto del disolvente en el proceso de ODS.....	16
2.4.3 Efecto del agente oxidante en el proceso de ODS	17
2.4.4 Catalizadores para el proceso de ODS.....	18
2.5 Objetivos	21
Capítulo 3. Desarrollo experimental	22
3.1 Preparación de catalizadores	22
3.2 Reducción a temperatura programada (TPR).....	24
3.3 Pruebas de actividad.....	25
3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	26
3.5 Determinación de las propiedades texturales mediante fisorción de N ₂	27
Capítulo 4. Análisis y resultados	29
4.1 Reducción a Temperatura Programada (TPR).	29
4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS).....	42
4.3 Análisis de propiedades texturales	55
4.4 Pruebas de actividad catalítica	59
Conclusiones	74
Referencias	76
Apéndices.....	82
Apéndice 1: Preparación de catalizadores	82
Apéndice 2: Ajuste de los datos experimentales a una cinética de pseudoprimer orden.	84
Apéndice 3. Titulaciones yodométricas.	88
Apéndice 4: Consumo de H ₂ en la reducción de las especies soportadas	90
Apéndice 5. Isotermas de adsorción	92
Apéndice 6. Material suplementario: artículo aceptado en <i>Catalysis Today</i>	94

Resumen

Nuevos catalizadores a base óxidos de W y Fe soportados en pseudo bohemita fueron desarrollados para la desulfuración oxidativa (ODS) de compuestos dibenzotiofénicos (DBTs). Las condiciones de preparación de los catalizadores fueron modificadas con la finalidad de entender las causas del efecto promotor del Fe y obtener una formulación con buen desempeño en la ODS. Durante la preparación se modificó el método de impregnación (sucesiva o simultánea), la carga de W y se evaluó el efecto de la reducción parcial de las especies soportadas. Los catalizadores fueron caracterizados por TPR, fisisorción de N_2 y SEM-EDS. Los resultados sugieren que la fuerte interacción de las especies de Fe con el soporte favorece la formación de especies superficiales de W (WO_6). Las especies WO_6 son responsables de la alta actividad mientras que la magnetita (Fe_3O_4) es responsable del efecto promotor. Se determinó que la impregnación sucesiva, una alta carga de W y la reducción de las especies soportadas hasta $900^\circ C$ favorecen la actividad catalítica. En este sentido W20/Fe-900 fue el catalizador con el mejor desempeño en la oxidación de tres DBTs. La actividad de W20/Fe-900 fue alrededor de cuatro veces mejor que su versión sólo calcinada y 1.23 veces mejor que su versión reducida hasta $630^\circ C$. La conversión de los tres DBTs con W20/Fe-900 fue prácticamente del 100% por lo que es posible obtener combustibles con contenido ultra bajo de azufre.

Capítulo 1. Introducción

El estilo de vida de las sociedades modernas ha generado una gran demanda de bienes y servicios. Satisfacer las necesidades diarias de la población requiere, forzosamente, la industrialización de las ciudades, la generación de energía, el uso de medios de transporte, la producción de alimentos, la fabricación de herramientas y garantizar la salud de los individuos. Todas las tareas mencionadas tienen asociadas un beneficio, pero también, un costo y un impacto negativo en el entorno donde se llevan a cabo. La contaminación atmosférica, la lluvia ácida y defunciones prematuras en la población ejemplifican lo anterior.

La contaminación atmosférica es de especial interés en este trabajo. Cifras de la Organización Mundial de la Salud indican que las sustancias químicas que son emitidas al aire, producto de procesos de generación de energía o el uso de los medios de transporte, han afectado la salud de la población mundial ([WHO,2018](#)).

Existen diversas sustancias en el aire capaces de afectar la salud humana y a los ecosistemas. Los óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y el ozono (O_3) son los principales compuestos contaminantes que se pueden encontrar en la atmósfera. La constante exposición a estas sustancias afecta principalmente a personas de avanzada edad o aquellas con problemas respiratorios. La necesidad de estrategias para el control de estas sustancias es evidente.

Los óxidos de azufre, principalmente el dióxido de azufre (SO_2), es generado por la combustión de combustibles fósiles como el diésel y las gasolinas. El crudo mexicano, a partir del cual se producen combustibles, es rico en compuestos organoazufrados. A fin de ser utilizados, los combustibles producidos a partir de este crudo deben ser sometidos a un proceso de desulfuración.

Actualmente, las regulaciones que establecen los niveles máximos permitidos de azufre en los combustibles como el diésel se han vuelto muy estrictas. En México, la NOM-016-CRE-2016 dictamina las especificaciones de calidad de los petrolíferos. Para el diésel la concentración máxima es de 15 ppm mientras que en las gasolinas es de 30 ppm. Restricciones similares han sido aplicadas en otras partes del mundo. En este sentido, el estudio de los procesos de desulfuración ha cobrado relevancia.

Una opción con la que se cuenta para la remoción de estas sustancias es la hidrodesulfuración (HDS). Este proceso es eficaz eliminando tioles, sulfuros y disulfuros, sin embargo, su aplicación en la remoción de dibenzotiofeno y sus derivados alquilados (DBTs) es menos eficiente ([González y col. 2009](#)). Se requieren modificaciones al proceso tradicional de HDS tales como remover el H_2S ,

generado durante el proceso, realizar HDS en varias etapas y usar catalizadores más activos. Llevar a cabo tales modificaciones implica un incremento en el costo del proceso (López y col. 2019).

Otra alternativa para la remoción de los DBTs es la desulfuración oxidativa (ODS). Este proceso permite operar bajo condiciones suaves (<100 °C y presión atmosférica) y presenta una mayor actividad en la conversión de los DBTs. La principal ventaja de la ODS es que funciona como un complemento de la HDS. Con la ODS es posible eliminar compuestos que son difíciles de remover en el hidrotratamiento.

El proceso de ODS consiste en la oxidación de los DBTs para formar sus respectivas sulfonas. Las sulfonas son compuestos que dada su naturaleza polar es posible separarlos por adsorción, intercambio iónico, destilación o extracción mediante disolventes orgánicos (López y col. 2019). La ODS es un proceso catalítico donde se emplean polioxometalatos y ácidos orgánicos para catalizar la reacción. Como agente oxidante se emplea H₂O₂, peróxidos orgánicos y oxígeno molecular.

Los catalizadores más usados en ODS son los óxidos de metales de transición con estados de oxidación elevados y alta acidez de Lewis (López y col. 2019). Usualmente se seleccionan catalizadores de Mo soportados en Al₂O₃, sin embargo, este puede lixiviarse en el medio de reacción. Por esta razón, se han probado otras opciones donde destaca el V y W. El trabajo de López hace un estudio de catalizadores bimetálicos de V y W. Se concluyó que la adición de V tiene un efecto promotor en la actividad catalítica. La presencia de V genera una mayor cantidad de especies de W activas en la ODS (WO₆). Por otro lado, el uso de catalizadores de Fe para este proceso no ha sido reportado a fondo, sin embargo, se ha encontrado que este tiene un efecto promotor. Se piensa que su capacidad de donar y aceptar electrones de su capa de valencia le confieren la habilidad promotora. También se ha encontrado que el Fe propicia una mejor distribución de la fase activa en el soporte (Álvarez y col. 2020).

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo la generación de nuevos catalizadores a base de tungsteno y hierro para el proceso de ODS. Con este proyecto se pretenden definir las mejores condiciones de preparación de un catalizador bimetálico (Fe-W) soportado. Para lograr el objetivo de la investigación, es necesario emplear una serie de técnicas analíticas para la caracterización de materiales. A través de técnicas como Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS) se podrá seleccionar la mejor formulación. Con base en los resultados de la caracterización será posible dilucidar algunos efectos del Fe y W en la reacción de ODS.

En el segundo capítulo de este trabajo se profundiza en aspectos relacionados con la contaminación atmosférica y sus causas, la calidad de los combustibles, la desulfuración oxidativa y las características de los materiales empleados en la catálisis del proceso de ODS.

El tercer capítulo discute la metodología experimental empleada en la preparación de los catalizadores. Además, se proporciona información relacionada con las técnicas analíticas de caracterización. Por otro lado, las condiciones en las cuáles se evaluó el desempeño de los catalizadores son descritas.

En el capítulo 4, los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores son mostrados. El análisis y la discusión de los resultados obtenidos se realiza en función de las variables experimentales manipuladas.

Las conclusiones obtenidas de la caracterización de las muestras, las pruebas de actividad de los catalizadores y la investigación se resumen al final de este trabajo.

Capítulo 2. Antecedentes

En este capítulo se discute la problemática ambiental que se desea atender mediante la generación de nuevos catalizadores para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS). Se proporciona un marco teórico para comprender el proceso y se muestran los objetivos que se pretende alcanzar con el desarrollo de este proyecto.

2.1 Contaminación atmosférica y su impacto en la salud.

Recientemente, el desarrollo de nuevas tecnologías para la preservación y cuidado del medio ambiente ha generado interés dentro de la comunidad científica y dirigentes alrededor del mundo. Debido al impacto que tiene la calidad del aire en la salud de los individuos, se han invertido una gran cantidad de recursos en su cuidado. Sin embargo, no ha sido suficiente para evitar los efectos negativos en el bienestar de las personas. De acuerdo con información de la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés), cerca de 4.2 millones de defunciones prematuras ocurrieron en 2016 a causa de condiciones adversas del aire (WHO, 2018). La OMS también menciona que se requiere la creación de estrategias que permitan regular la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Se ha dicho que el deterioro de la calidad del aire está relacionado directamente con las actividades productivas de los diferentes sectores económicos (Gutiérrez, 2018). La movilidad automovilística, el modelo de desarrollo urbano, así como los procesos de industrialización de grandes áreas territoriales son la principal causa de la emisión de sustancias contaminantes a la atmósfera. Dentro de las sustancias más comunes que reciben el nombre de contaminantes atmosféricos se encuentran las siguientes: óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y ozono (O₃). Altas concentraciones de estos representan un riesgo a la salud de la población.

De especial interés es controlar las emisiones de óxidos de azufre, principalmente SO₂, ya que este compuesto puede estar en concentraciones suficientemente altas para generar graves afectaciones a la salud. Este gas incoloro es detectado por las personas, mediante el gusto, a concentraciones entre 0.4 y 1.13 ppm. El SO₂ resulta irritante en concentraciones superiores a las 3.75 ppm (Pan, 2011).

El SO₂ es un compuesto que se disuelve fácilmente en el agua y es capaz de formar ácido sulfuroso (H₂SO₃). Este compuesto puede ser oxidado por el aire atmosférico para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). Como consecuencia de este proceso se origina la lluvia ácida (EPA, 2006).

El SO₂ es una sustancia muy soluble en agua, además posee la característica de ser irritante. Esta propiedad, le permite absorberse a través de las mucosas nasales y afectar las vías respiratorias superiores. Esto resulta en una sensación de opresión en el pecho y tos. A altas concentraciones el SO₂ puede causar la muerte o cambios patológicos en el organismo. Los cambios más comunes son edemas laringotraqueales y pulmonares (Pan, 2011).

Se han realizado algunos estudios en animales mamíferos (principalmente ratas) y los resultados indican que la exposición a SO₂ es un riesgo potencial al material genético (DNA). La expresión de los genes relacionados a la apoptosis celular es modificada a causa de la inhalación del dióxido de azufre, induciendo así, la apoptosis en el hígado de las ratas en cuestión. Dicha información sugiere que el SO₂ pudiera ser un factor de riesgo en la toxicología humana ([Pan, 2011](#)).

Por último, es necesario mencionar que las personas más vulnerables son aquellas que poseen alguna enfermedad cardiovascular o problemas respiratorios como el asma, así como las personas de edad avanzada ([WHO,2005](#)). Cuando los niveles de SO₂ son altos, se observa un mayor ingreso de pacientes de estas características en los hospitales con problemas en vías respiratorias.

2.2 Fuentes de emisión de óxidos de azufre

Como se mencionó anteriormente, existen diferentes contaminantes que son lanzados a la atmósfera todos los días. Su constante emisión puede tener efectos negativos en la salud de las personas. Estas sustancias nocivas pueden provenir de diferentes fuentes. Se requiere clasificar las fuentes de emisión, identificar en cuáles de ellas se tiene injerencia y así generar estrategias para reducir el flujo de estos compuestos al aire.

En el Informe de la Situación del Medio Ambiente en México ([SEMARNAT, 2015](#)) se hace referencia a cuatro tipos de fuentes emisoras de contaminantes las cuales se listan a continuación:

1. **Fuentes naturales:** Se refiere a la emisión de sustancias producidas por volcanes, océanos, plantas y la digestión anaerobia y aerobia de sistemas naturales.
2. **Fuentes móviles:** Se refiere a las emisiones generadas por la quema de combustibles fósiles en medios de transporte como aviones, helicópteros, ferrocarriles, autobuses, camiones, automóviles, motocicletas y embarcaciones.
3. **Fuentes de área:** Se refiere a aquellas actividades tales como el uso de disolventes, limpieza de superficies, recubrimiento de sistemas arquitectónicos, distribución y almacenamiento de gas LP, entre otras.
4. **Fuentes puntuales:** Esta categoría se refiere a las emisiones derivadas de la generación de energía eléctrica y actividades de la industria química, textil, alimentaria, metalúrgica y procesadora de materias primas vegetales y animales.

De acuerdo con la Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México, en 2012 se emitieron 4,867 toneladas de SO₂ a la atmósfera: el 85% tuvo su origen en fuentes puntuales, el 10% en fuentes móviles y el 5% en fuentes de área (SEDEMA, 2012). Como se puede ver, la contaminación por especies de azufre tiene implícita la quema de combustibles fósiles, ya sea para la producción de energía o por el uso de algún medio de transporte. La figura 2.2.1 muestra esquemáticamente como se distribuyen las emisiones de SO₂ y otros contaminantes de acuerdo con su fuente de emisión.

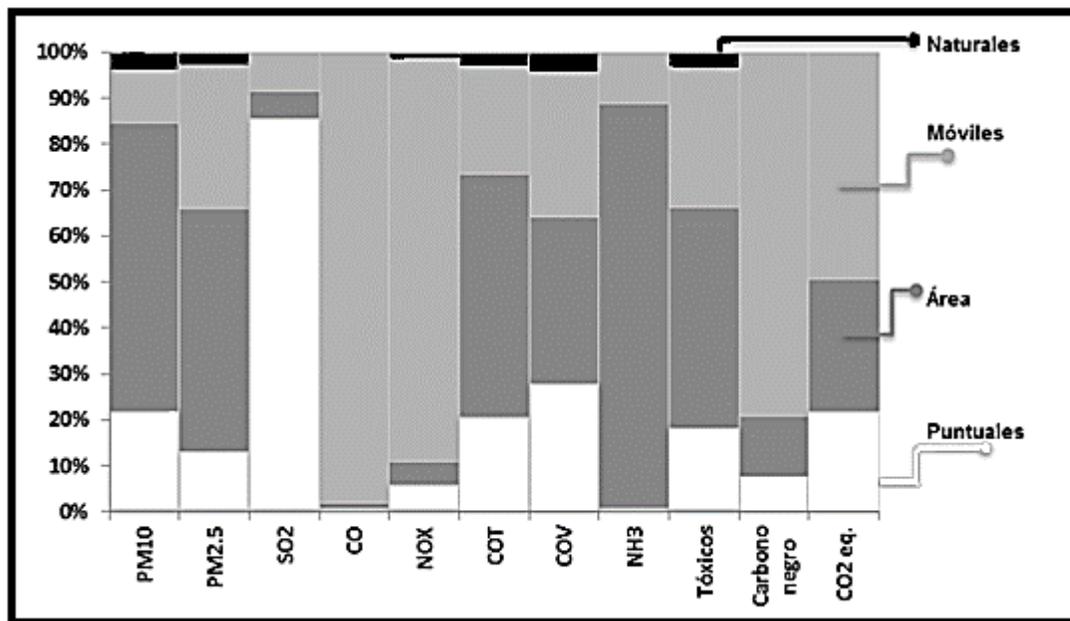


Figura 2.2.1 Contribución porcentual por contaminante y tipo de fuente ZMVM, 2012 (SEDEMA, 2012)

En la figura 2.2.1 se aprecia que las fuentes puntuales representan una amenaza a las condiciones del aire. Las fuentes puntuales representan el 85% de las emisiones de SO₂. Adicionalmente a las emisiones de SO₂, el alto flujo de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno al aire son factores de riesgo para la población mexicana. Esta información debe ser tomada en cuenta para el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de mitigar la contaminación atmosférica.

2.3 Combustibles en México

Al igual que en diferentes regiones del mundo, en México, la producción de energía está sustentada en el consumo de petróleo, gas natural y carbón. En el *Estudio de la Calidad de los Combustibles Fósiles y su impacto con el Medio Ambiente* elaborado por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) se menciona que más del 70% de la matriz energética nacional se centra en estos combustibles. El 30% restante corresponde la producción de energía a partir de las energías nucleares, solar, eólica, entre otras (INECC, 2017). Debido a la trascendencia que tiene el uso de combustibles fósiles (principalmente derivados

del petróleo) en el desarrollo económico del país, en esta sección de describen algunas de las características del combustible mexicano.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos. Destacan por su abundancia las parafinas, compuestos aromáticos, naftas y olefinas. Adicionalmente, puede tener presente compuestos de azufre, nitrógeno y algunos metales. La **tabla 2.3.1** muestra la composición típica de esta mezcla.

Tabla 2.3.1 Composición típica del petróleo crudo (INEEC,2017)

Elemento	Porcentaje en peso
Carbón	83 a 87
Hidrógeno	10 a 14
Nitrógeno	0 a 1.2
Oxígeno	0.1 a 1.5
Azufre	0.5 a 6
Metales (As, Fe, Ni, V, Si, Hg)	< 0.01

Según la calidad del petróleo esta composición puede ser diferente. Los criterios por considerar en la determinación de la calidad del crudo son:

- **Contenido de azufre:** En función del contenido de azufre el crudo puede ser dulce, semiamargo y amargo. Los niveles más bajos se encuentran en el crudo dulce, seguido por el semiamargo y por último el amargo que cuenta con la mayor concentración de azufre. Los valores típicos de contenido azufre se reportan en la [figura 2.3.1](#).

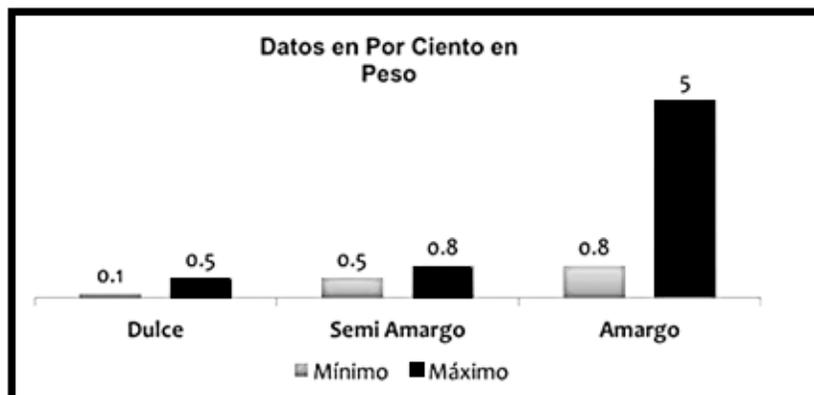


Figura 2.3.1 Clasificación del petróleo crudo en función de su contenido de azufre (INECC, 2017)

- **Densidad:** Este parámetro permite clasificar al crudo como extra ligero, ligero, medio, pesado y extrapesado. Usualmente, la densidad se expresa en °API. Los grados API se determinan mediante la ecuación 2.1, donde sg representa la gravedad específica del fluido. Los valores representativos de cada categoría se muestran en la [figura 2.3.2](#). Un valor alto en esta escala indica que se trata de crudos más ligeros. Los crudos ligeros tienen un precio más alto en el mercado.

$$grad. API = \frac{141.5}{sg} - 131.5 \quad (Ec. 2.1)$$

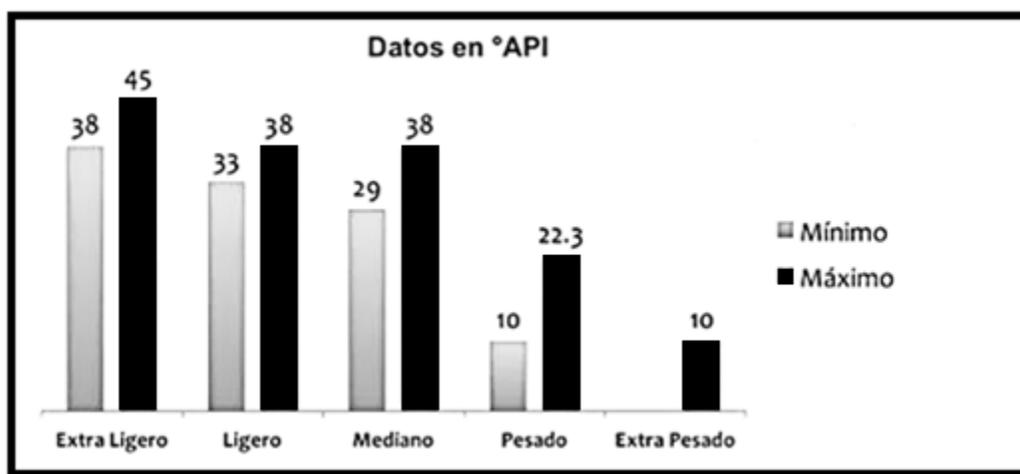


Figura 2.3.2 Clasificación del petróleo crudo en función de su densidad (INECC,2017).

- **Tipo de hidrocarburo predominante:** De acuerdo con el tipo de compuestos predominantes, los crudos pueden ser parafínicos, nafténicos, aromáticos o mixtos. Para clasificarlos se hace uso de un parámetro denominado factor de Watson (K_w). El factor de Watson considera que la gravedad específica de los hidrocarburos depende de la relación hidrógeno-carbón (H/C) de sus moléculas. Además, el factor de Watson contempla que la temperatura de ebullición está relacionada con el número de átomos de carbono presentes en los hidrocarburos. El factor K_w se determina mediante la ecuación 2.2 donde T_b es la temperatura normal promedio de ebullición (en Kelvin) y sg es la gravedad específica del fluido (Gharagheizi y col 2008). Los valores representativos de cada categoría se muestran en la [figura 2.3.3](#). Los crudos parafínicos tienen mayor valor en el mercado, seguido por los mixtos, para finalmente ubicarse los nafténicos y aromáticos.

$$K_w = \frac{\sqrt[3]{1.8T_b}}{sg} \quad (Ec. 2.2)$$

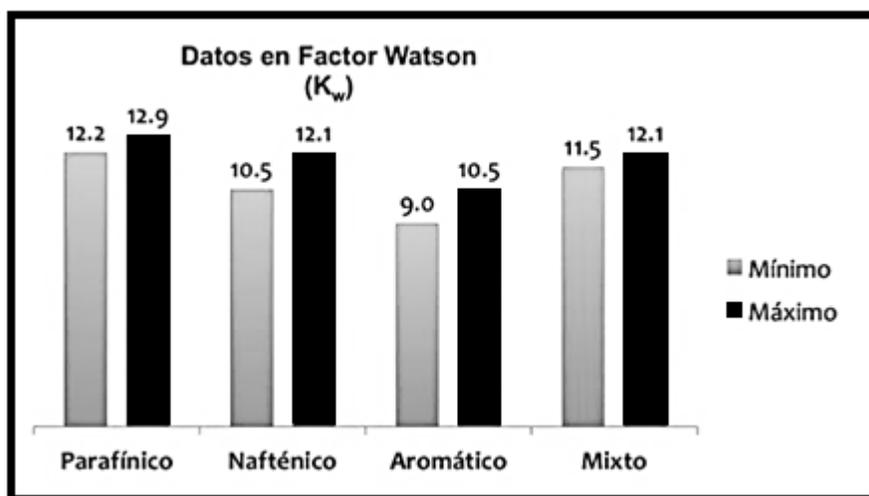


Figura 2.3.3 Clasificación del petróleo crudo en función de su factor K_w (INECC, 2017)

Los tres parámetros que se han mencionado sirven para establecer el valor comercial de los crudos, permiten seleccionar las materias primas que serán procesadas y definir las condiciones de diseño de una nueva refinería.

En México existen, principalmente, tres tipos de petróleo crudo: Olmeca, Istmo y Maya. Todos ellos presentan altos contenidos de azufre, su información se presenta en la **tabla 2.3.2**.

Tabla 2.3.2. Características del crudo mexicano (INECC, 2017)

Tipo de petróleo crudo	Características	Clasificación
Olmeca	°API 37.3 Azufre 0.84% K_w 12.00	Crudo ligero, semi amargo y parafínico
Istmo	°API 33.4 Azufre 1.25% K_w 11.85	Crudo ligero, amargo y mixto
Maya	°API 21.85 Azufre 3.33% K_w 11.63	Crudo pesado, amargo y mixto

El procesamiento de estos materiales requiere especial atención en los procesos de desulfuración a fin de cumplir con la normatividad vigente. Cumplir los estándares requeridos repercutirá positivamente en las condiciones atmosféricas y por consiguiente en la salud de la población. En México, la NOM-016-CRE-2016 dictamina las especificaciones de calidad de los petrolíferos. En ella, se establece la concentración máxima de azufre permisible en los combustibles distribuidos en el país. Para el diésel la concentración máxima de azufre es de 15 ppm mientras que para la gasolina el valor límite es de 30 ppm.

2.4 Desulfuración oxidativa (ODS)

Se ha señalado que la principal causa de contaminación atmosférica con óxidos de azufre se debe a la quema de combustibles fósiles (principalmente diésel y gasolinas) para la producción de energía eléctrica. Los procesos de desulfuración adquieren relevancia en este punto. El proceso de remoción de azufre por excelencia ha sido la hidrodesulfuración (HDS). La HDS es un proceso catalítico que consume hidrógeno como reactivo, emplea catalizadores de sulfuros de Mo, Ni y/o W soportados en Al_2O_3 y es útil en la remoción de tioles, sulfuros y disulfuros. Su aplicación en la eliminación de dibenzotiofeno y sus derivados alquilados (DBTs) resulta menos efectiva (Song, 2003; Stanislaus y col. 2010). Para sobrellevar estas limitaciones es necesario realizar el proceso en condiciones severas (temperaturas mayores a 300°C y 20 atm), usar un reactor de gran tamaño y usar catalizadores más activos (González y col. 2009; Song, 2003). Realizar tales modificaciones al proceso es costoso y poco práctico. Por esta razón, las investigaciones actuales buscan desarrollar nuevas tecnologías que permitan cumplir con las especificaciones dictadas por la ley. Se desea llevar los combustibles desde 500 ppm (composición típica alcanzada en HDS) hasta las 15 ppm requeridas en el diésel (Ismagilov, 2011).

Una de las alternativas con las que se cuenta para realizar la desulfuración es la desulfuración oxidativa (ODS). En la ODS los compuestos organoazufrados provenientes de los combustibles fósiles son transformados, mediante una reacción de oxidación, en productos denominados sulfonas. La reacción involucra la transferencia química de especies de oxígeno desde un agente oxidante hacia los compuestos azufrados (Rajendran y col. 2020). Este cambio tiene como consecuencia un incremento en la polaridad de los productos respecto a la de los reactivos, de esta forma, es posible remover las sulfonas mediante extracción con disolventes, adsorción o destilación térmica (Rajendran y col. 2020).

Debido a que la extracción con disolventes resulta operacionalmente sencilla, se ha posicionado como la mejor opción para remover las sulfonas. La extracción puede llevarse a cabo de manera independiente o puede acoplarse con el sistema de reacción para realizar el proceso de ODS en un solo equipo. Para lograr la extracción y la reacción de manera simultánea se requiere de un reactor trifásico donde coexistan una fase no polar (combustible), una fase polar (disolvente de extracción) y una fase sólida correspondiente al catalizador de la reacción. La figura 2.4.1 muestra esquemáticamente como se da el proceso de extracción-reacción.

Se puede ver en la figura 2.4.1 que al realizar ODS en un solo equipo se producen dos procesos de diferente naturaleza. El primero corresponde a la transferencia del DBT desde el combustible hacia el disolvente. La diferencia de concentraciones y su afinidad por el disolvente de extracción permite a los compuestos azufrados migrar de una fase a otra. Por otro lado, en el disolvente se encuentra presente un agente oxidante (usualmente peróxido de hidrógeno) el cual reacciona con los compuestos de azufre para formar las sulfonas.

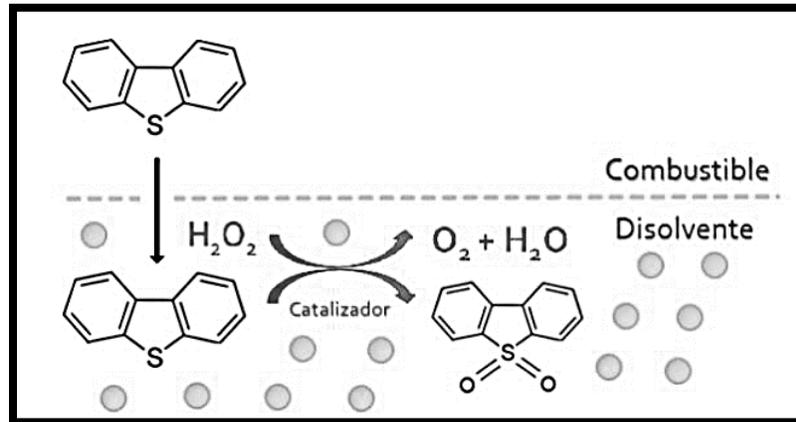


Figura 2.4.1 Proceso de ODS realizado en un equipo (López, 2015)

Cuando se lleva a cabo el proceso de ODS en un solo equipo se favorece la conversión de los DBTs y al mismo tiempo la separación del producto. Esta configuración permite sobrepasar las limitaciones impuestas por el equilibrio (Álvarez y col. 2017). Se debe mencionar que las sulfonas tienen poca afinidad por la fase no polar, por lo que, su transferencia hacia el combustible no es significativa (López, 2015).

Dentro de las ventajas que presenta la ODS frente a otras técnicas de desulfuración se encuentran sus condiciones suaves de operación (temperaturas menores a 100°C y presión atmosférica). Además, es posible complementar otro proceso de remoción de azufre por excelencia, la hidrodesulfuración (HDS), en el cual alcanzar concentraciones ultra bajas de azufre es complicado y costoso (Ismagilov y col. 2011). Las limitaciones de HDS son asociadas a la presencia de compuestos poco reactivos en este proceso. Los principales compuestos altamente refractarios en HDS son los derivados alquilados del dibenzotiofeno (DBTs). Convenientemente, los DBTs tienden a reaccionar con mayor facilidad en ODS, en esto radica la complementariedad de dichos procesos (Song, 2003).

2.4.1 Efecto del disolvente en el proceso de ODS

Trabajos previos han demostrado que la elección del disolvente de extracción tiene un papel crucial en el proceso de desulfuración oxidativa. Una decisión poco acertada respecto al disolvente que se usará podría afectar la producción de las sulfonas y modificar la cinética de la reacción (Gómez y col. 2005).

El proceso de ODS sigue un esquema similar al de las reacciones consecutivas. En una primera etapa, los DBTs son extraídos desde el combustible (fase no polar) hacia el disolvente (fase polar). Los DBTs extraídos podrían ser considerados como análogos a los productos intermedios en las reacciones sucesivas (Gómez y col. 2005). En muchos casos, la transferencia de materia entre la fase del combustible y la fase polar de extracción ocurre rápidamente en comparación con la oxidación (Gómez y col. 2005; Cedeño y col. 2006). Por ello, se dice que la reacción de

oxidación limita la velocidad del proceso. Lo anterior sugiere que la función principal del disolvente es la de solvatar a los DBTs y proporcionar un medio en el cual pueda ocurrir la transferencia de electrones entre los reactivos y así llevar a cabo la oxidación. Esquemáticamente, el proceso se puede visualizar de la siguiente manera:



En el trabajo de Gómez y col. (2005) se evaluó el efecto de cuatro disolventes: Acetonitrilo (MeCN), γ -Butirolactona (BuL), N,N-Dimetilformamida (DMF) y 2-Etoxi-etanol (EEOH). Sólo el último de carácter prótico. Todos ellos fueron evaluados en una mezcla con compuestos dibenzotiofénicos. Se observaron diferencias importantes: El disolvente influye en la cantidad de compuestos azufrados que pueden ser removidos del combustible, la cinética de la reacción (expresada como constantes de pseudo primer orden) se modifica y la producción de sulfonas también depende de la elección del disolvente. Por otro lado, se observó una tendencia similar en la reactividad de los DBTs independientemente del disolvente seleccionado: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT.

En la selección del disolvente se debe tener en cuenta su posible efecto cuando actúa en conjunto con el catalizador (principalmente óxidos de metales de transición), así como con el agente oxidante. El trabajo de Gómez señala que, según el disolvente involucrado, la cantidad de oxidante (H_2O_2) que se descompone durante la reacción es diferente. Una mayor descomposición de peróxido de hidrógeno trae como consecuencia una mayor producción de sulfonas. Por otro lado, el H_2O_2 debe ser activado por el catalizador para que el proceso de oxidación ocurra (Struckul, 1992). La activación consiste en la formación de peroxocomplejos de metales, los cuales, son más estables en disolventes apróticos (Todres, 2003).

2.4.3 Efecto del agente oxidante en el proceso de ODS

Como se mencionó anteriormente, la remoción de azufre mediante ODS requiere el uso de un agente oxidante. En la literatura se encuentra reportado el uso de peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperóxidos, cloro, óxidos de nitrógeno, oxígeno u ozono (Cedeño y col. 2005). Dentro del grupo de agentes oxidantes mencionados, el peróxido de hidrógeno es el más utilizado en sistemas donde participan catalizadores mesoporosos.

Se ha encontrado que existe una relación directa entre la conversión de los compuestos azufrados y la concentración de H_2O_2 . Es decir, al aumentar la cantidad de oxidante en el medio, se favorece la transformación de los DBTs. Sin embargo, se debe tener en cuenta lo siguiente: tanto la reacción de oxidación como la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno producen agua. La presencia de agua en el sistema limita la conversión de los compuestos organoazufrados (Cedeño y col. 2005). De acuerdo con lo descrito hasta el momento, balancear estos

dos efectos resulta indispensable si se desea que la reacción de ODS se lleve a cabo en las condiciones óptimas.

La relación estequiométrica indica que por cada átomo de azufre en los DBTs se requieren dos átomos de oxígeno reactivos para formar la correspondiente sulfona. En vista de favorecer la oxidación, un exceso de peróxido de hidrógeno es requerido. Es decir, la relación oxígeno-azufre (O/S) debe ser mayor a dos. Por otro lado, para evitar un exceso de agua en el medio, la relación O/S debe mantenerse por debajo de seis (López, 2015).

2.4.4 Catalizadores para el proceso de ODS

El proceso de desulfuración oxidativa es espontáneo termodinámicamente y ocurre al poner en contacto un agente oxidante con los compuestos organoazufrados. La reacción puede ocurrir sin necesidad de emplear un catalizador en el medio, sin embargo, esto tiene como consecuencia una producción pobre de sulfonas. La ausencia de catalizador obliga a realizar el proceso en condiciones de operación más severas (Rajendran y col. 2020). Por lo anterior, es importante contar con catalizadores altamente activos en la oxidación de DBTs.

Usualmente, óxidos de metales de transición son empleados como catalizadores para el proceso de ODS. Esta clase de óxidos son fácilmente sintetizados, presentan gran estabilidad y son poco solubles en disolventes orgánicos. Las características descritas hasta ahora son deseables en un catalizador para ODS. Los catalizadores para ODS pueden ser másicos, sin embargo, se ha encontrado que cuando los óxidos son soportados en otro material, se obtienen valores más altos de actividad debido a una mayor dispersión de la fase activa. Destacan en la literatura los siguientes catalizadores: $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, entre otros (Bakar y col. 2012).

La actividad catalítica en ODS también ha sido evaluada con catalizadores bimetalicos y trimetalicos. Los sistemas de este tipo están formados por óxidos de diferentes metales de transición. Las especies metálicas que conforman el catalizador pueden desempeñar diferentes funciones, ya sea como fase activa o tener un efecto promotor. Tal es el caso del sistema $\text{W-V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde la interacción del vanadio con tungsteno promueve la transformación de los DBTs a sulfonas (López y col. 2019).

En los catalizadores compuestos por óxidos de metales de transición es posible encontrar arreglos aniónicos (estructuralmente diversos) denominados polioxometalatos (POMs). Los polioxometalatos pueden ser isopolianiónicos ($[\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$) si cuentan con sólo un metal (M) dentro de su estructura o heteropolianiónicos ($[\text{X}_r\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$) si adicionalmente cuentan con un heteroátomo (X). Dadas sus propiedades electrónicas es viable su aplicación en la oxidación de compuestos organoazufrados (Rajendran y col. 2020).

Como se mencionó anteriormente, existe una complementariedad entre los procesos de HDS y ODS. Adicionalmente, se puede destacar que algunas formulaciones de catalizadores de HDS pueden ser reutilizadas en la oxidación de los DBTs. Durante el hidrotreamiento, los catalizadores a base de Mo y W pueden sufrir envenenamiento por deposición de metales como V. La regeneración de estos catalizadores para el proceso de hidrodesulfuración es poco práctica y difícilmente se recupera el desempeño original. Por ello, grandes cantidades de estos catalizadores deben ser almacenados. No es posible desechar los catalizadores gastados de HDS ya que las regulaciones ambientales vigentes lo impiden. A pesar de ello, es posible realizar un proceso de activación donde las especies metálicas pueden ser transformadas a óxidos metálicos. Incluso aquellas especies que son consideradas como venenos en HDS pueden tener un efecto promotor ([González y col. 2009](#)).

En la búsqueda de nuevas formulaciones, se ha encontrado que el Fe (como aditivo o elemento promotor) tiene la capacidad de incrementar la actividad catalítica del proceso ODS. Esto es posible gracias a la naturaleza del Fe que le permite cambiar fácilmente su estado de oxidación ([Álvarez y col. 2020](#)).

Se tienen antecedentes del uso de catalizadores bimetálicos a base de Fe y W sobre Al_2O_3 para el proceso de ODS ([Toski, 2018](#)). El trabajo de Toski discute el efecto que tiene el orden y el método de impregnación sobre la actividad catalítica. Los resultados indican que hay un mejor desempeño en aquellos catalizadores donde la impregnación de Fe y W se realiza de manera sucesiva. Para lograr este efecto, se debe incorporar primero el Fe y posteriormente W. Cuando las especies se impregnan de manera simultánea, los resultados de las pruebas de actividad son menos favorables. Se dice que el W interacciona fuertemente con el soporte de alúmina, por esta razón, cuando este se impregna primero o de manera simultánea la actividad es menor respecto a los catalizadores donde se impregnó al final. Sin embargo, no se tiene información clara de cuáles son las especies involucradas en la reacción.

El trabajo de Toski menciona que existen variaciones favorables en la actividad catalítica cuando se modifica el estado de oxidación de las especies soportadas. Correlacionando información de reducción a temperatura programada (TPR) a 500 y 900 °C con resultados de pruebas de actividad se encontró que las especies con mejor desempeño se consiguen en los catalizadores reducidos a 500°C.

En otro trabajo ([Velázquez, 2017](#)) se desarrollaron catalizadores bimetálicos de Fe y Mo. Los óxidos de metales fueron soportados en alúmina o pseudobohemita (precursor de alúmina). En este trabajo se reportan constantes cinéticas de oxidación de DBTs ligeramente superiores en aquellos donde se partió de pseudobohemita para obtener el soporte.

Se ha reportado la preparación de catalizadores trimetálicos de W, Mo y Fe por el método de impregnación de volumen de poro, todos ellos soportados en alúmina (Guillén, 2019). En este trabajo se llega a la conclusión de que el efecto promotor del hierro se debe a una mejora en la distribución de los óxidos de W y de Mo por efecto del Fe.

Del estudio de los catalizadores monometálicos de W se han obtenido conclusiones útiles para formular nuevos catalizadores. Se ha encontrado que la carga de W tiene un efecto importante en la actividad catalítica en ODS. (López y col. 2018, López y col. 2019). Cuando la densidad superficial de W es menor que el valor de la monocapa (~ 2.7 átomos/nm²), se ha reportado que un incremento en la carga de W favorece la actividad catalítica. Por otro lado, cuando la densidad superficial es superior al valor de la monocapa, la actividad comienza a caer.

Estos antecedentes sirven de punto de partida para el desarrollo de nuevos catalizadores a base de W y Fe. Uno de los principales desafíos es identificar a las especies de Fe que se ven involucradas en el proceso de la oxidación de los DBTs. A pesar de los grandes esfuerzos realizados por identificar las especies de Fe que participan en la reacción de ODS, los complejos mecanismos de oxidación-reducción del hierro y la formación de diferentes especies (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, α -FeOOH·xH₂O, entre otras) han dificultado el análisis de los resultados de las técnicas de caracterización como TPR (Jozwiak y col. 2007; Zielinsky y col. 2010). Además, modificaciones en las condiciones de preparación del catalizador (temperatura de calcinación, presencia de otras sustancias, etc.) pueden modificar significativamente la estabilidad de las especies de hierro en el catalizador (Spreitzer, 2019).

Considerando estos antecedentes, se propone estudiar con profundidad nuevos materiales catalíticos a base de óxidos W y Fe. Se busca definir el efecto que tienen las condiciones de preparación sobre la actividad catalítica en ODS. Para ello, se prepararán diferentes formulaciones. Las variables que se estudiarán son: el efecto del tipo de impregnación (sucesiva o simultánea), la carga de W y la reducción de las especies soportadas a diferentes temperaturas. Las diferentes formulaciones serán caracterizadas por diferentes técnicas analíticas: Reducción a Temperatura Programada (TPR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS) y fisisorción de N₂. En la sección 2.5 se listan los objetivos de este proyecto de investigación.

2.5 Objetivos

Objetivo General

Definir las mejores condiciones de preparación de un catalizador a base de óxidos de W y Fe (soportado) para obtener la mejor actividad en ODS; considerando el contenido de W, la reducción de las especies soportadas y el tipo de impregnación utilizada durante la preparación.

Objetivos particulares.

- Identificar a las especies activas de W y Fe que se forman al variar las condiciones de preparación (tipo de impregnación, carga de W y reducción de las especies soportadas).
- Identificar el estado de oxidación de Fe y W que proporciona la mayor actividad en ODS mediante el uso de Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- Evaluar el efecto de la carga de W del catalizador bimetálico sobre la actividad catalítica en ODS.
- Determinar el efecto de las condiciones de preparación del catalizador bimetálico sobre sus propiedades texturales.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En esta sección se describe la metodología para desarrollar nuevos catalizadores bimetalicos a base de W y Fe, para caracterizar la superficie catalítica y evaluar su desempeño en el proceso de desulfuración oxidativa. Además, se explica brevemente el fundamento físico que gobierna a las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo experimental.

3.1 Preparación de catalizadores

La serie de catalizadores bimetalicos a base de tungsteno (W) y hierro (Fe) que se desarrolló en este trabajo fue preparada por el método de impregnación de volumen de poro. Esta técnica consiste en la incorporación de la fase activa en la estructura porosa de un soporte. La impregnación requiere poner en contacto el soporte con una disolución que contenga una sal de la especie que se desea incorporar. Es necesario que el volumen de la disolución sea igual al que ocupan los poros del soporte. En este caso, las disoluciones que se emplearon son: sulfato ferroso amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ y metatungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$. La concentración de las disoluciones acuosas se estableció de tal forma que se obtuvieran catalizadores con diferente carga de W (10 y 20% masa) y una carga constante de Fe (2% en masa) sobre un soporte. Para conocer los cálculos ver el [apéndice 1](#).

La impregnación se llevó a cabo de dos maneras diferentes:

- **Simultánea:** Cuando la disolución que contenía a las especies de W y Fe se impregnó sobre el soporte (pseudoboheimita Versal 300; AlOOH).
- **Sucesiva:** Cuando la disolución que contenía al W se adicionó sobre un soporte de alúmina-hierro; previamente preparado mediante la impregnación de la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ sobre pseudoboheimita y su posterior calcinación. La calcinación genera la transformación de pseudoboheimita a alúmina de acuerdo con la reacción $2\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Posterior a cada impregnación prosiguió un periodo de maduración de 24 horas a temperatura ambiente dentro de un desecador. Con la maduración se esperaba que la fase líquida se distribuyera correctamente dentro de los poros del soporte. Transcurrido el tiempo de madurado, los catalizadores fueron sometidos a un proceso de secado a 120 °C durante 24 horas. Para alcanzar la temperatura de secado, dentro en una estufa (WTB Binder) se utilizó una rampa de calentamiento de 5°C/min. Al concluir el secado, los catalizadores fueron calcinados estáticamente durante 6 horas a 500°C dentro de una mufla. Una rampa de calentamiento de 10°C/min fue utilizada para alcanzar la temperatura de calcinación. Como la calcinación ocurrió en un entorno oxidante (aire) se esperaba la formación de óxidos metálicos.

Con el objetivo de obtener catalizadores, cuyas especies soportadas tuvieran diferente estado de oxidación que las de los catalizadores calcinados, una porción (0.25g) de cada uno de los catalizadores calcinados fue separada para ser sometida a una reducción con hidrógeno. La reducción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U. Sobre la muestra se hizo pasar un flujo (21 mL/min) de una mezcla compuesta por H₂ y Ar (70.3 %v de H₂). La temperatura dentro del reactor se incrementó linealmente (10°C/min) hasta llegar a 630 o 900°C. Al alcanzar esta temperatura, el flujo de la mezcla reductora se cambió por un uno de Ar puro. De esta forma, la reducción de las especies soportadas es detenida.

Todos los catalizadores preparados (calcinados y reducidos) fueron almacenados a temperatura ambiente para su posterior uso en reacción y caracterización. Los catalizadores fueron guardados en pequeños viales de plástico en un entorno de aire. En la **tabla 3.1.1** se resumen las características de los doce catalizadores preparados; su nomenclatura se describe a continuación:

- Catalizadores impregnados simultáneamente (WxFe): La x representa el porcentaje (masa) de W en la muestra.
- Catalizadores impregnados sucesivamente (Wx/Fe): La x representa el porcentaje de W en el catalizador. Se usa una línea diagonal para diferenciarlos los catalizadores impregnados simultáneamente. En estos catalizadores, la disolución de Fe se impregnó antes que de la de W.
- La terminación de 630 o 900 indica que el catalizador fue reducido a 630 o 900 °C, respectivamente.

Tabla 3.1.1 Catalizadores preparados y nomenclatura

Catalizador	Contenido de W (%masa)	Tipo de impregnación	Temperatura de reducción (°C)
W10Fe	10	Simultánea	Sin reducir
W20Fe	20	Simultánea	Sin reducir
W10/Fe	10	Sucesiva	Sin reducir
W20/Fe	20	Sucesiva	Sin reducir
W10Fe-630	10	Simultánea	630
W20Fe-630	20	Simultánea	630
W10/Fe-630	10	Sucesiva	630
W20/Fe-630	20	Sucesiva	630
W10Fe-900	10	Simultánea	900
W20Fe-900	20	Simultánea	900
W10/Fe-900	10	Sucesiva	900
W20/Fe-900	20	Sucesiva	900

Nota: Todos los catalizadores tienen un contenido en masa de 2% de hierro.

Adicionalmente, se preparó una serie de catalizadores monometálicos con 2% de hierro soportados en pseudoboheimita. La preparación de estos catalizadores se realizó por el método de impregnación de volumen de poro. Se siguieron las mismas condiciones ya descritas para los catalizadores bimetálicos. Por otro lado, dos precursores fueron utilizados: sulfato ferroso amoniacal y nitrato férrico.

En la literatura se encuentra documentado que la temperatura de calcinación, con la cual se preparan los catalizadores, puede favorecer la formación de diferentes especies de hierro (Jozwiak y col. 2007). Por ello, los catalizadores monometálicos fueron calcinados a diferentes temperaturas. La **tabla 3.1.2** resume la información de esta serie de referencia.

Tabla 3.1.2 Catalizadores monometálicos de Fe.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Precursor
sFe sc	Sin calcinar	Sulfato ferroso amoniacal
sFe c400	400	Sulfato ferroso amoniacal
sFe c500	500	Sulfato ferroso amoniacal
sFe c600	600	Sulfato ferroso amoniacal
nFe sc	Sin calcinar	Nitrato férrico
nFe c400	400	Nitrato férrico
nFe c500	500	Nitrato férrico

La nomenclatura empleada para referirse a los catalizadores Fe debe interpretarse de la siguiente manera: la letra escrita antes del símbolo del hierro se refiere al precursor utilizado (**s** en caso de sulfato ferroso amoniacal y **n** si se trata de nitrato férrico) y los dígitos del final se refieren a la temperatura de calcinación según lo indica la **tabla 3.1.2**.

3.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Una de las técnicas más usadas en la caracterización de sólidos y catalizadores es la reducción a temperatura programada (TPR). Para llevar a cabo este proceso se requiere la presencia de sustancias susceptibles a ser reducidas en el material analizado. Por ello, su uso en la identificación de las etapas de reducción de óxidos metálicos es factible. La ejecución de esta prueba consiste en la exposición de la muestra de interés al flujo de una mezcla gaseosa reductora con composición conocida (principalmente H₂ y un gas inerte), mientras que la temperatura se incrementa linealmente. Es posible seguir el avance de las reacciones de reducción mediante la medición indirecta del cambio en la concentración de hidrógeno. Cuando se conoce el consumo de hidrógeno es posible calcular el estado de oxidación promedio de las especies presentes en el catalizador (Reiche y col. 2000).

Las pruebas de TPR se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U con sistema de calentamiento y detector de conductividad térmica incluido. Se tomaron

0.25 g de cada catalizador calcinado y fueron sometidos a un flujo de 21 mL/min de una mezcla H₂ y Ar (70.3 %v de H₂). Los cambios de concentración de la mezcla reductora, entre la salida y la alimentación del reactor, fueron determinados a través de los cambios en su conductividad térmica (Señal TCD) y la señal de un espectrofotómetro UV-vis conectado en línea. Como existe la posibilidad de encontrar sulfatos o compuestos de azufre en el catalizador, el análisis realizado con el espectrofotómetro fue realizado para detectar los productos de su reducción (H₂S). El análisis se llevó a cabo con una longitud de onda constante (190 nm). La temperatura dentro del reactor se incrementó a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar los 630°C o los 900°C.

3.3 Pruebas de actividad

El desempeño de los catalizadores fue evaluado en un reactor por lotes. El sistema se mantuvo a temperatura constante (60°C) y a presión atmosférica (0.77 atm aproximadamente). El reactor se equipó con un agitador mecánico, un termómetro y un sistema de reflujo para condensar vapores.

El sistema reaccionante consta de dos fases: una fase sólida correspondiente a 100 mg catalizador y una fase líquida conformada por 50 mL de una mezcla de DBTs (dibenzotiofeno, 98%; 4-metildibenzotiofeno, 96% y 4,6-dimetildibenzotiofeno, 97%) disueltos en acetonitrilo. El contenido de azufre total en la mezcla fue de 609 ppm: 217 ppm de DBT, 206 ppm de 4-MDBT y 186 ppm de 4,6-DMDBT. El llevar a cabo el proceso de ODS en dos fases es una simulación en la cual se asume que previamente los compuestos azufrados del combustible se extrajeron satisfactoriamente hacia el disolvente.

Se le dio seguimiento al avance de la reacción mediante cromatografía de gases. Transcurridos 15, 30, 60 y 90 minutos se tomaron muestras de 0.5 mL del reactor y fueron enviadas al análisis cromatográfico. El equipo utilizado fue un cromatógrafo (GC-FID) HP5890 serie II integrado por un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y una columna PONA de 50 m. El tiempo de retención de los compuestos involucrados (DBTs y sulfonas) fue el parámetro utilizado para identificarlos. El área bajo la curva de los picos sirvió para determinar la composición de reactivos y productos. Al conocer la composición, es posible calcular los valores de las constantes cinéticas de pseudoprimer orden, así como también, la conversión de DBTs y producción de sulfonas (ver [apéndice 2](#)).

El consumo de agente oxidante (H₂O₂) fue determinado mediante valoraciones yodométricas con tiosulfato de sodio. Para garantizar una cinética de pseudoprimer orden la relación entre la cantidad de peróxido de hidrógeno y los DBTs debía mantenerse en un nivel superior a dos. La toma de muestras del reactor se realizó también a las 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción en cantidades de 0.5 mL por alícuota (ver [apéndice 3](#)).

3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización muy útil en el estudio de materiales. Al igual que la microscopía óptica, permite obtener información, en forma de imágenes, de una muestra. Las limitaciones al ojo humano son solventadas mediante la aplicación de estas tecnologías.

Si bien el propósito es análogo, el principio físico que gobierna a la microscopía electrónica es diferente al de la microscopía óptica. En SEM la superficie de un objeto es irradiada por un haz de electrones de alta energía finamente enfocado (electrones primarios). Para lograr enfocar el haz de electrones primarios es necesario que estos viajen desde la fuente hasta el ánodo en un alto vacío mientras un campo electrostático o magnético modifica su dirección. El barrido de la superficie se realiza con un patrón conocido en inglés como *raster*, el cual consiste en analizar simultáneamente la superficie en dos direcciones perpendiculares. Al entrar en contacto los electrones primarios con los electrones de la muestra pueden ocurrir varios efectos. Algunos electrones no serán dispersados mientras que otros sufrirán una dispersión inelástica (Girao y col. 2017). Aunque la mayoría de la energía del haz de electrones será disipada como calor, también se produce la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos de la muestra.

Los electrones secundarios son generados cuando el haz incidente cambia de dirección y pierde parte de su energía al transferirla a los átomos de la muestra. Debido a que los electrones secundarios son muy abundantes, estos son usados como señales generadoras de imagen en SEM. Los electrones retrodispersados son producidos cuando electrones incidentes colapsan con los átomos de la muestra y cambian su dirección en 180°. La producción de electrones retrodispersados está íntimamente relacionada con el número atómico de la especie con el cual se produjo la colisión. Las diferencias en número atómico se ven reflejadas en la imagen como puntos más brillantes u oscuros. Por otro lado, los rayos X que la muestra emite están asociados con transiciones electrónicas. Estas se dan desde capas externas del átomo hacia las vacantes en niveles de menor energía. Las vacantes son producto de la expulsión de electrones internos debido al choque con los electrones incidentes.

El análisis SEM presentado en este trabajo fue llevado a cabo en un microscopio Jeol JSM-5900 LV. El equipo cuenta con un detector de electrones secundarios para inspeccionar la topografía de la muestra, un detector de electrones retrodispersados y un detector de energía dispersiva para obtener información acerca de la composición aproximada de los catalizadores. Para evitar que las muestras adquiriesen carga, el análisis fue realizado en condiciones de bajo vacío (15 Pa por debajo de la presión atmosférica). La diferencia de potencial utilizada para acelerar los electrones fue de 20 kV. Para hacer el análisis, una porción de los catalizadores fue depositada en un portamuestras de aluminio; el cual contenía un círculo de

carbón (grado espectroscópico) donde se fijan las muestras. La muestra fue dispersada cuidadosamente sobre el portamuestras para después ser introducida en el microscopio. Las muestras fueron analizadas sin ningún tipo de recubrimiento.

Las señales que se utilizaron para generar las micrografías de los catalizadores corresponden a las obtenidas en el detector de electrones retrodispersados. Por otro lado, los mapeos elementales fueron obtenidos a partir de la recolección de los rayos X emitidos por la muestra. El análisis semicuantitativo, para determinar la composición del catalizador, se realizó sobre 25 puntos de la muestra.

3.5 Determinación de las propiedades texturales mediante fisisorción de N₂.

Dentro de las opciones con las que se cuenta para la caracterización de sólidos se encuentra la fisisorción de N₂. Esta técnica está fundamentada en el equilibrio de adsorción que se produce cuando dos fases (sólido y gas) entran en contacto. Al igual que todos los procesos termodinámicos, este equilibrio es afectado por variables como la presión y la temperatura. Si experimentalmente se mantiene constante la temperatura, para un sistema sólido-gas dado, entonces es posible representar la cantidad que se adsorbe sobre la superficie como una función exclusiva de la presión. La relación que representa este proceso se le conoce como *isoterma de adsorción*. Usualmente las isotermas se presentan de forma gráfica y permiten conocer aspectos importantes del sólido analizado. La estructura de los poros, por ejemplo, puede ser identificada con esta técnica. La IUPAC cuenta con una clasificación extendida respecto a las formas más comunes que pueden presentarse en diversos sistemas (Rouquerol y col. 1999).

Además de conocer la naturaleza de los poros usando la isoterma de adsorción de N₂, es posible calcular el área superficial que estos ocupan. El modelo que se empleó en la determinación del área específica en este trabajo es el propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET).

$$\frac{P/P^\circ}{n_{ad}(1 - P/P^\circ)} = \left(\frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} \right) \left(\frac{P}{P^\circ} \right) + \frac{1}{n_m C_{BET}} \quad (\text{Ec. 3.5.1})$$

La ecuación 3.5.1 es el modelo de BET donde P representa la presión del sistema, P° es la presión de vapor del gas, C_{BET} es la constante de BET, n_{ad} es la cantidad adsorbida y n_m es la cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa. Una gráfica de $(P/P^\circ)/[n_{ad}(1-P/P^\circ)]$ contra P/P° produce una línea recta con pendiente $m=(C_{BET}-1)/n_m$ y ordenada al origen $b=1/n_m C_{BET}$. Resolviendo simultáneamente estas dos ecuaciones se obtiene lo siguiente:

$$n_m = \frac{1}{(m + b)} \quad (\text{Ec. 3.5.2})$$

$$C_{BET} = \left(\frac{m}{b} \right) + 1 \quad (\text{Ec. 3.5.3})$$

Al conocer el valor de n_m , empleando las ecuaciones 3.5.2 y 3.5.3, es posible determinar el área superficial del sólido. El área BET (a) está definida por la ecuación 3.5.4, donde N_A representa el número de Avogadro y σ el área promedio de cada molécula en la monocapa. El valor de σ usado en este trabajo corresponde al del N_2 a 77K (0.162 nm^2) (Rouquerol y col. 1999).

$$a(BET) = n_m N_A \sigma \quad (\text{Ec. 3.5.4})$$

Para realizar las pruebas de fisisorción de N_2 , 0.1g de las muestras se sometieron a un pretratamiento de desgasificación a vacío con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C} / 5 \text{ min}$ hasta alcanzar los 90°C . Una vez alcanzada la temperatura de 90°C , se incrementó la rampa de calentamiento a $20^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ hasta llegar a una temperatura de 300°C la cual se mantuvo constante por 12 horas. Terminado el pretratamiento, las muestras son colocadas en un Dewar que contiene N_2 líquido; el proceso de fisisorción ocurrió a 77K.

Las mediciones de las propiedades texturales se llevaron a cabo en un equipo analizador de fisisorción de N_2 . El equipo utilizado es de la marca Micrometrics Tristar Surface Area and Porosity Analyzer 3000.

Capítulo 4. Análisis y resultados

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores preparados. La discusión y análisis estará orientada a determinar el efecto de las variables manipuladas sobre la actividad catalítica en ODS. En la sección 4.1 se discuten los resultados obtenidos mediante la caracterización por TPR. La sección 4.2 está dedicada a la discusión de las micrografías obtenidas por SEM-EDS. Las propiedades texturales determinadas por fisisorción de N₂ se muestran en la sección 4.3. Por último, en la sección 4.4 se presentan los resultados de las pruebas de actividad donde se correlacionan las constantes cinéticas y conversión de los DBTs con la información obtenida de la caracterización de las muestras.

El desarrollo de este trabajo de investigación fue complementado con los resultados de otras técnicas de caracterización. Los mismos catalizadores fueron analizados por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía Raman. Estos resultados son presentados en el material suplementario del [apéndice 6](#).

4.1 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La discusión comenzará con el análisis de los catalizadores monometálicos de Fe. El objetivo de esta serie es generar un mejor entendimiento de la reducción de Fe. Se pretende conocer mejor el sistema monometálico y así obtener conclusiones útiles para el análisis de los sistemas Fe-W.

La [figura 4.1.1](#) muestra los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos de Fe preparados a partir de sulfato ferroso. Todos ellos calcinados a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C), además de sin calcinar (sc). En la [figura 4.1.1.A](#) se muestran los termogramas completos mientras que en la [figura 4.1.1.B](#) se hace un aumento para apreciar con detalle la región entre 600 y 900°C. En todos los termogramas la reducción de las especies soportadas ocurre, principalmente, entre 200 y 600 °C. Sin embargo, al hacer un acercamiento en la [figura 4.1.1.B](#) se observa que entre 600 y 900°C también existe un proceso de reducción.

Al comparar los cuatro termogramas se observa que la temperatura de calcinación de las muestras sí tiene un efecto en la reducción de las especies soportadas. En los termogramas de los catalizadores calcinados a 500 y 600°C se observan dos máximos que no se observan en sFe sc y sFe c400. En el caso de sFe c500 los procesos de reducción tienen su máximo consumo de H₂ a 270 y 340°C mientras que sFe c600 los tiene a 288 y 320°C. Que estos dos máximos sean evidentes en los catalizadores calcinados a 500 y 600°C puede ser atribuido a la formación de hematita (Fe₂O₃). De acuerdo con la literatura, el sulfato ferroso se descompone durante la calcinación a altas temperaturas ([Sun y col. 2014](#)); el proceso está descrito por la ecuación 4.1.1.



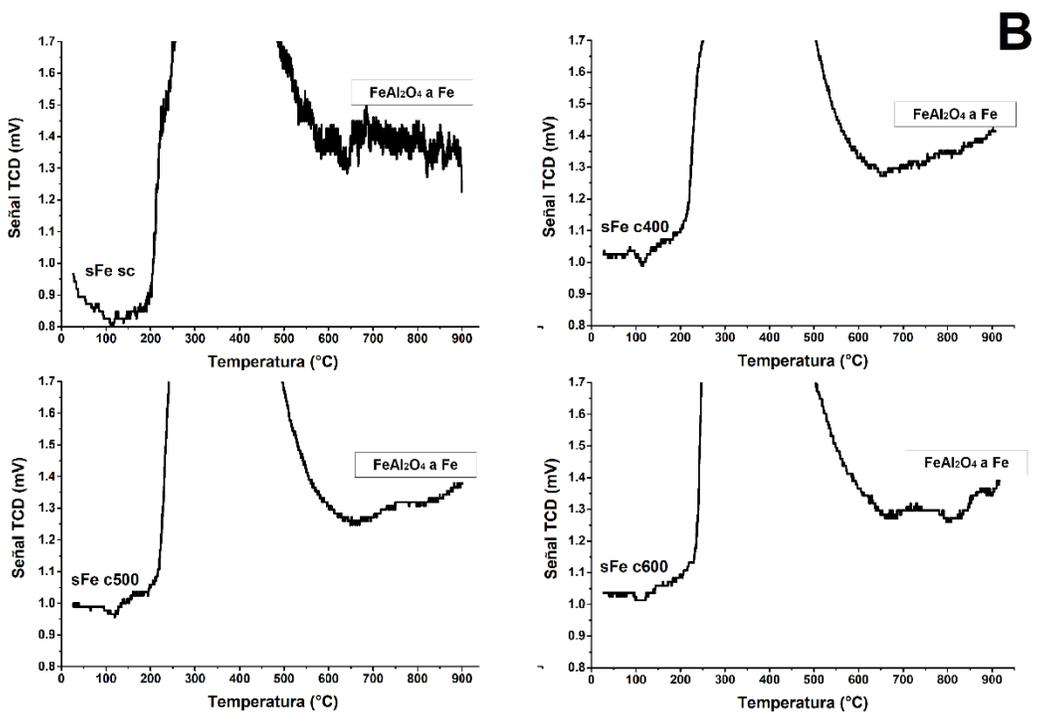
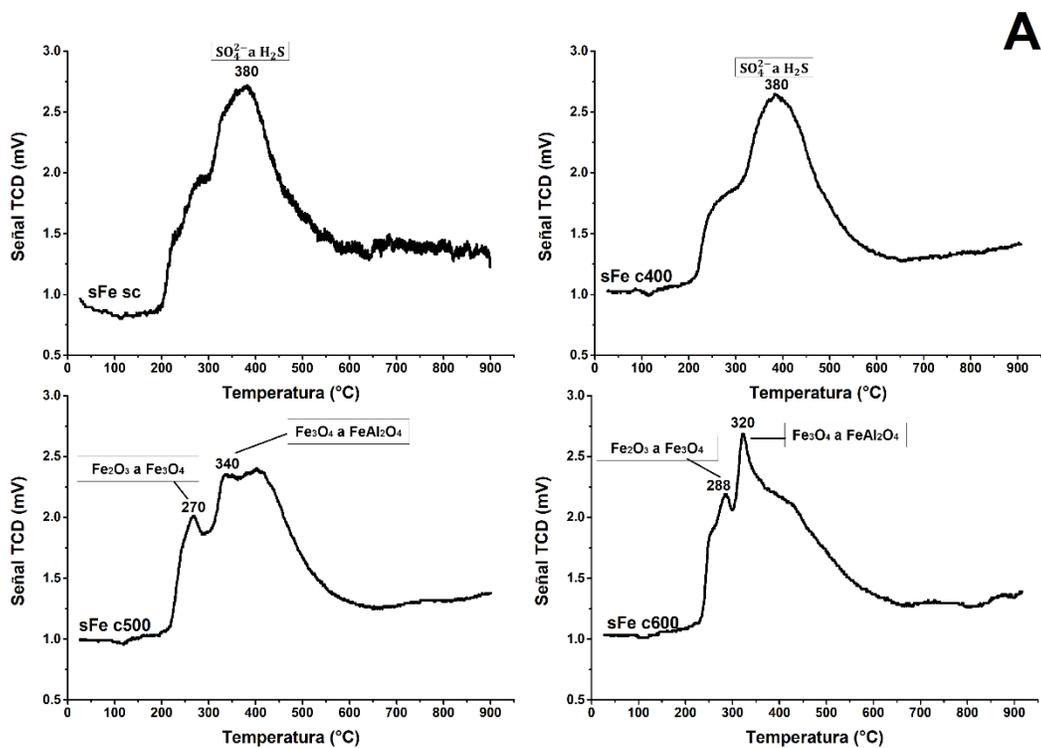
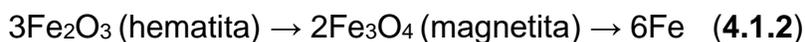


Figura 4.1.1 Perfiles TPR de los catalizadores monometálicos de Fe preparados a partir de sulfato ferroso

Para óxidos de hierro no soportados, diferentes autores señalan que la reducción de hematita puede ocurrir en dos o tres etapas dependiendo de las condiciones experimentales durante las pruebas de TPR (Jozwiak y col. 2007; Zielinsky y col. 2010). Esquemáticamente, la reducción de hematita procede de acuerdo con la ecuación 4.1.2 o 4.1.3.



Por otro lado, para sistemas donde el hierro es soportado en alúmina se ha reportado que la reducción de Fe_2O_3 a Fe involucra la formación de aluminato de hierro (FeAl_2O_4) (Mosallanejad y col. 2018; Michorczyk y col. 2004; Álvarez, P. y col. 2017).

La reducción de Fe_2O_3 ha sido estudiada por TPR por diferentes autores. Los termogramas que se generan usualmente exhiben dos picos. El que se produce a temperaturas más bajas usualmente es más pequeño y es atribuido a la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . El pico de reducción a mayor temperatura tiende a ser más grande y es atribuido a la reducción de Fe_3O_4 (Jozwiak y col. 2007; Zielinsky y col. 2010). Con base en esta información, se propone que el máximo consumo de H_2 a 270 °C en sFe c500 y a 288°C en sFe c600 corresponde a la transformación de hematita a magnetita. Por otro lado, el segundo pico a 340 y 320°C para sFe c500 y sFe c600, respectivamente, es asignado a la reducción de Fe_3O_4 . Se ha reportado que el FeO no es estable a temperaturas menores a 570°C (Spreitzer y col. 2019), por ello, el segundo máximo de reducción en sFe c500 y sFe c600 se atribuye a la transformación de Fe_3O_4 a FeAl_2O_4 (Mosallanejad y col. 2018). La naturaleza estructural del FeAl_2O_4 le brinda una gran estabilidad, por lo cual, su reducción a Fe metálico se produce a altas temperaturas (Giecko y col. 2008). La reducción de FeAl_2O_4 a Fe en sFe c500 y sFe c600 es asignada al proceso que se observa entre 600 y 900°C en la figura 4.1.1.B.

Es evidente por la forma de los termogramas que existen procesos de reducción traslapados entre 200 y 600°C. Estos procesos de reducción son adicionales a los ya mencionados para óxidos de Fe. Las reducciones adicionales pueden ser atribuidas a la reducción de sulfato ferroso residual o sulfatos interaccionando fuertemente con el soporte y con los óxidos de Fe. La reducción de sulfatos y su interacción con el soporte ha sido estudiada en la literatura por diferentes autores (Habashi y col. 1976; Conrad y col. 1986; Munteanu y col. 1999 ; Sun y col. 2014; Chang, 1978). El proceso es bastante complejo aún en sistemas sin soporte. Por un lado, se ha mencionado en la literatura que la reacción de sulfato ferroso con H_2 produce una mezcla de óxidos y sulfuros (Habashi y col. 1976); Este proceso está descrito por la ecuación 4.1.4.



Además, se ha reportado que la reducción sigue su curso con la transformación de Fe_3O_4 hasta formar Fe. Por otro lado, en sistemas donde se ve involucrado el soporte puede ocurrir la adsorción de gases como SO_2 o SO_3 (Sun y col. 2014; Chang, 1978). Los gases SO_2 y SO_3 que se adsorben son producto de la calcinación de las muestras (ecuación 4.1.1) o de la reacción del sulfato ferroso con H_2 de la ecuación 4.1.4 (Sun y col. 2014; Habashi y col. 1976). La adsorción ocurre a través de grupos hidroxilo superficiales o de los átomos de oxígeno en los óxidos de Fe. Como resultado de la adsorción se producen nuevas especies superficiales de SO_4^{2-} que también pueden ser reducidas. La interacción de las especies adsorbidas se hace a través de enlaces Al-O-S o Fe-O-S (Sun y col. 2014; Chang, 1978).

Analizando el caso de sFe sc, se observa la presencia de un máximo de reducción a 380°C y dos hombros a 230 y 328°C . El hombro a 230°C puede ser asignado a la reacción de FeSO_4 con H_2 para formar Fe_3O_4 y FeS (Habashi y col. 1976). Considerando que el FeO no es estable a temperaturas menores a 570°C y con base en lo que se observa en los catalizadores calcinados a 500 y 600°C , el hombro a 328°C puede ser asignado a la reducción de Fe_3O_4 para formar FeAl_2O_4 (Mosallanejad y col. 2018; Spreitzer y col. 2019). Respecto al máximo a 380°C , puede ser atribuido a la reducción de especies de SO_4^{2-} formadas por la adsorción de SO_2 en el soporte (Sun y col. 2014). La reducción de las especies de SO_4^{2-} genera la eliminación del azufre del catalizador en forma de H_2S (Conrad y col. 1986).

Respecto a sFe c400, se observa que la reducción ocurre en un intervalo muy amplio de temperaturas (200 - 600°C). Esto sugiere que existen diferentes procesos de reducción traslapados. El termograma presenta un máximo de reducción a 380°C y un hombro muy amplio entre 220 y 320°C . El hombro se encuentra en la misma región de temperatura que aquel observado en sFe sc, sin embargo, parece ser más ancho. Para explicar este comportamiento, se puede considerar que una fracción del FeSO_4 es transformada, durante la calcinación, a Fe_2O_3 de acuerdo con la ecuación 4.1.1. La reducción en el mismo intervalo de temperaturas que sufren el Fe_2O_3 y el FeSO_4 remanente podría explicar el ensanchamiento del hombro. Se sabe, por los termogramas de sFe c500 y sFe c600, que la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 ocurre alrededor de 270°C mientras que el FeSO_4 remanente se reduce alrededor de 230°C . Por otro lado, el máximo que se observa a 380°C en sFe c400 es muy similar al que se observa en sFe sc. Por lo tanto, el máximo a 380°C también es atribuido a la reducción de SO_4^{2-} interactuando con el soporte para formar H_2S . La interacción de los sulfatos con el soporte ocurre a través de enlaces Al-O-S (Sun y col. 2014; Chang, 1978). Aunque los termogramas de sFe sc y sFe c400 son muy parecidos, la forma del pico a 380°C también se ve modificada. El pico se vuelve un poco más ancho y esto se atribuye a la reducción de Fe_3O_4 para formar FeAl_2O_4 alrededor de 320°C . Por último, el proceso de reducción que se observa después de los 600°C puede ser atribuido a la reducción del FeAl_2O_4 para formar Fe (Mosallanejad y col. 2018; Michorczyk y col. 2004; Giecko y col. 2008).

Como se mencionó anteriormente, la calcinación de las muestras a 500 y 600°C favorece la formación de hematita y magnetita. La reducción de estas especies se ve reflejada en los termogramas de sFe c500 y sFe c600. Adicionalmente, se observa una disminución en el máximo consumo de H₂ asociado a la reducción de sulfatos alrededor de 380°C. Como se ha reportado (Sun y col. 2014), la calcinación de las muestras genera la descomposición del FeSO₄ de acuerdo con la ecuación 4.1.1. Una fracción de los gases se adsorbe en el material interactuando con el soporte, sin embargo, otra fracción podría ser eliminada. Para verificar esta afirmación, el consumo de H₂ durante la reducción de las muestras fue calculado. Los valores fueron determinados a partir del área bajo la curva siguiendo el procedimiento descrito en el apéndice 4. La **tabla 4.1.1** muestra el consumo de hidrógeno total (200-600°C), asociado a la reducción de cada muestra. En la **tabla 4.1.1** es clara la disminución del H₂ gastado. La disminución en el consumo de hidrógeno es atribuible a una menor cantidad de sulfatos reducibles, que fueron eliminados gradualmente durante la calcinación.

Tabla 4.1.1 Consumo de hidrógeno en la reducción de los catalizadores sFe.

Catalizador	Consumo H ₂ (mmol/g cat)
sFe sc	2.85
sFe c400	2.31
sFe c500	2.31
sFe c600	2.22

La **figura 4.1.2** muestra los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos de Fe, todos preparados a partir de nitrato férrico. La serie consiste en dos catalizadores calcinados a diferentes temperaturas (400 y 500°C) y una versión sin calcinar (sc). En cada termograma de la **figura 4.1.2** se distinguen tres etapas de reducción. El máximo consumo de hidrógeno de la primera ocurre alrededor de los 100°C, la segunda etapa tiene su máximo de reducción a los 250°C y la tercera se presenta a partir de los 500°C.

Debido a que los tres termogramas presentan la misma forma, se infiere que en todos los catalizadores las especies que se reducen son las mismas. El máximo consumo de H₂ alrededor de los 100°C se atribuye a la reducción de Fe³⁺. La reducción a esta temperatura podría ser atribuida a la transformación de Fe₂O₃ para formar Fe₃O₄ (Fakeeha y col. 2018; Spreitzer y col. 2019). La reducción de Fe₂O₃, para la serie de catalizadores nFe, ocurre a temperaturas más bajas en comparación con los de la serie sFe. Lo anterior sugiere que los sulfatos son responsables de la generación de especies de Fe con alta interacción con el soporte.

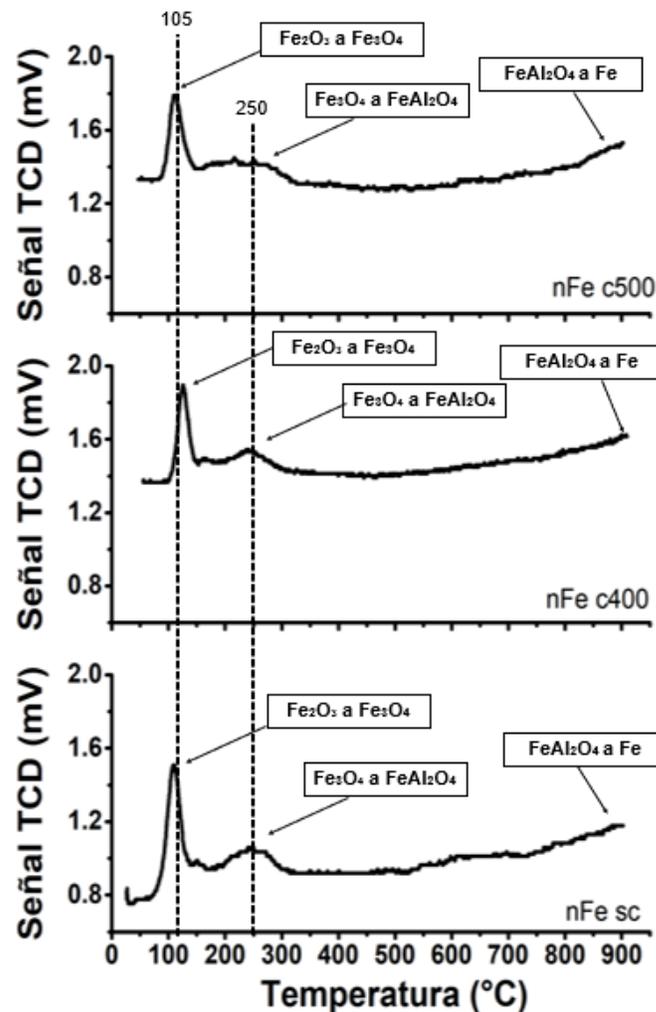


Figura 4.1.2 Perfiles TPR de los catalizadores monometálicos de Fe preparados a partir de nitrato férrico

Por otro lado, el máximo consumo de H_2 alrededor de $250^\circ C$ es asignado a la reducción de Fe_3O_4 para formar $FeAl_2O_4$ (Mosallanejad y col. 2018; Michorczyk y col. 2004; Giecko y col. 2008). Ya que el FeO sólo es estable a temperaturas superiores a los $570^\circ C$ (Spreitzer y col. 2019) la formación de $FeAl_2O_4$ parece más probable. La reducción de esta especie para formar Fe podría estar asociada con el consumo de H_2 después de los $600^\circ C$.

En la **tabla 4.1.2** se presenta el consumo de H_2 total (hasta $900^\circ C$) para la reducción de las especies soportadas. Se puede ver los valores son muy pequeños comparados con los de la **tabla 4.1.1**. Esta diferencia señala que sólo las especies de Fe se reducen y que los nitratos no reaccionaron con H_2 .

Tabla 4.1.2. Consumo de hidrógeno en la reducción de los catalizadores nFe

Catalizador	Consumo de H ₂ (mmol/ g cat)
nFe sc	0.55
nFe c400	0.35
nFe c500	0.34

En la [figura 4.1.3](#) se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores a base de Fe y W impregnados de manera simultánea. Estos sistemas presentan tres máximos de reducción. En el termograma asociado a W10Fe, las temperaturas donde ocurre el máximo consumo de hidrógeno son 270, 354 y 883°C. Además, dos hombros son distinguibles alrededor de 400°C y de 750°C. En el caso de W20Fe existen desplazamientos en sus máximos de reducción: la primera etapa se da a los 285°C, la segunda no sufre cambios significativos respecto a W10Fe mientras que la última etapa tuvo un corrimiento hacia temperaturas más bajas (852 °C). También para W20Fe se observa un pico pequeño aproximadamente en 550°C y un hombro alrededor de 720°C.

De acuerdo con trabajos previos ([López y col. 2019](#)), el consumo de H₂ entre 550 y 900°C en W10Fe y W20Fe podría ser asociado con la reducción de especies hexacoordinadas (WO₆) y tetracoordinadas (WO₄) de tungsteno. Las especies de WO₆ (W⁶⁺) presentan una geometría octaédrica mientras que las especies WO₄ (W⁵⁺) geometría tetraédrica. Como producto de la reducción se espera la formación de especies de W⁴⁺ ([Álvarez y col. 2020](#)). La reducción de WO₆ ha sido reportada entre 620 y 900°C ([Horsley y col. 1987](#), [Thomas y col. 1981](#)). Con base en lo anterior, el hombro alrededor de 750°C en W10Fe y 720°C en W20Fe puede ser asignado a la reducción de WO₆ (W⁶⁺ → W⁵⁺). Por otro lado, el máximo a 883°C en W10Fe y 852°C en W20Fe se atribuye a la reducción de WO₄ (W⁵⁺ → W⁴⁺).

Como se mencionó anteriormente, en el termograma de W20Fe existe un desplazamiento hacia temperaturas menores del pico de reducción de WO₄ respecto a W10Fe. El desplazamiento de este pico puede ser explicado en función de un incremento en la relación WO₆/WO₄. Cuando el contenido de W es alto, se favorece la formación de especies octaédricas, las cuales, comienzan su reducción a temperaturas más bajas ([Horsley y col. 1987](#), [Benitez y col. 2003](#)). Adicionalmente, aunque en la literatura se encuentra reportado que a altas cargas de W se favorece la formación de microcristales de WO₃ ([Vermaire y col. 1989](#)), el análisis de las muestras por espectroscopía Raman no detectó la presencia de microcristales por WO₃ (ver [apéndice 6](#)). Por lo tanto, el máximo consumo de H₂ a 550°C en W20/Fe es asignado a la reducción de especies octaédricas de W altamente dispersas. En la sección 4.3 se retoman estos resultados para analizar lo observado de las propiedades texturales.

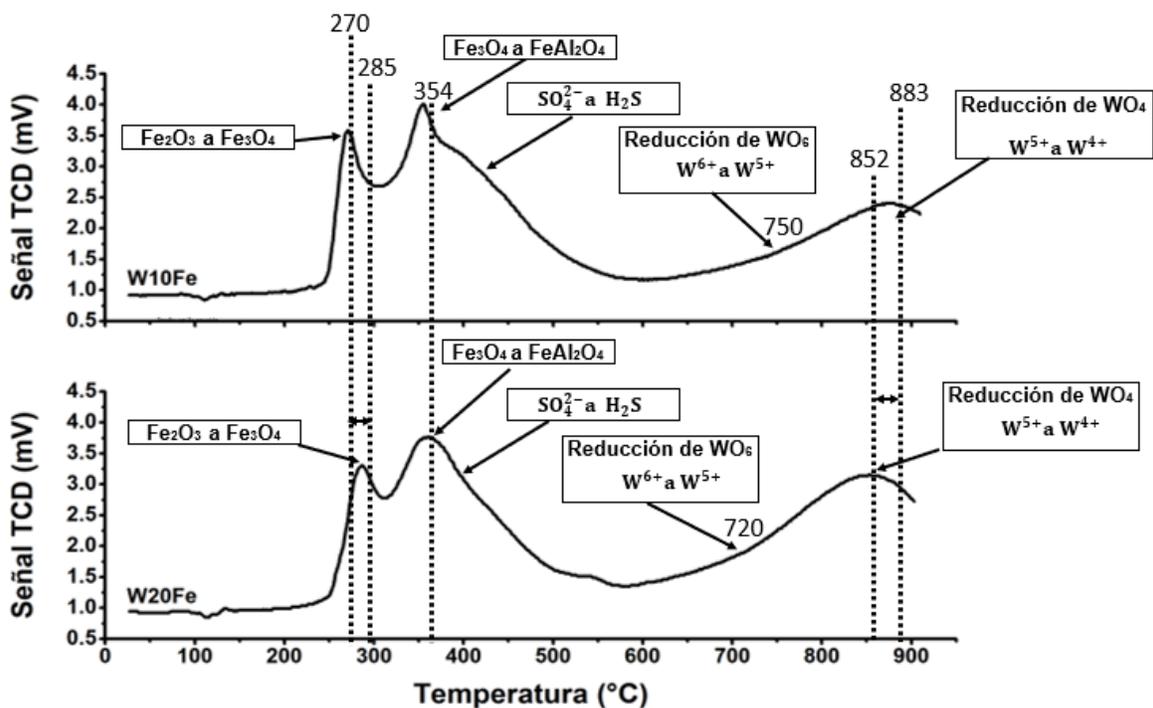
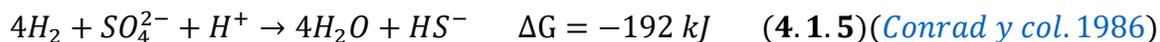


Figura 4.1.3 Termogramas de los catalizadores preparados por impregnación simultánea

Los dos picos que se encuentran entre 200 y 500 °C en los perfiles de la [figura 4.1.3](#) son atribuidos a la reducción de óxidos de Fe. La literatura sugiere que el mecanismo de reducción consta de dos etapas: la primera involucra la transformación de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 mientras que la segunda corresponde a la conversión de Fe_3O_4 a Fe ([Zielinsky y col. 2010](#)). Sin embargo, la interacción con el soporte podría estabilizar al Fe^{2+} formando un aluminato (FeAl_2O_4) u óxido de ferroso (FeO) ([Mosallanejad y col. 2018](#); [Michorczyk y col. 2004](#); [Giecko y col. 2008](#)). Con base en esta información y los resultados de los catalizadores monometálicos de Fe, el máximo de reducción a 270°C en W10Fe y 285°C en W20Fe es asignado a la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . El estudio de los catalizadores monometálicos sugiere que el hierro metálico sólo se obtiene al reducir el catalizador por arriba de los 600°C. En este sentido, la segunda reducción a 354°C en W10Fe y W20Fe es asignada a la transformación de Fe_3O_4 a FeAl_2O_4 y no a la formación de FeO. La formación de FeO durante la reducción parece poco probable ya que este compuesto no es estable a temperaturas menores a 570°C ([Spreitzer y col. 2019](#)).

El hombro que se observa en el termograma de W10Fe alrededor de 400°C es asociado con la reducción de los sulfatos remanentes de la disolución precursora de hierro. Es posible que los sulfatos se reduzcan de acuerdo con la ecuación 4.1.5.



En el caso de W20Fe, la reducción de los sulfatos no se aprecia tan claramente como en el termograma de W10Fe. Sin embargo, se puede notar que el pico de reducción a 354°C en W20Fe es más ancho que en W10Fe. Lo anterior sugiere que en W20Fe la reducción de sulfatos también ocurre alrededor de los 400°C.

La [figura 4.1.4](#) muestra los termogramas de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva. En el termograma de W10/Fe se observan tres máximos de reducción: el primero a 296 °C, el segundo a 355 °C y el último a 886°C. Además, un hombro es distinguido entre 380 y 500°C. Para W20/Fe se observan cuatro picos bien definidos con sus máximos de reducción en 312, 362, 558 y 840 °C. Asimismo, en el termograma de W20/Fe se puede observar un hombro entre 400 y 500°C. Las diferencias más notorias entre W20/Fe y W10/Fe son la reducción a 558°C en W20Fe y el ensanchamiento de su pico a 840°C.

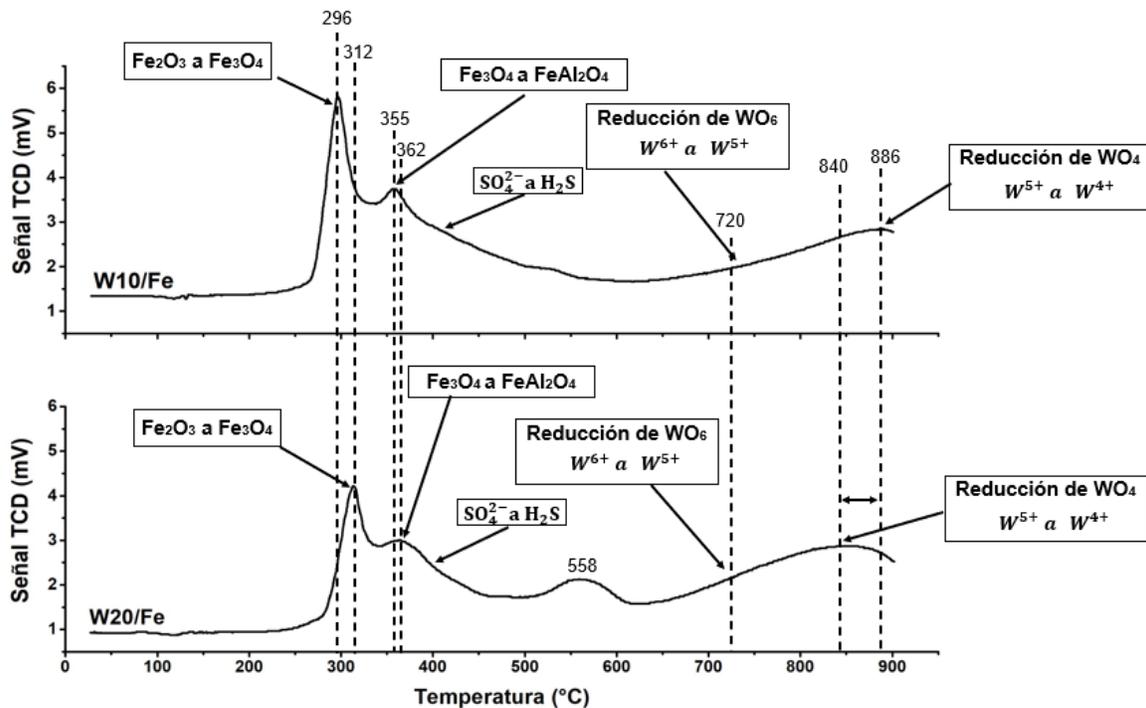


Figura 4.1.4 Termogramas de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva

Al igual que en los catalizadores preparados por impregnación simultánea, los picos que se observan a partir de 600°C en la [figura 4.1.4](#) pueden ser atribuidos a la reducción de especies de W. Los termogramas de la [figura 4.1.4](#) siguen el mismo comportamiento ya reportado ([López y col. 2019](#)). El máximo de reducción a 840°C en W20/Fe y a 886°C en W10/Fe corresponden a la reducción de especies tetraédricas de W (WO_4). Por otro lado, que el pico a 840°C en W20/Fe sea muy ancho sugiere el traslape de otro proceso de reducción entre 600 y 900°C. Con base en la literatura se sugiere que la reducción de especies octaédricas de W (WO_6) también ocurre en este intervalo de temperatura ([Horsley y col. 1987](#), [Thomas y col.](#)

1981). Tomando como referencia la forma del termograma, el máximo de reducción de las especies WO_6 podría encontrarse alrededor de 720°C . A pesar de que en el termograma de W10/Fe la reducción de especies de WO_6 no es evidente, se asume que estas especies están en el catalizador y su proceso de reducción está traslapado con la reducción de WO_4 entre 600 y 900°C . Los resultados de XPS (apéndice 6) sugieren una gran contribución de W^{6+} incluso en los catalizadores con 10% de W. En las especies de WO_6 el tungsteno se encuentra como W^{6+} , por esta razón, se sugiere su presencia en W10/Fe. Aunque la asignación de una temperatura máxima de reducción es difícil, el máximo de reducción de WO_6 podría encontrarse alrededor de 720°C . En adición, se puede notar que la reducción a 558°C en W20/Fe no se presenta en W10/Fe. La diferencia se debe a que en W20/Fe, especies octaédricas de W altamente dispersas están presentes.

La región entre 200 y 500°C de la figura 4.1.4 muestra dos máximos de reducción para cada catalizador. En el caso de W10/Fe el mayor consumo de hidrógeno se presenta a 296 y 355°C . Por otro lado, las dos etapas de reducción en W20/Fe se presentan a 312 y 362°C . Se sugiere que para W10Fe la reducción a 296°C y para W20/Fe a 312°C corresponde a la transformación de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Por otro lado, se propone que la reducción con máximo a 355°C en W10/Fe y a 362°C en W20/Fe corresponden a la transformación de Fe_3O_4 a $FeAl_2O_4$. Para ambos catalizadores, el hombro que se observa alrededor de 400°C es asignado a la reducción de sulfatos remanentes de la disolución precursora de Fe.

Con la finalidad de conocer la contribución de las diferentes especies en el catalizador, el consumo de hidrógeno fue calculado a partir de las áreas bajo las curvas de la figura 4.1.3 y figura 4.1.4. En el cálculo, las especies fueron designadas según su temperatura máxima de reducción en la figura 4.1.3 y la figura 4.1.4. En la tabla 4.1.3 se muestran los intervalos de temperatura considerados para el cálculo de las áreas. Este procedimiento está limitado por el traslape de las etapas de reducción, sin embargo, es posible observar tendencias que faciliten el análisis. En el apéndice 4 se detalla el procedimiento de cálculo y las consideraciones que hicieron para determinar el consumo de H_2 . La tabla 4.1.4 muestra el consumo de H_2 para los catalizadores bimetálicos. La discusión se realiza en términos de las relaciones molares WO_6/WO_4 y Fe_2O_3/Fe_3O_4 .

Tabla 4.1.3. Intervalos de reducción considerados para el cálculo de áreas.

Especies	Catalizadores impregnados simultáneamente	Catalizadores impregnados sucesivamente
	Se reduce entre	Se reduce entre
Fe_2O_3	$200-300^\circ\text{C}$	$250-320^\circ\text{C}$
Fe_3O_4	$300-500^\circ\text{C}$	$320-500^\circ\text{C}$
WO_6	$600-750^\circ\text{C}$	$600-750^\circ\text{C}$
WO_4	$750-900^\circ\text{C}$	$750-900^\circ\text{C}$

Al comparar los catalizadores preparados por impregnación simultánea con los de impregnación sucesiva, se observa que el método sucesivo favorece un incremento (aproximadamente 50%) en la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Lo anterior sugiere que en W10/Fe y W20/Fe hay una mayor presencia de Fe en un estado de oxidación más alto (Fe^{3+}). Esto puede ser consecuencia de una segunda etapa de calcinación durante la preparación. El estudio de los catalizadores monometálicos sugirió que la especiación de Fe en el catalizador se ve influenciada por la temperatura de calcinación. En este sentido, que el incremento de Fe_2O_3 (Fe^{3+}) haya sido causado por una segunda calcinación parece razonable.

Tabla 4.1.4 Consumo de hidrógeno durante la reducción de las especies superficiales

	Consumo de H_2 por especie (mmol/g cat)				Consumo total (mmol/g cat)	Relación WO_6/WO_4	Relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$
	Fe_2O_3	Fe_3O_4	WO_6	WO_4			
W10/Fe	1.09	1.79	0.47	1.07	4.42	0.44	0.61
W20/Fe	0.82	1.36	0.92	1.64	5.37*	0.56	0.60
W10Fe	0.70	2.51	0.39	1.07	4.67	0.36	0.28
W20Fe	0.63	2.50	0.78	1.71	5.62	0.46	0.25

*La contribución del pequeño pico (a $T_{\text{max}} = 558^\circ\text{C}$) es incluida

En la **tabla 4.1.4** también se presenta la relación WO_6/WO_4 ; se pueden hacer dos observaciones: (1) cuando la carga de W se incrementa, la relación WO_6/WO_4 se favorece y (2) cuando el método de impregnación sucesivo es utilizado, también se observa un incremento de las especies octaédricas de W. Lo anterior confirma que las especies de WO_6 se forman preferencialmente cuando el contenido de W es alto y cuando el Fe ha sido previamente impregnado sobre el soporte. Los resultados de XPS ([apéndice 6](#)) mostraron una mayor presencia de W^{6+} en W20/Fe y W10/Fe en comparación con W20Fe y W10Fe. Una mayor cantidad de W^{6+} podría ser asociada a una mayor cantidad de especies de WO_6 .

Adicionalmente a la reducción de especies de W y Fe, se ha mencionado que los sulfatos remanentes de la disolución precursora son reducidos. La reducción de los sulfatos está traslapada con la reducción de Fe. Por ello, en la **tabla 4.1.4** se observa un alto consumo de hidrógeno. En un catalizador con 2% de hierro, se consumirían aproximadamente 0.5 mmol H_2 por cada gramo de catalizador para reducir totalmente al Fe. Como se puede ver, el valor estequiométrico es muy inferior al que se observa en la reducción de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Por lo tanto, el alto consumo de H_2 puede explicarse al considerar que los sulfatos también son reducidos.

Se sabe que la temperatura máxima de reducción de las especies soportadas es una medida de la interacción entre el soporte y los óxidos metálicos ([Álvarez y col. 2020](#)). Por ello, es importante comparar estos valores para los catalizadores preparados. Como se mencionó anteriormente, un aumento en la carga de

tungsteno incrementa la relación WO_6/WO_4 . Las especies octaédricas se reducen a menor temperatura debido a una menor interacción con el soporte. El hombro en W20Fe, asociado a la reducción de WO_6 , se desplaza $30^\circ C$ hacia temperaturas menores respecto a W10Fe. Por otro lado, la reducción a $883^\circ C$ de WO_4 se desplaza $31^\circ C$ hacia temperaturas menores en W20Fe respecto a W10Fe. El hecho de que las especies de WO_4 se reduzcan a menor temperatura se puede explicar con un incremento en su grado de polimerización, las cuales tienen menor interacción con el soporte. Usualmente, las especies de WO_4 se pueden encontrar aisladas o como dímeros (López y col. 2019). En el caso de W20/Fe, también se observa un desplazamiento de $46^\circ C$ en la reducción de las especies tetraédricas respecto a W10/Fe. Con esto se concluye que el incremento en la carga de W genera especies con menor interacción con el soporte. Además, se puede ver que un aumento en la concentración de W genera especies de Fe con alta interacción con el soporte. La temperatura máxima de reducción de Fe_2O_3 en W10/Fe es $296^\circ C$ mientras que en W20/Fe es $312^\circ C$. Esta diferencia de $16^\circ C$ comprueba lo anterior. Más notoria es la formación de especies de Fe con alta interacción cuando se comparan los catalizadores sucesivos con los simultáneos. La reducción de Fe_2O_3 en W20Fe ocurre a $285^\circ C$ mientras que en W20/Fe ocurre a $312^\circ C$. La diferencia de $27^\circ C$ permite concluir que la impregnación sucesiva favorece la formación de especies de Fe de alta interacción con el soporte.

En la figura 4.1.5 se muestran las señales UV que se obtuvieron durante los experimentos de TPR de los catalizadores preparados. La formación de H_2S , debida a la reducción de sulfatos, se confirma con los espectros UV (Mangnus y col. 1994). Se puede ver que existe una correspondencia entre las temperaturas donde ocurre el máximo consumo de H_2 (figura 4.1.3 y 4.1.4) y la máxima producción de H_2S .

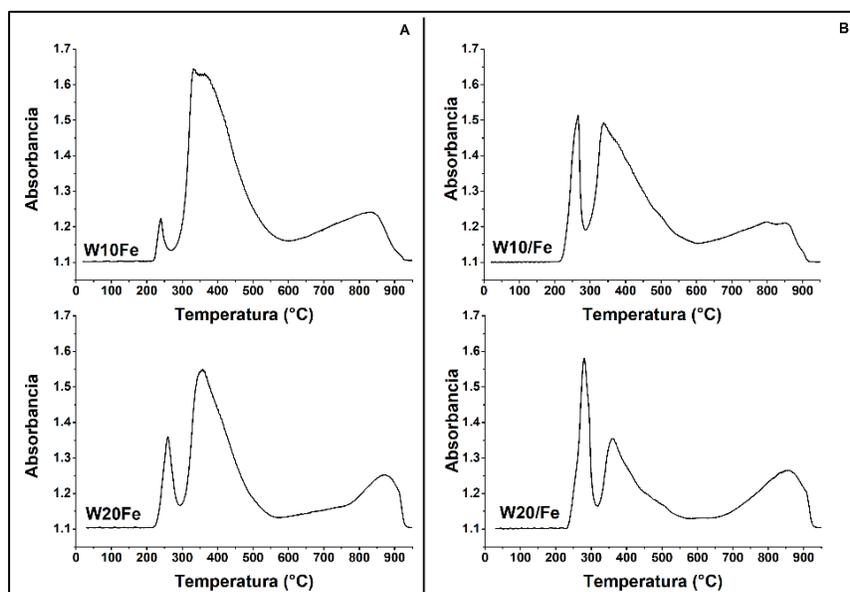


Figura 4.1.5 Termogramas UV-vis de los catalizadores impregnados: (A) simultáneamente (B) sucesivamente

La [figura 4.1.6](#) muestra los termogramas de los catalizadores impregnados de manera simultánea reducidos hasta 630°C y la [figura 4.1.7](#) de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva. Como los catalizadores reducidos hasta 630°C presentan la misma forma de las [figura 4.1.3](#) y [4.1.4](#) se dice que el análisis realizado anteriormente también aplica para estos catalizadores.

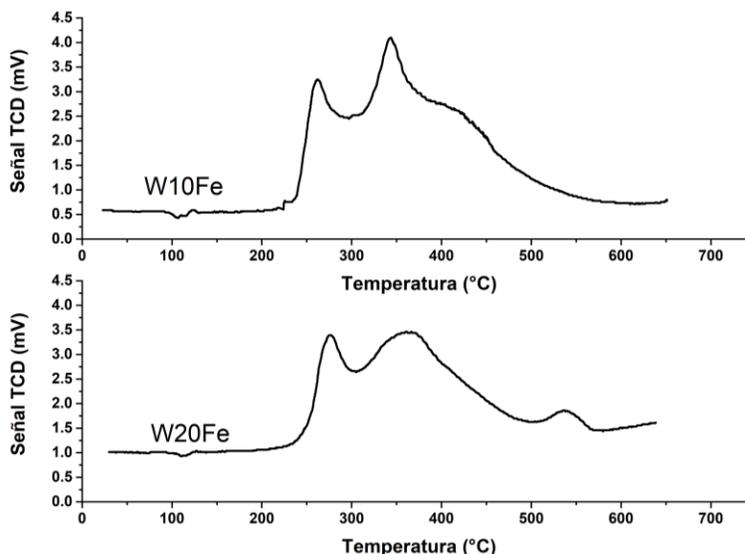


Figura 4.1.6 Perfil TPR de los catalizadores preparados por impregnación simultánea reducidos a 630°C

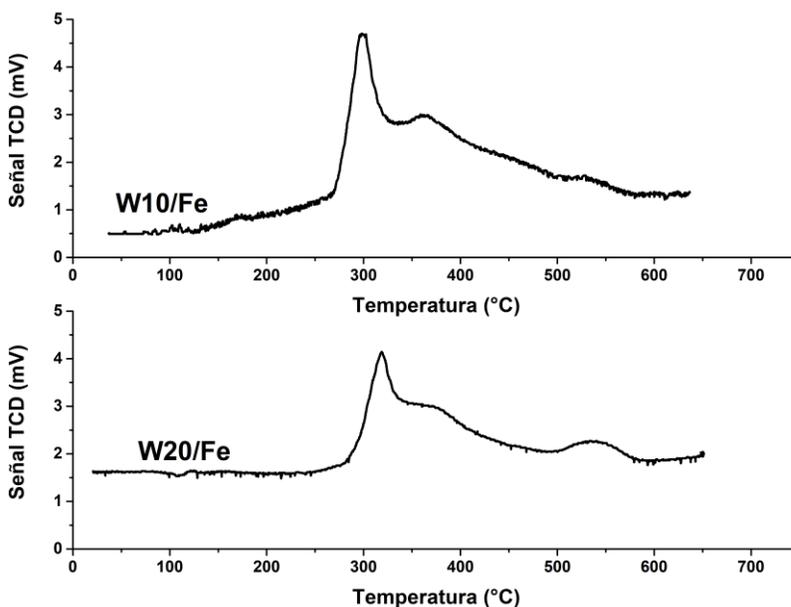


Figura 4.1.7 Perfil TPR de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva reducidos a 630°C

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

La caracterización de los catalizadores mediante esta técnica proporciona una idea de la distribución de las especies impregnadas sobre la superficie del material analizado. También, permite estimar la composición elemental aproximada. La discusión de los resultados obtenidos por SEM-EDS estará en función de las variables experimentales manipuladas. Se busca evaluar el efecto del método de impregnación, la reducción de las especies soportadas y la carga de W sobre la distribución de las especies superficiales. Para ello, se presentarán micrografías generadas a partir de los electrones retrodispersados de las muestras y sus mapeos elementales. A partir de las micrografías será posible distinguir regiones con diferente composición. Debido a que los elementos con mayor número atómico producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, las regiones más brillantes en las imágenes son consecuencia de estos elementos. Por otro lado, los mapeos elementales servirán para identificar a los elementos presentes en las regiones con diferente composición.

La **tabla 4.2.1** muestra el contenido elemental de los catalizadores analizados; determinado mediante el análisis semicuantitativo de 25 puntos de las muestras.

Tabla 4.2.1 Composición elemental promedio de los catalizadores preparados.

Catalizador	Tratamiento	Contenido elemental promedio (%)			
		Al	S	Fe	W
W10Fe	Calcinación	39.0	2.5	3.9	10.1
W20Fe		35.1	2.3	2.4	19.0
W10/Fe		37.0	2.2	3.0	15.6
W20/Fe		36.0	2.0	2.5	21.6
W10Fe	Reducción 630°C	42.3	1.0	3.5	12.8
W20Fe		37.9	0.76	2.9	20.3
W10/Fe		42.6	0.78	2.3	13.3
W20/Fe		36.2	0.54	2.7	24.3
W20Fe	Reducción	36.8	0	1.96	22.0
W20/Fe	900°C	34.5	0	3.14	26.3

Considerando que el contenido teórico de Fe es 2% en masa y de W son de 10 y 20% (según lo indique su nomenclatura), se puede ver que la composición difiere en la mayoría de los casos en más del 10%. Sin embargo, esto no impide observar tendencias y evaluar el efecto de las variables manipuladas en el desarrollo de los catalizadores para ODS.

Lo primero que se debe notar es que hay azufre presente en los catalizadores calcinados, con un porcentaje muy similar al del Fe. Estas especies son remanentes de la disolución precursora (sulfato ferroso amoniacal) con la cual se impregnó a la bohemia. Cuando las muestras se someten al tratamiento térmico a 630 y 900°C

ocurre una disminución en la cantidad de este elemento. En las muestras tratadas a 900°C la remoción de azufre fue total y se puede sugerir que es eliminado en forma de H₂S. Previamente, la caracterización por TPR anticipó la presencia de especies de azufre en las muestras, así como su eliminación al reaccionar con H₂. Se puede ver que existe congruencia entre los resultados obtenidos por SEM-EDS y TPR.

Para comenzar la discusión, se analizarán las micrografías de los catalizadores calcinados, así como el mapeo elemental de cada uno de ellos. La [figura 4.2.1](#) muestra la micrografía de W10Fe obtenida con electrones retrodispersados. En la parte superior de la imagen, se observan cuatro partículas grandes; su forma es casi esférica. Estas grandes partículas pueden ser producto del apelmazamiento de la muestra. Alrededor de las grandes partículas se encuentran apelmazamientos de menor tamaño. En la imagen no se observan regiones más brillantes que indiquen una composición irregular, por lo tanto, se puede sugerir que hay una buena distribución de las especies de Fe y W en el catalizador.

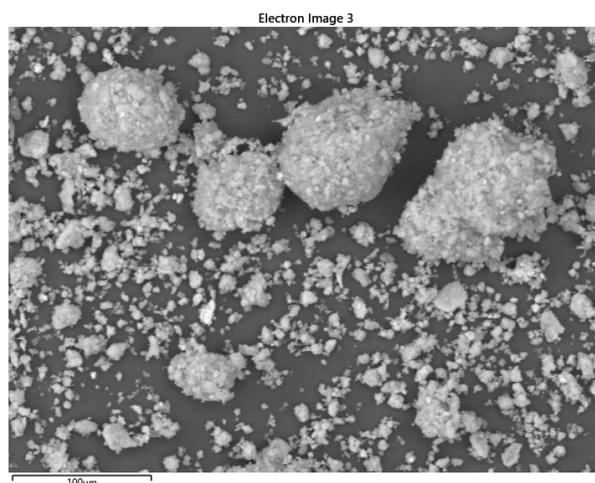


Figura 4.2.1 Micrografía de W10Fe

La [figura 4.2.2](#) muestra el análisis elemental de W10Fe generado con los rayos X emitidos por la muestra. Se observa que el aluminio y el oxígeno están presentes en toda la muestra y son claramente distinguibles en la imagen. Por otro lado, es posible observar que el azufre está presente en todas las partículas analizadas. En el caso de Fe se distinguen algunas aglomeraciones pequeñas (indicadas con flechas) mientras que en el caso de W se observa una buena distribución sobre el material analizado. Debido a la buena distribución de W, no se aprecian diferencias significativas entre la distribución del Fe y W en la superficie de las partículas, de lo contrario, se observarían grandes aglomeraciones de tungsteno en la superficie del catalizador.

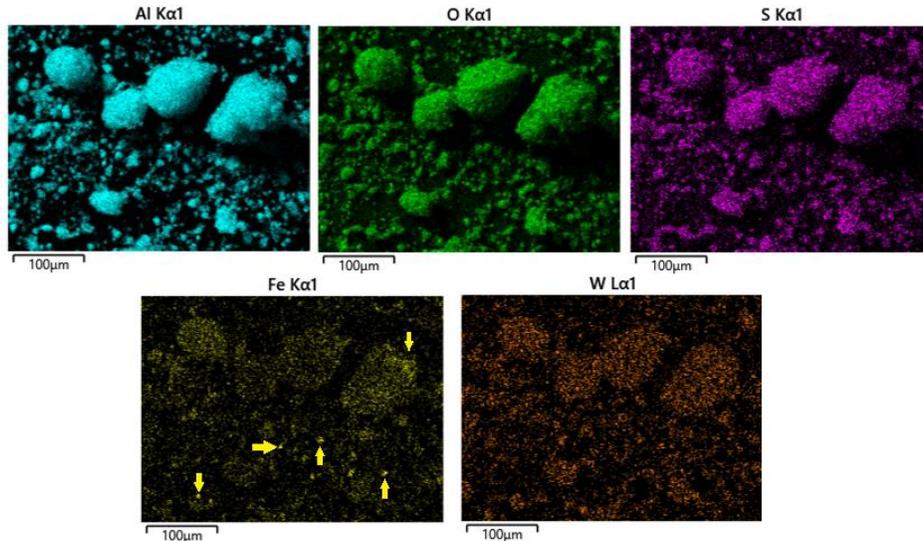


Figura 4.2.2 Mapeo elemental de W10Fe

La **figura 4.2.3** muestra la micrografía de W10/Fe. Se observa que el catalizador se encuentra apelmazado formando grandes partículas; su forma se asemeja a la de esferas. El uso de electrones retrodispersados, para generar la micrografía, permite observar regiones con composición diferente. Las regiones con composición irregular resaltan como puntos más brillantes en la imagen, además, se han señalado con flechas. Dado que el elemento de mayor número atómico en la muestra es el W, las regiones más brillantes podrían estar asociadas a aglomerados microscópicos de este elemento.

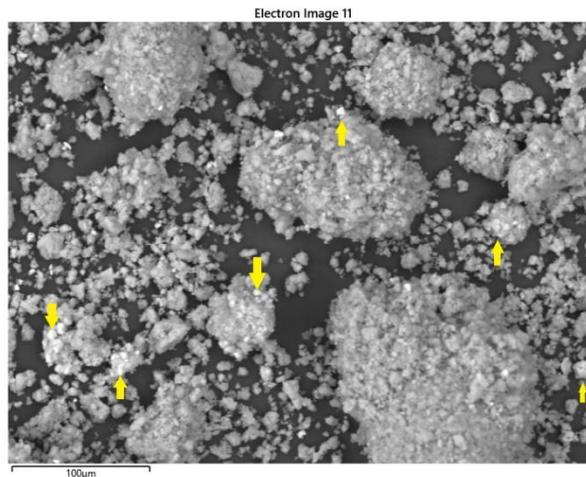


Figura 4.2.3 Micrografía de W10/Fe

La **figura 4.2.4** muestra el análisis elemental de W10/Fe. Nuevamente el aluminio, el oxígeno y el azufre están presentes en todas las partículas de la muestra, su distribución en la superficie es bastante homogénea. Por otro lado, se pone de manifiesto que los puntos blancos observados en la micrografía (**figura 4.2.3**) son asociados a especies de W. Existe una correspondencia entre los puntos más

brillantes en la micrografía y las regiones de alta concentración de W mostradas en el mapeo (indicadas con flechas). Considerando el caso del Fe, se observan regiones con altas concentraciones de este elemento.

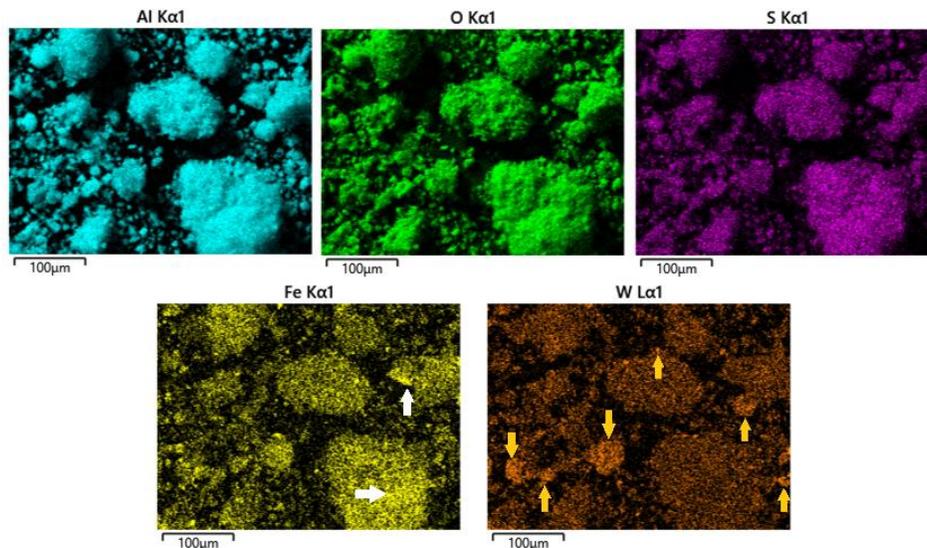


Figura 4.2.4 Mapeo elemental de W10/Fe

Al comparar los mapeos elementales de W10Fe y W10/Fe se puede sugerir que el método de impregnación simultánea evita la agregación de las especies de Fe y W en el material.

La [figura 4.2.5](#) muestra la micrografía de W20Fe. Se observa que el material se encuentra apelmazado, en la mayoría de los casos, como partículas similares a una esfera. El análisis con electrones retrodispersados permite distinguir ciertas diferencias en la composición de la muestra. Pequeños puntos brillantes en la imagen denotan las diferencias de composición (señalados con flechas). Se puede especular que los puntos más brillantes podrían ser ocasionados por agregados microscópicos de W.

El mapeo elemental de W20Fe es presentado en la [figura 4.2.6](#). Se aprecia que el aluminio, oxígeno y azufre se encuentran presentes en todas las regiones de la muestra; su distribución es homogénea en todas las partículas analizadas. Considerando el caso de W, se puede observar una correspondencia entre las regiones más brillantes en la micrografía con las regiones de mayor concentración de W en el mapeo elemental (indicadas con flechas). Con ayuda del mapeo elemental, generado a partir de los rayos X emitidos por la muestra, se confirma que los puntos más brillantes en la [figura 4.2.5](#) son causados por pequeñas regiones donde el W se encuentra ligeramente agregado.

Por otro lado, cuando se analiza el mapeo elemental del Fe se puede sugerir que su distribución en el material es adecuada. Si bien existen pequeños puntos donde el Fe tiene mayor concentración en comparación con el resto de la muestra, la distribución del Fe tiende a ser homogénea.

Al comparar el mapeo elemental de W20Fe (figura 4.2.6) con el de W10Fe (figura 4.2.2) se observa que el incremento de la carga de W hace que las especies de Fe y W tiendan a agregarse en mayor medida.

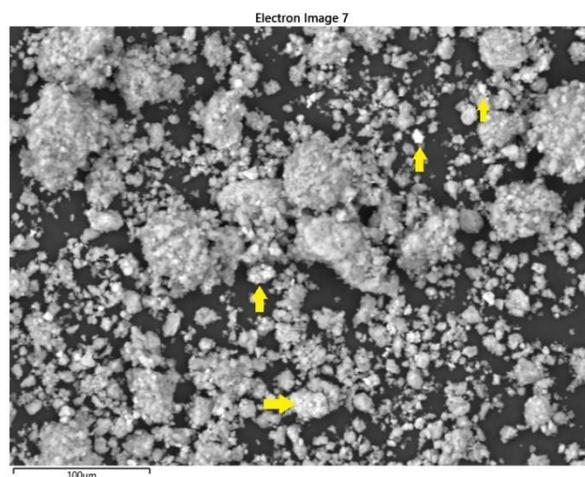


Figura 4.2.5 Micrografía de W20Fe

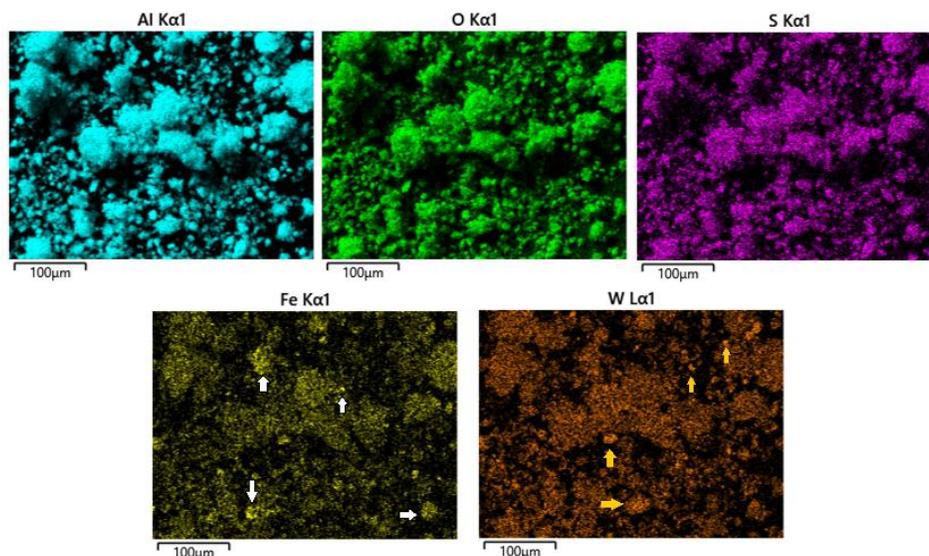


Figura 4.2.6 Mapeo elemental de W20Fe

La figura 4.2.7 muestra la micrografía de W20/Fe. En ella se puede observar la presencia de una partícula de gran tamaño; generada por el apelmazamiento de partículas más pequeñas de catalizador. Sobre la partícula de gran tamaño se distingue una región donde la composición difiere significativamente del resto del

material (indicada con una flecha). Si se compara la micrografía de W20/Fe (figura 4.2.7) con la micrografía de W10/Fe (figura 4.2.3), se puede notar que la composición en W10/Fe tiende a ser homogénea. Como la aparición de esta región coincide con el incremento en la carga de W, se puede sugerir que esta región es consecuencia de la agregación de especies de W. La formación de agregados podría desencadenar la cristalización de W como WO_3 (Vermaire y col. 1989). Para verificar que la región de composición diferente es atribuida a especies de W, se realizó el análisis elemental a partir de los rayos X emitidos por la muestra.

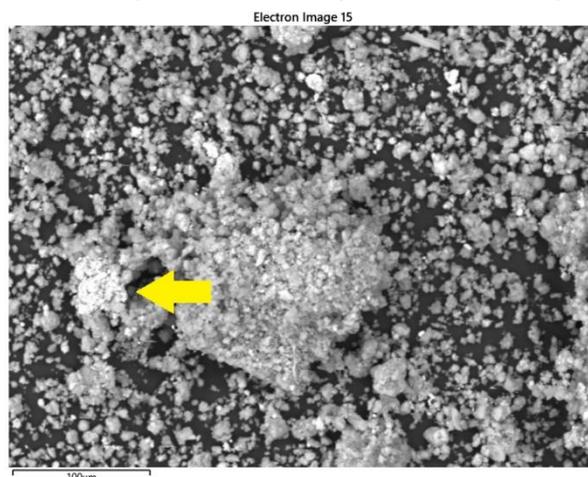


Figura 4.2.7 Micrografía del catalizador W20/Fe

La figura 4.2.8 muestra el análisis elemental de W20/Fe. Como se mencionó anteriormente, hay una región en el catalizador que exhibe claramente una composición diferente. Con base en el mapeo elemental se puede confirmar que esta región es atribuida a la aglomeración de W. Por otro lado, las especies de Fe se encuentran distribuidas adecuadamente sobre la muestra analizada. Considerando que la disolución de Fe se impregnó primero; se pudo evitar la competencia con las especies de W para ocupar los sitios disponibles en la bohemita. A lo anterior se le atribuye la buena distribución del Fe. Por otro lado, el aluminio, el oxígeno y el azufre se encuentran distribuidos de manera homogénea sobre la superficie de la muestra.

Una comparación de las micrografías y los mapeos elementales de W20Fe con los de W10/Fe, sugiere que el método de impregnación simultánea favorece una distribución homogénea de elementos sobre la muestra. Esta observación coincide con la que se hizo de los catalizadores de baja carga de W.

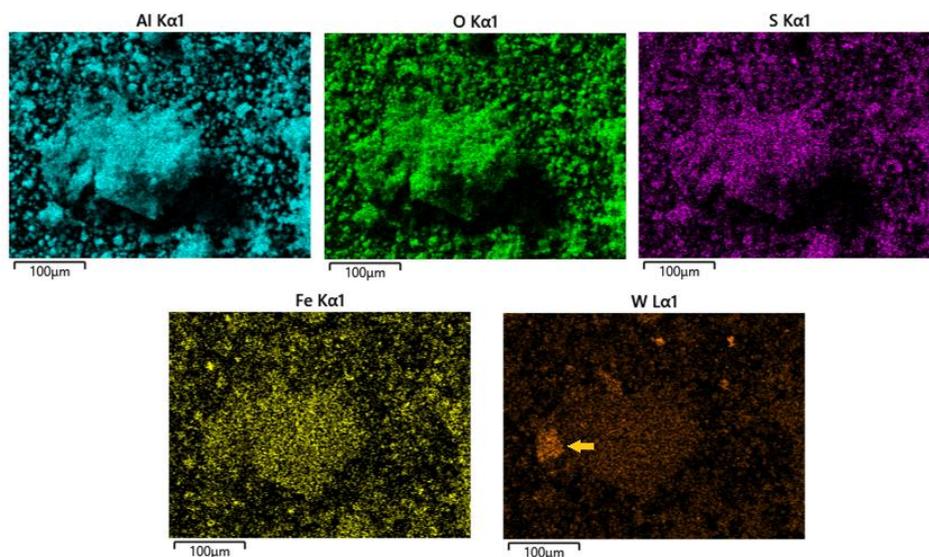


Figura 4.2.8 Mapeo elemental de W20/Fe

La [figura 4.2.9](#) muestra la micrografía de W10Fe-630. Las partículas analizadas exhiben diferentes formas y tamaños. En la parte inferior derecha de la imagen se distinguen dos grandes partículas (formadas por el apelmazamiento de la muestra). La forma de estas partículas es casi esférica, por otro lado, en las partículas más pequeñas su forma es bastante irregular. Con base en la micrografía de W10Fe-630, no es posible distinguir regiones con composición diferente.

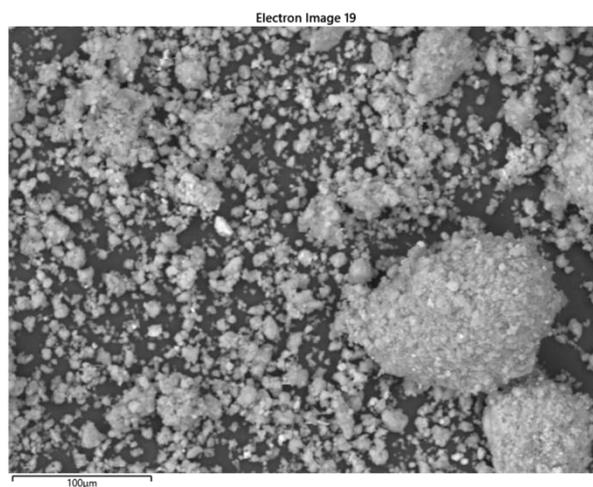


Figura 4.2.9 Micrografía W10Fe-630

La [figura 4.2.10](#) presenta el análisis elemental realizado sobre W10Fe-630. Se puede notar la presencia de Al y O en toda la muestra. Por otro lado, aunque el azufre sigue estando en el catalizador, parece haber disminuido en comparación con W10Fe calcinado ([figura 4.2.2](#)). Con base en los resultados de TPR, se le atribuye al tratamiento térmico con hidrógeno la disminución de S en el material. En el caso del Fe, se pueden ver regiones con alta concentración de este elemento

(señaladas con flechas). Considerando que la impregnación se hizo simultáneamente, la aglomeración de Fe se explica con una competencia con W por la ocupación de los sitios en el soporte. Como las especies de W tienden a interactuar fuertemente con el soporte, durante el tratamiento térmico, la formación de agregados se dificulta. Por otro lado, las especies de Fe tienden a formar agregados durante el proceso de reducción hasta 630°C. Las temperaturas máximas de reducción, mostradas en la sección de TPR, confirman que las especies de W tienen mayor interacción con el soporte en comparación con las de Fe. En el caso de W, aunque hay pequeños agregados (señalados con flechas), se observa una buena distribución sobre la superficie del catalizador.

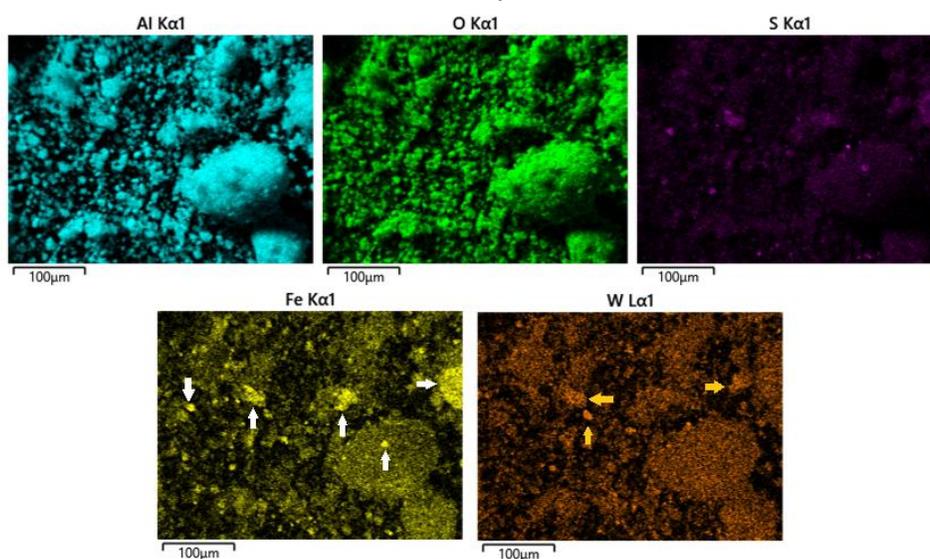


Figura 4.2.10 Mapeo elemental de W10Fe-630

La [figura 4.2.11](#) muestra la micrografía de W10/Fe-630. En la imagen es posible observar pequeños apelmazamientos de la muestra; su forma es similar a pequeñas esferas. Salvo las regiones señaladas con flechas, es difícil determinar regiones con diferente composición en la micrografía. Como los elementos con mayor número atómico generan una mayor cantidad de electrones retrodispersados, los puntos señalados con flechas podrían ser atribuidos a agregados de W. Para verificar esta especulación y conocer la distribución elemental en W10/Fe-630, su mapeo obtenido con el detector de rayos X se presenta en la [figura 4.2.12](#).

En el análisis elemental de W10/Fe-630 se observa la presencia de Al y O en toda la superficie analizada. Por otro lado, el azufre permanece en el catalizador aún después del tratamiento con hidrógeno hasta 630°C. Al comparar el mapeo elemental de W10/Fe-630 con el de W10/Fe ([figura 4.2.4](#)) la disminución de azufre con la reducción es evidente. Considerando el caso de W, se observa que los puntos blancos en la micrografía coinciden con las regiones con una mayor cantidad de W en el mapeo elemental. Sin embargo, se puede ver una distribución homogénea de W sobre la muestra. De igual forma, el Fe presenta una buena distribución sobre la

superficie analizada. Como se demostró con los resultados de TPR, la previa impregnación de la pseudoboehemita con Fe favoreció una fuerte interacción Fe-soporte. Por ello, se sugiere que la fuerte interacción entre el Fe y el soporte evita la formación de agregados de Fe durante el tratamiento térmico.

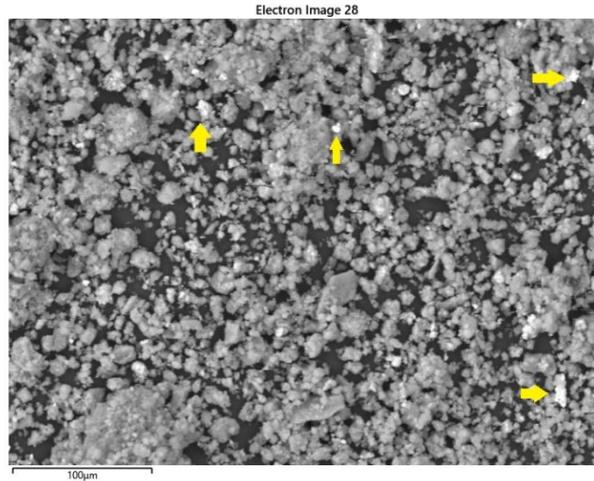


Figura 4.2.11 Micrografía de W10/Fe-630

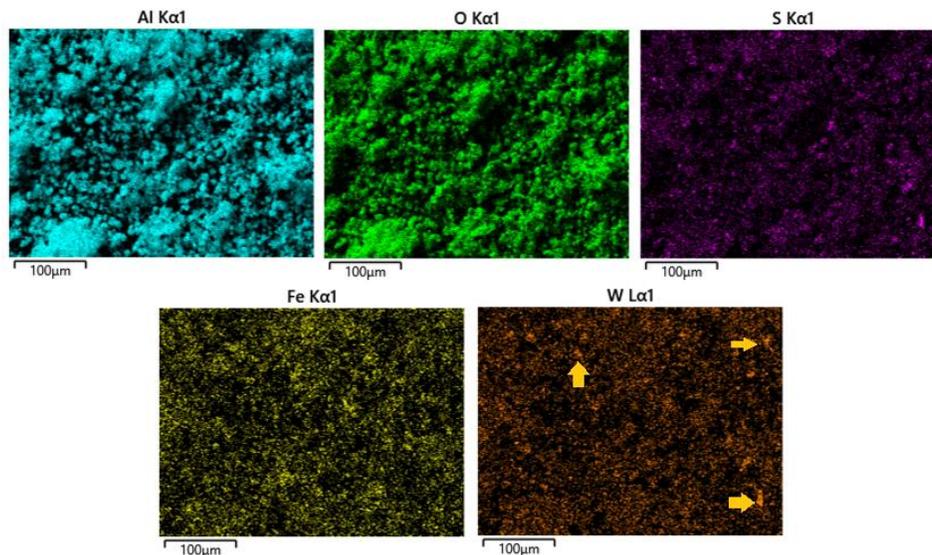


Figura 4.2.12 Mapeo elemental de W10/Fe-630

La micrografía de W20Fe-630 es presentada en la [figura 4.2.13](#). En la micrografía se distinguen partículas con diferentes formas y tamaños; formadas por el apelmazamiento de la muestra. Los grandes apelmazamientos tienden a ser esféricos mientras que los pequeños presentan formas alargadas o con muchas irregularidades. A diferencia de W10Fe-630 ([figura 4.2.9](#)), la micrografía de W20Fe-630 permite distinguir regiones con diferente composición (señaladas con flechas). La aparición de estas regiones está directamente relacionada con el incremento en

la carga de W, por ello, las zonas más brillantes en la micrografía podrían estar relacionadas con agregados de W.

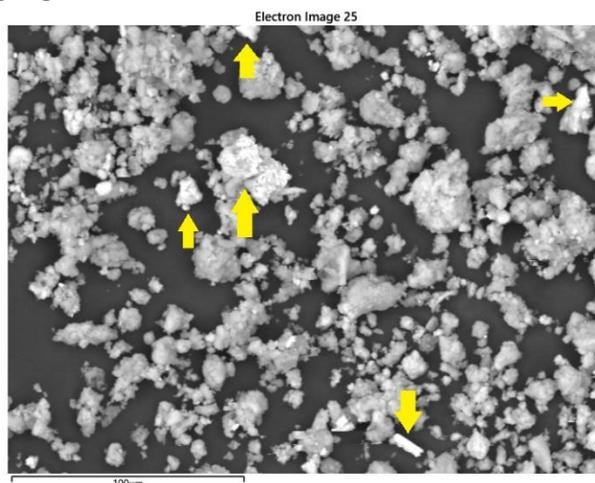


Figura 4.2.13 Micrografía de W20Fe-630

La figura 4.2.14 muestra el análisis elemental realizado sobre W20Fe-630. La presencia de O y Al en toda la muestra es evidente. Por otro lado, el azufre es aún apreciable en gran parte de la muestra. Además, se puede ver que las regiones con una mayor cantidad de W coinciden con las señaladas con flechas en la micrografía del catalizador. Los agregados de W son consecuencia del incremento en la carga de W.

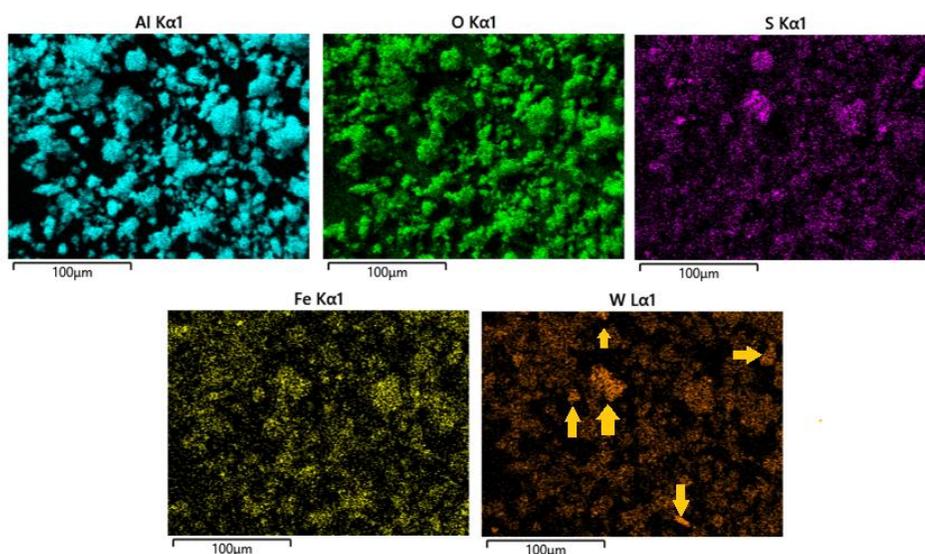


Figura 4.2.14 Mapeo elemental de W20Fe-630

La figura 4.2.15 presenta la micrografía de W20/Fe-630. En ella se aprecian grandes partículas formadas por el apelmazamiento de la muestra. Al apelmazarse, la muestra tiende a formar partículas esféricas de diferente tamaño. En la parte inferior derecha de la imagen, destaca por su tonalidad más brillante una partícula grande

(señalada con una flecha). En esta partícula, la composición difiere significativamente del resto de la muestra. Las regiones blancas en la imagen, como se ha mencionado anteriormente, podrían ser asociadas a agregados W.

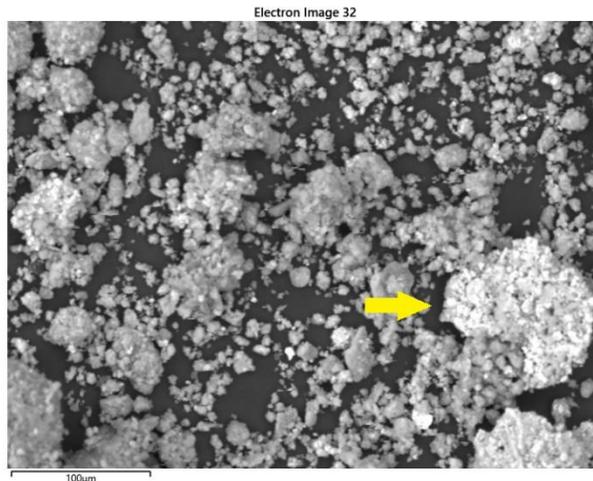


Figura 4.2.15 Micrografía de W20/Fe-630

El mapeo elemental presentado en la [figura 4.2.16](#) confirma que la partícula de la micrografía, cuya composición es diferente, presenta agregados de W en la superficie (marcados con flechas). Por otro lado, se observa una distribución homogénea de Fe en la superficie del material; agregados de Fe no son distinguidos.

Algo interesante que se puede apreciar en la [figura 4.2.16](#) es la alta presencia de azufre en W20/Fe-630. Esto podría explicarse al considerar que como el FeSO_4 se adicionó en primer lugar, la interacción de S con el soporte se incrementó. De esta forma, la eliminación durante la reducción es más complicada.

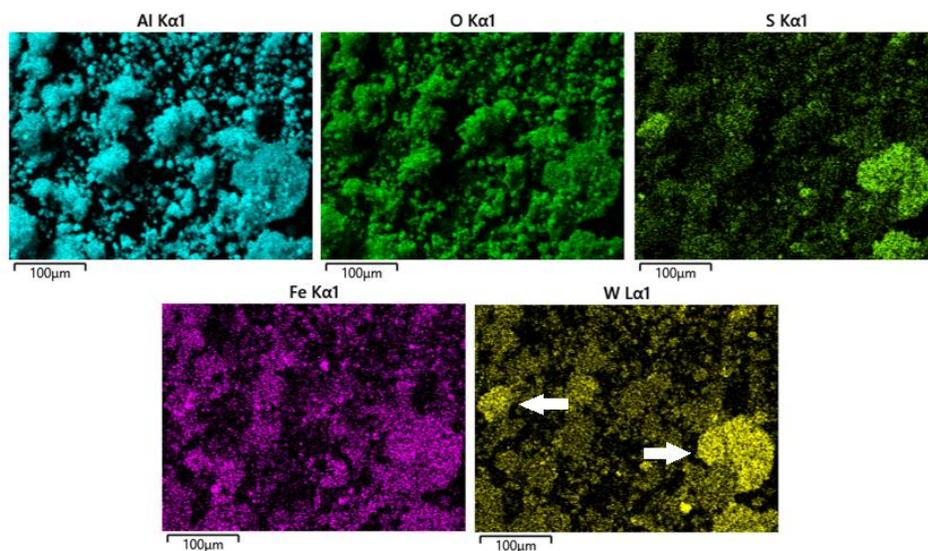


Figura 4.2.16 Mapeo elemental de W20/Fe-630

La [figura 4.2.17](#) muestra la micrografía de W20Fe-900. Se observan partículas casi esféricas formadas por el apelmazamiento de la muestra. El análisis con electrones retrodispersados permite observar una región de la muestra con composición diferente (señalada con una flecha). Al tratarse de un catalizador con un alto contenido de W, la región señalada podría ser atribuida a agregados de W.

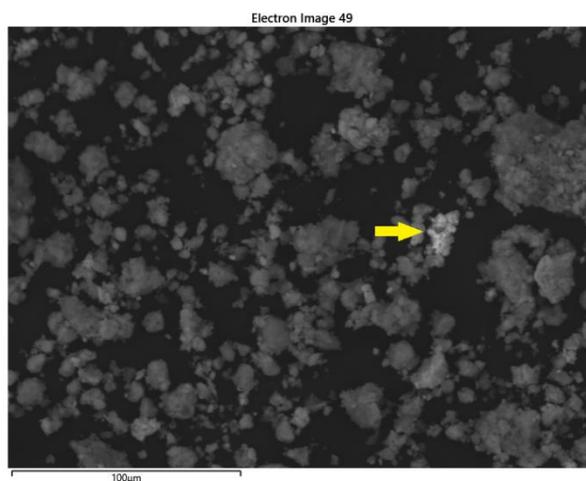


Figura 4.2.17 Micrografía de W20Fe-900

En la [figura 4.2.18](#) se muestran los mapeos elementales de W20Fe-900. Se observa una correspondencia entre las regiones de alta concentración de W con la región más brillante en la micrografía ([figura 4.2.17](#)). La imagen correspondiente a W muestra que una gran cantidad de este elemento está en la superficie y agregados de W son distinguidos en algunas regiones (señalados con flechas). Por otro lado, aunque existen pequeños agregados de Fe, se puede decir que su distribución en la superficie del material es homogénea. El mapeo elemental de este catalizador no

indica la presencia de azufre. Lo anterior confirma que la reacción con hidrógeno elimina al S del catalizador.

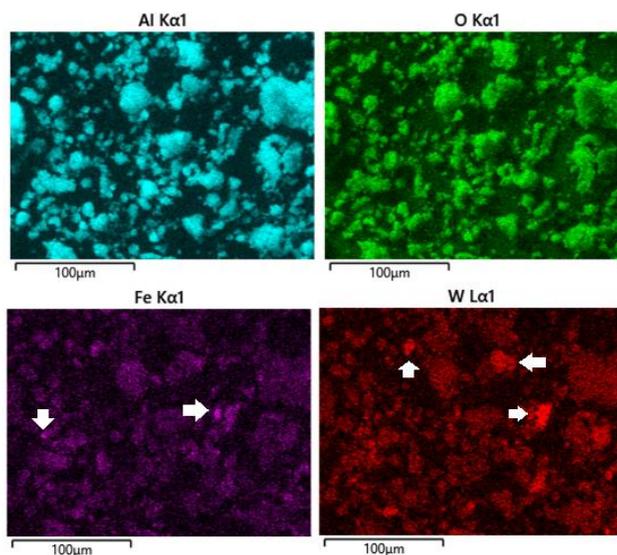


Figura 4.2.18 Mapeo elemental de W20Fe-900

La [figura 4.2.19](#) muestra la micrografía, generada con electrones retrodispersados, de W20/Fe-900. Se observan partículas de diferente tamaño; formadas por el apelmazamiento del catalizador. En la mayoría de los casos, los apelmazamientos generan partículas con forma casi esférica. Algunas partículas, sobre todo las pequeñas, exhiben una tonalidad más brillante en la imagen (señaladas con flechas). Una tonalidad más brillante es un indicio de que la composición es diferente en esas regiones de la muestra.

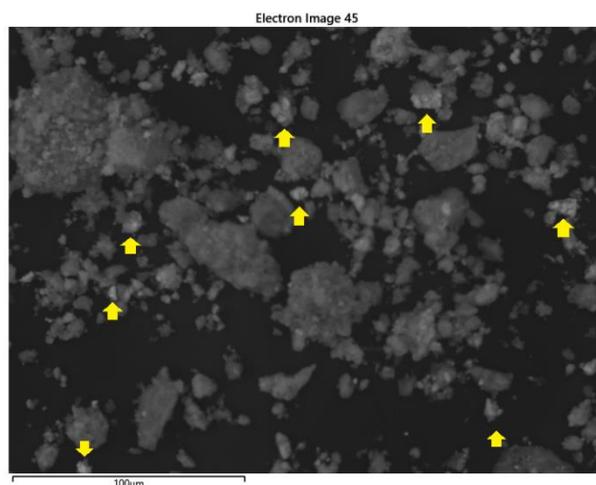


Figura 4.2.19 Micrografía de W20/Fe-900

La [figura 4.2.20](#) muestra el mapeo elemental de W20/Fe-900. Al comparar la micrografía de W20/Fe-900 con su mapeo elemental, se puede ver que las regiones con composición diferente en la muestra corresponden a una alta concentración de

W. Sin embargo, la aglomeración de W no es apreciable como lo era en W20/Fe-630 (figura 4.2.16). Lo anterior sugiere que la reducción a alta temperatura ha generado una disminución en el tamaño de los agregados y favorece la distribución de W sobre la muestra. En el caso del Fe, pese a presentar unos pequeños agregados, se observa una buena distribución elemental sobre la muestra. En W20/Fe-900 no se detectó la presencia de S y se sugiere que fue eliminado en forma de H_2S .

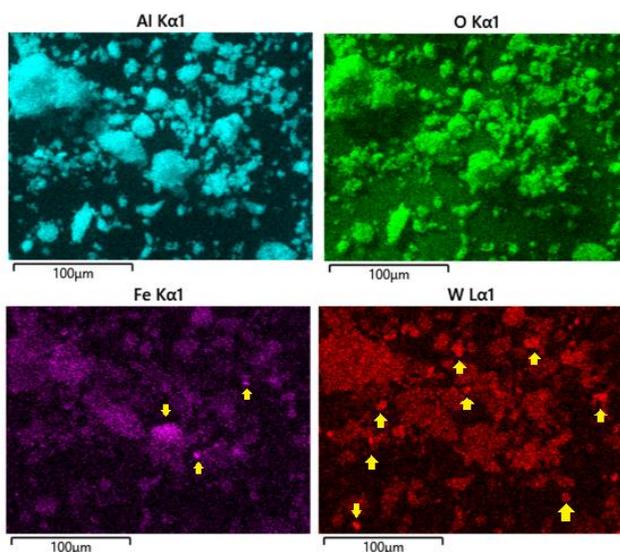


Figura 4.2.20 Mapeo elemental de W20/Fe-900

4.3 Análisis de propiedades texturales

El análisis de las propiedades texturales se realizó en función del tipo de impregnación y la reducción parcial de las especies soportadas. A continuación, la figura 4.3.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de W20Fe en su versión calcinada y reducida a 900°C. Por otro lado, las isotermas de adsorción-desorción para W20/Fe en su versión calcinada y reducida hasta 900°C se muestran en la figura 4.3.2.

Las isotermas presentadas en la figuras 4.3.1 y figura 4.3.2 son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC (ver apéndice 5). Las isotermas de tipo IV son características de materiales mesoporosos. Las isotermas de adsorción-desorción mostradas en ambas figuras presentan un ciclo de histéresis tipo H3. La histéresis H3 está asociada con agregados de partículas en forma de placas. Los poros que se producen con este arreglo de partículas tienden a ser ranuras (Martínez, 2019).

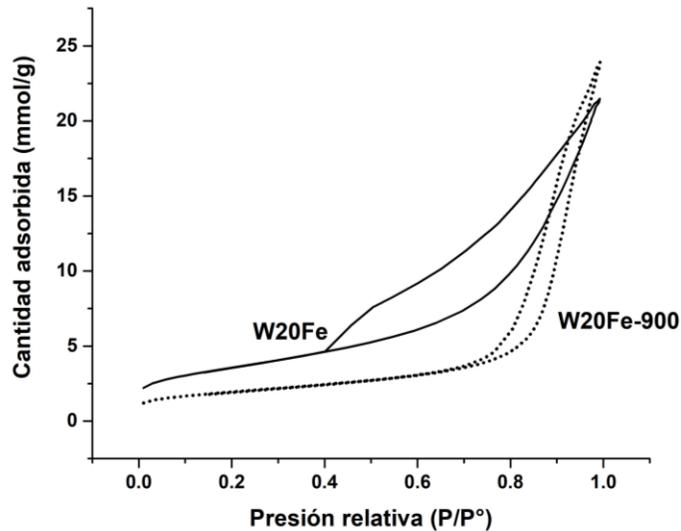


Figura 4.3.1 *Isotermas de adsorción-desorción de W20Fe*

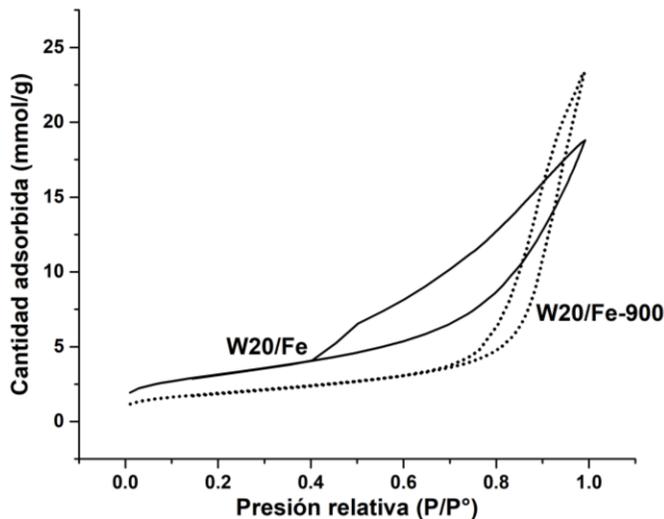


Figura 4.3.2 *Isotermas de adsorción-desorción de W20/Fe*

Se puede notar que las isotermas de la [figura 4.3.1](#) y la [figura 4.3.2](#) son prácticamente idénticas. Con esta información se puede señalar que el método de impregnación no modifica las propiedades texturales de manera significativa. Por otro lado, la diferencia entre los catalizadores calcinados y reducidos es contrastante. En el caso de los catalizadores reducidos, se requiere una menor cantidad de nitrógeno para formar la monocapa. Una disminución en el área superficial es la causa de lo anterior. Las modificaciones del área pueden ser atribuidas al tratamiento térmico durante la reducción a 900°C ([Di Prinzio y col. 2008](#)).

La [figura 4.3.3](#) muestra la distribución de tamaño de poro de W20Fe y W20/Fe. Por otro lado, la [figura 4.3.4](#) presenta la distribución de tamaño de poro de W20Fe-900 y W20/Fe-900. Como se mencionó anteriormente, se puede ver que los materiales catalíticos están compuestos principalmente por mesoporos (2 – 50 nm). El efecto del método de impregnación es mostrado en la [figura 4.3.3](#). Se puede notar que la impregnación sucesiva genera una ligera disminución del volumen de los poros. La información anterior sugiere que los poros en W20/Fe sufrieron de taponamiento ([Gutiérrez, A. 2000](#)).

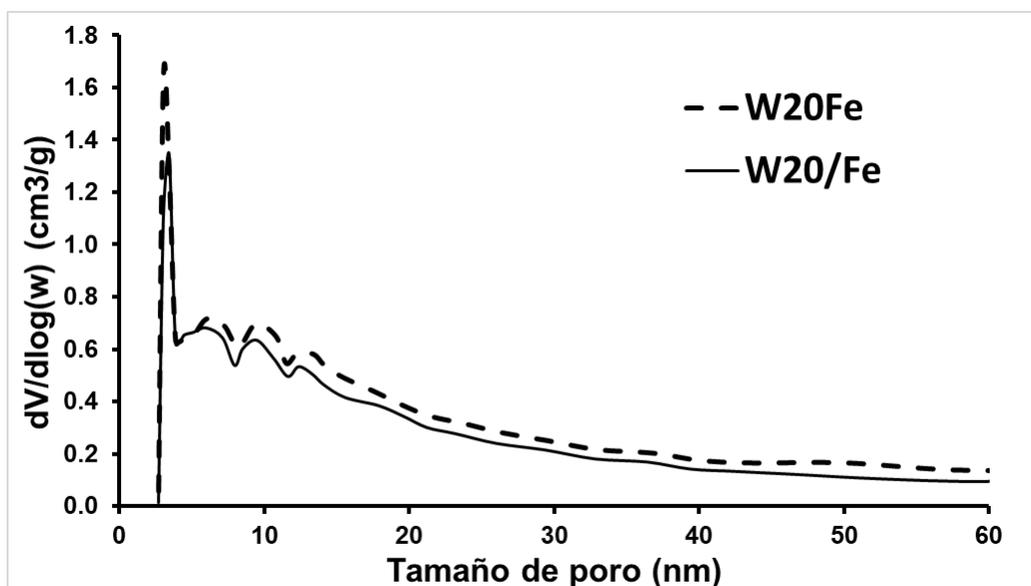


Figura 4.3.3 Distribución de tamaño de poro en catalizadores calcinados

En la [figura 4.3.4](#) se observa que el taponamiento de los poros prevalece aún después del tratamiento térmico con hidrógeno a 900°C. Además, se puede notar que los catalizadores preparados por impregnación sucesiva están compuestos por poros de menor volumen. El bloqueo de los poros puede ser asociado con la aglomeración de los óxidos de W. La caracterización por SEM-EDS demostró que el W tiende a aglomerarse en los catalizadores impregnados sucesivamente.

A pesar de la formación de agregados de W, cristales de WO_3 no fueron detectados por espectroscopía Raman en los catalizadores calcinados. La [figura 4.3.5](#) presenta los espectros Raman de los catalizadores después de la calcinación y después de la reducción a 900°C. La [figura 4.3.5](#) es tomada del material suplementario presentado en el [apéndice 6](#). Las bandas que se observan a 794, 708 y 268 cm^{-1} en los catalizadores reducidos a 900°C no se observan en los catalizadores calcinados. Estas bandas fueron asignadas a la presencia de WO_3 . La forma de las bandas no corresponde a una estructura cristalina bien definida. Se sugiere que durante de la reducción a 900°C las especies superficiales de W cristalizaron, parcialmente, como WO_2 o $W_{20}O_{58}$. Una vez que las muestras se expusieron a las condiciones ambientales, las especies de W volvieron a oxidarse para formar WO_3

(manteniendo una estructura cristalina poco definida). Para conocer la asignación de todas las bandas, así como la discusión completa de resultados se puede consultar el material suplementario en el [apéndice 6](#).

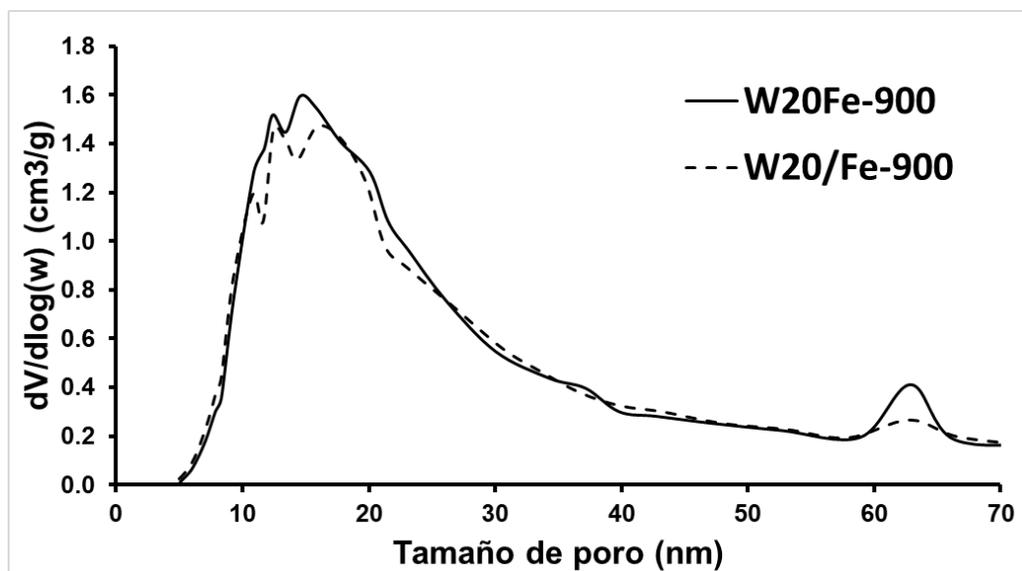


Figura 4.3.4 Distribución de tamaño de poro en catalizadores reducidos a 900°C

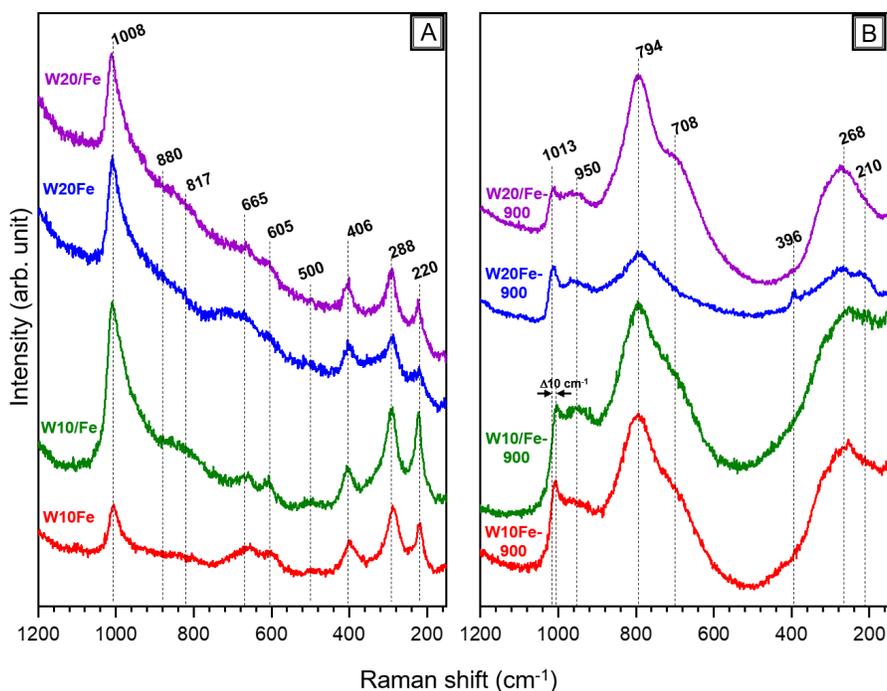


Figura 4.3.5. Espectros Raman de los catalizadores después de la calcinación (A) y después de la reducción a 900°C (B) ([Apéndice 6](#))

La **tabla 4.3.1** muestra las propiedades texturales determinadas mediante la fisisorción de N₂. Los catalizadores muestran una ligera disminución en el área específica (menor al 6%) respecto al soporte de alúmina (preparado a partir de pseudoboemita). La incorporación progresiva de los óxidos metálicos al soporte es la responsable del decremento en el área. Esta observación es consistente con trabajos previos (López y col. 2019; Mitra y col. 2006). Por otro lado, el tratamiento térmico es el responsable de una gran disminución del área en los catalizadores reducidos (aproximadamente 50%). Se ha reportado que entre 600 y 900°C la γ -Al₂O₃ puede sufrir una transición de fase (Xie y col. 2016) para formar δ -Al₂O₃. Otros autores (Lamouri y col. 2017) señalan que en este rango de temperaturas ambas fases coexisten (γ -Al₂O₃ y δ -Al₂O₃). Se sugiere que la transición de γ -Al₂O₃ a δ -Al₂O₃ es la responsable del decremento en el área superficial (Vieira y col. 2008)

En términos generales, se observa que el método de impregnación no modifica radicalmente las propiedades texturales. Por el contrario, la reducción con H₂ sí lo hace.

Tabla 4.3.1 Propiedades texturales

	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (m ³ /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
Al ₂ O ₃	295	0.95	12.0
W20Fe	278	0.73	10.1
W20/Fe	245	0.63	9.89
W20Fe-900	152	0.78	20.6
W20/Fe-900	148	0.77	20.9

4.4 Pruebas de actividad catalítica

En esta sección, el desempeño de los catalizadores preparados es evaluado. La discusión estará orientada a determinar el efecto que tienen las variables experimentales (tipo de impregnación, carga de W y reducción con H₂) sobre la actividad catalítica en ODS. Las observaciones realizadas durante la caracterización de las muestras serán correlacionadas con los siguientes indicadores: conversión de DBTs, consumo de agente oxidante y las constantes cinéticas de cada reacción. La discusión comienza con el análisis de resultados obtenidos de los catalizadores calcinados. La **figura 4.4.1** muestra la conversión de los DBTs en función del tiempo cuando los catalizadores calcinados fueron usados. Se puede notar que los catalizadores más activos fueron W20Fe y W20/Fe; con 95% de conversión final de DBT, 80% de 4-MDBT y 50% de 4,6-DMDBT. Por otro lado, los catalizadores con bajo contenido de W presentaron una conversión entre 10 y 20 % menor que los catalizadores con alta carga de W.

Las gráficas conversión contra tiempo fueron utilizadas para ajustar los datos experimentales a un modelo cinético de pseudoprimer orden. En el **apéndice 2** se

explica el procedimiento detallado para ajustar los datos experimentales. En algunos casos, para un mismo tiempo de reacción se observa más de un valor de conversión; tales valores indican que la muestra fue analizada más de una vez. El ajuste de los datos experimentales de la [figura 4.4.1](#) (como una cinética de pseudoprimer orden) permitió calcular la constante de rapidez de reacción para la oxidación de los DBTs (pseudoprimer orden). Los cuatro catalizadores fueron evaluados bajo las mismas condiciones de reacción, por lo tanto, es posible comparar su desempeño a partir de los valores de sus constantes cinéticas mostrados en la [figura 4.4.2](#).

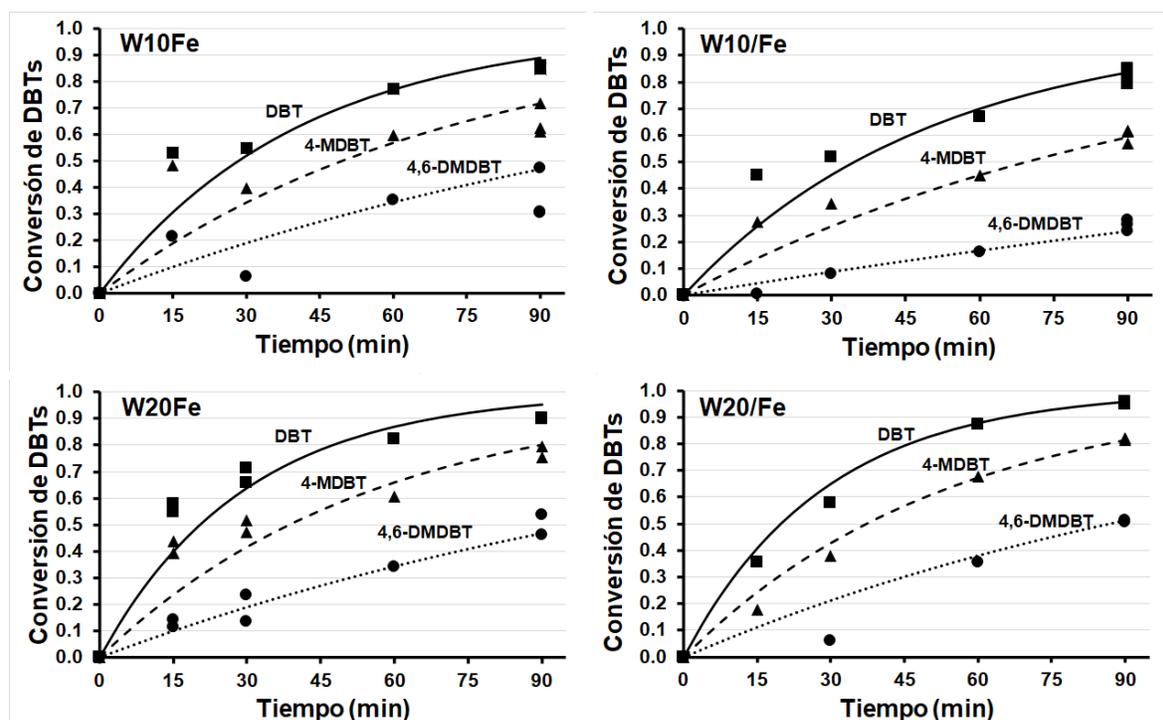


Figura 4.4.1 Conversión de los DBTs con los catalizadores bimetálicos calcinados

En la [figura 4.4.2](#) se puede observar el efecto que tiene la composición del catalizador, así como el método de impregnación sobre la actividad catalítica. En las muestras cuyo contenido teórico de W es 10 %, la impregnación simultánea tiene un mejor desempeño. Por otro lado, entre los catalizadores con 20% de W no hubo diferencia significativa en sus constantes cinéticas de reacción.

La caracterización por TPR demostró que, durante la calcinación de las muestras, la superficie del soporte se enriquecía de dos diferentes óxidos de Fe: la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4). Por otro lado, también se demostró que cuando la carga de W es baja, la principal contribución a los óxidos de W son las especies tetraédricas superficiales (WO_4). Con base en la [tabla 4.1.4](#) se puede concluir que cuando la impregnación es simultánea se favorece la formación de Fe_3O_4 respecto

de Fe_2O_3 . Por otra parte, no existe un incremento en la cantidad de WO_4 al modificar el método de impregnación. A partir de lo anterior, se puede pensar que la mayor actividad catalítica y mayor conversión de DBTs observada en W10Fe con respecto W10/Fe es atribuida a una mayor cantidad de magnetita. Se tienen antecedentes donde la presencia de este compuesto de Fe^{2+} y Fe^{3+} promueve la actividad catalítica en ODS (Rivoira y col. 2018).

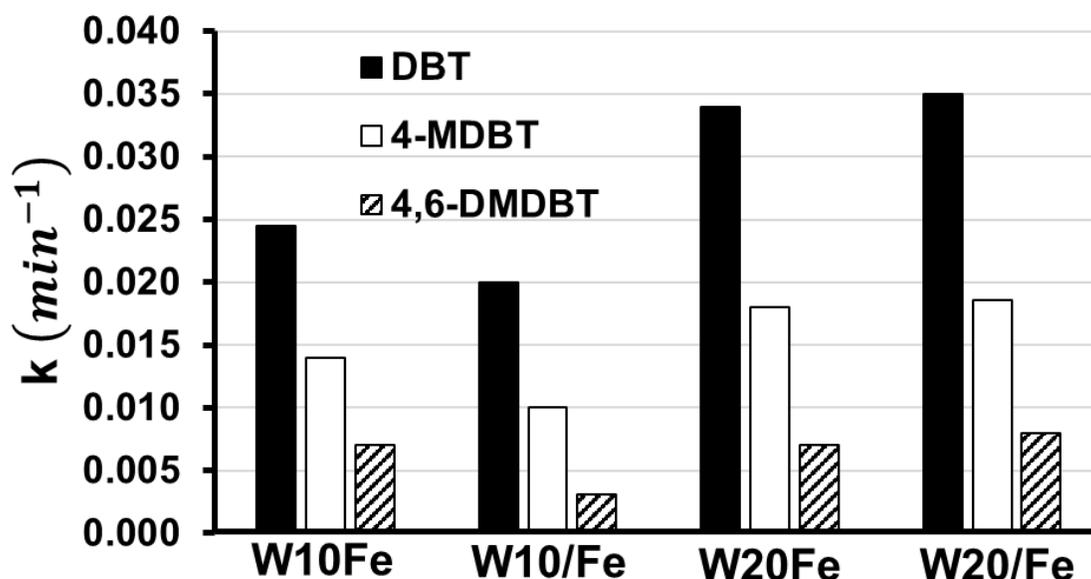


Figura 4.4.2 Constantes cinéticas de pseudoprimer orden de los catalizadores calcinados.

En las micrografías de SEM-EDS se observó que el W tiende a aglomerarse en los catalizadores impregnados simultáneamente. Por otro lado, en los catalizadores impregnados sucesivamente se observa una mejor distribución de W sobre la superficie de las muestras. Una mejor distribución elemental podría ser otra razón por la cual el catalizador W10Fe mostró una mayor conversión de DBTs.

Otro factor importante para considerar es el consumo de agente oxidante. La figura 4.4.4 muestra el consumo de peróxido de hidrógeno determinado a partir de las titulaciones yodométricas en función del tiempo de reacción. En la figura 4.4.4 se puede observar que la reacción de ODS empleando W10/Fe consumió más peróxido de hidrógeno que W10Fe. Previamente se ha señalado que una mayor descomposición de agente oxidante tiene como consecuencia una mayor actividad catalítica en ODS (Gómez y col. 2005); sin embargo, se observó una mayor conversión de DBTs con W10Fe. La formación de agua tras la descomposición de peróxido podría ser la explicación ante esta observación. El uso de W10/Fe no sólo genera especies reactivas en ODS, también, una parte del peróxido se consume en una reacción paralela para formar agua en mayor medida de la que produce W10Fe.

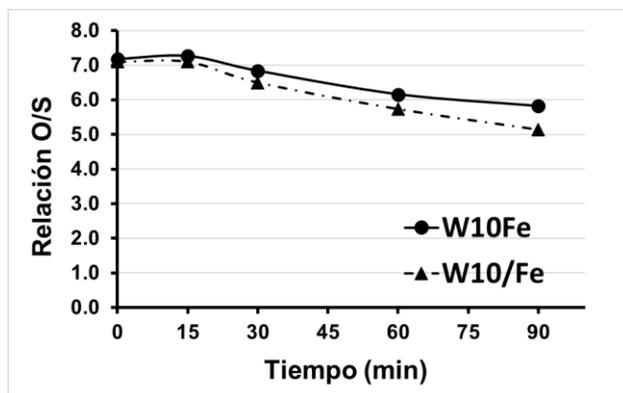


Figura 4.4.4 Consumo de H_2O_2 con W10Fe y W10/Fe

En la [figura 4.4.2](#) las constantes de rapidez de los catalizadores de alta carga de W también son mostradas. A partir de sus valores se pueden hacer dos observaciones importantes:

1. La actividad de W20Fe y W20/Fe es superior a la de W10Fe y W10/Fe.
2. Los constantes de actividad de ambos catalizadores son prácticamente iguales.

La discusión de los resultados de TPR permitió concluir que el incremento en la carga de W incrementa la relación WO_6/WO_4 . Es decir, se favorece la formación de especies octaédricas superficiales de W. Estudios previos señalan que existe una relación directa entre la relación WO_6/WO_4 y la actividad catalítica en ODS ([López y col. 2019](#)). Por este motivo, en los catalizadores de alta carga, se observa un mejor desempeño en la conversión de los DBTs.

Como se mencionó anteriormente, las reacciones catalizadas por W20Fe y W20/Fe no mostraron diferencia significativa en las constantes cinéticas que las describen. Al considerar que en los catalizadores de baja carga el método de impregnación sí marcó diferencia, este resultado es contrastante.

La caracterización por TPR (véase [tabla 4.1.4](#)) permitió proponer que Fe_2O_3 y Fe_3O_4 eran las especies predominantes de Fe. Por otro lado, los óxidos de tungsteno en los catalizadores son WO_4 y WO_6 . Si bien la impregnación simultánea favorece la formación de magnetita (responsable del efecto promotor de Fe), la impregnación sucesiva favorece la formación de WO_6 . Con base en lo anterior, podemos proponer que W20/Fe compensa su deficiencia de Fe_3O_4 con una relación WO_6/WO_4 mayor. Teniendo en cuenta lo anterior, la similitud entre sus constantes cinéticas es razonable.

En la [figura 4.4.5](#) se muestra el consumo de agente oxidante durante la reacción. Se puede ver que las reacciones catalizadas por W20Fe y W20/Fe muestran un comportamiento similar en la descomposición de peróxido de hidrógeno. Los valores de conversión similares y el consumo de peróxido sugieren que el agente

oxidante fue empleado, preferentemente, en la transformación de los DBTs. La reacción paralela de descomposición de peróxido no se vio favorecida.

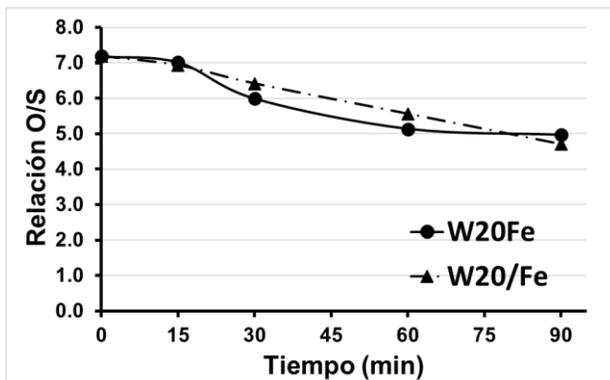


Figura 4.4.5 Consumo de H_2O_2 con W20Fe y W20/Fe

A continuación, los resultados de las pruebas de actividad con catalizadores reducidos hasta $630^\circ C$ serán discutidos. Durante estas pruebas, la mezcla de compuestos azufrados utilizada estaba constituida por cuatro DBTs (754 ppm de S): 217 ppm de dibenzotiofeno, 192 ppm de 4-metildibenzotiofeno, 179 ppm de 4,6-dimetildibenzotiofeno y 166 ppm de 4,6-dietildibenzotiofeno. El 4,6-dietildibenzotiofeno es utilizado con la intención de evaluar si los catalizadores son capaces de convertir un DBT más refractario. Todas las pruebas fueron realizadas a las mismas condiciones y eso permite evaluar el desempeño de los catalizadores en términos de las constantes cinéticas de reacción (pseudoprimer orden). Las gráficas de conversión de DBTs en función del tiempo, a partir de las cuales se hizo el ajuste de los datos experimentales, se muestran en el [apéndice 2](#). Además, las gráficas de producción de sulfonas en función del tiempo también son mostradas en el [apéndice 2](#). Las constantes cinéticas, calculadas a partir del ajuste de datos experimentales, son mostradas en la [figura 4.4.6](#). Se puede ver que el desempeño de los catalizadores de esta serie se ve marcadamente afectado por el método de impregnación utilizado. La actividad de los materiales preparados por impregnación sucesiva es superior a la de los que fueron preparados por impregnación simultánea (aproximadamente dos veces mayor).

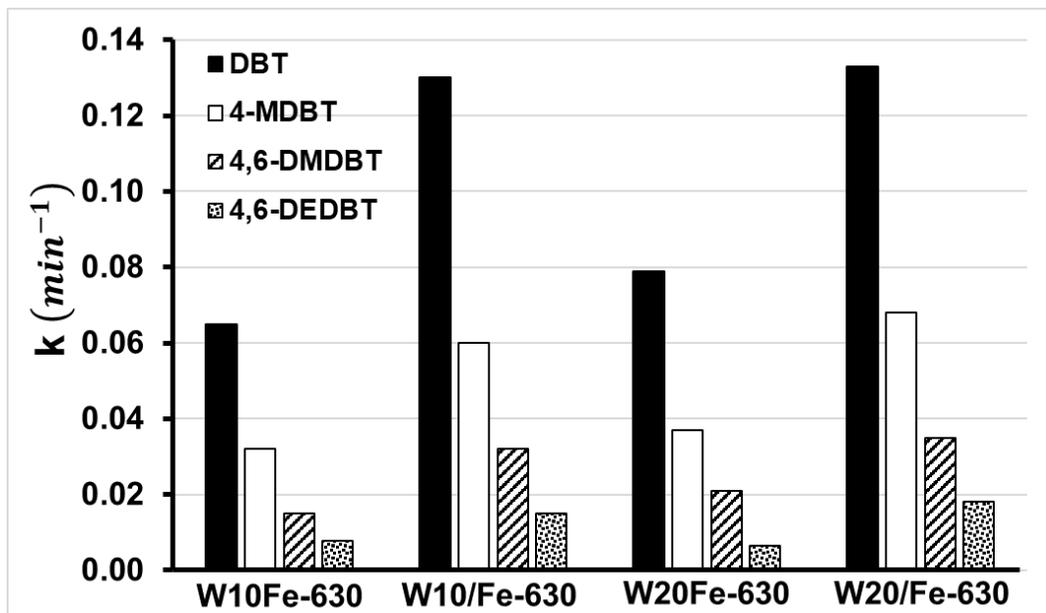


Figura 4.4.6 Constantes cinéticas de pseudoprimer orden de los catalizadores reducidos a 630°C

La caracterización por TPR permite proponer que tanto en los catalizadores preparados por impregnación simultánea como por impregnación sucesiva el hierro se encuentra como FeAl_2O_4 (Fe^{2+}). Por otro lado, las temperaturas máximas de reducción sugieren que la impregnación sucesiva genera especies de mayor interacción con el soporte en comparación con la impregnación simultánea. Una fuerte interacción con el soporte podría modificar las propiedades redox de las especies soportadas; dificultando así su reducción o su oxidación.

Se ha reportado previamente, que bajo condiciones de reacción las especies soportadas pueden sufrir cambios en su estado de oxidación (González y col. 2010). Bajo las condiciones en las cuales se llevaron a cabo las reacciones de ODS, las especies reducidas de Fe pudieron reoxidarse. El contacto con H_2O_2 podría generar nuevamente óxidos de hierro como Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Ya que la interacción entre el Fe y el soporte es más fuerte en los catalizadores impregnados sucesivamente, el grado de reoxidación en estos catalizadores podría ser menor. Es decir, existe una relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ menor en W10/Fe-630 y W20/Fe-630 en comparación con W10Fe-630 y W20Fe-630. Con base en esta información, se sugiere que una mayor cantidad de magnetita es la causa de una mayor actividad catalítica con la impregnación sucesiva (Rivoira y col. 2018).

Adicionalmente, el mejor desempeño de los catalizadores impregnados sucesivamente podría ser atribuido a una mejor distribución de las especies soportadas. La caracterización por SEM-EDS de las muestras confirma que el Fe se encuentra mejor distribuido en W10/Fe-630 y W20/Fe-630 en comparación con

W10Fe-630 y W20Fe-630. Cuando el hierro se distribuye adecuadamente sobre la superficie, ocupando los huecos y defectos de la alúmina, se evita la inserción de especies superficiales de W en la red de Al_2O_3 (Álvarez y col. 2020).

Se puede notar en la [figura 4.4.6](#) que la actividad de los catalizadores reducidos hasta 630°C no es afectada fuertemente por el incremento en la carga de W. Si bien los valores de las constantes cinéticas incrementan con la carga, no lo hacen en la misma proporción que lo hacen con el método de impregnación. Lo anterior confirma que la mayor actividad de W10/Fe-630 y W20/Fe-630 es promovida por el tipo de especies de Fe. Por otro lado, el ligero incremento con la carga de W es consecuencia de un incremento en la relación WO_6/WO_4 .

Con respecto a la oxidación del 4,6-dietildibenzotiofeno, todos los catalizadores presentan una constante de pseudoprimer orden relativamente pequeña en comparación con los otros tres DBTs.

La [figura 4.4.7](#) presenta el consumo de agente oxidante durante las reacciones catalizadas por W10Fe-630 y W10/Fe-630. En ambos catalizadores el consumo de H_2O_2 muestra resultados similares. Como se mencionó anteriormente, un alto consumo de H_2O_2 se asocia con una mayor actividad catalítica. A pesar de que W10/Fe-630 fue más activo que W10Fe-630, no se observan diferencias en el consumo de H_2O_2 . Se puede sugerir que en la reacción catalizado por W10Fe-630 parte del H_2O_2 se descompuso en una reacción paralela y formó agua; no fue utilizado para la oxidación de los DBTs.

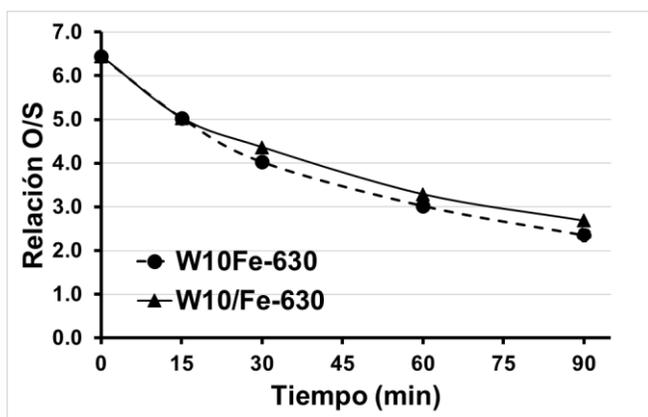


Figura 4.4.7. Consumo H_2O_2 con W10Fe-630 y W10/Fe-630

En la [figura 4.4.8](#) se muestra el consumo de H_2O_2 cuando W20Fe-630 y W20/Fe-630 fueron utilizados. Es clara la diferencia entre los catalizadores preparados por impregnación simultánea y sucesiva. La reacción con W20/Fe-630 consumió más agente oxidante. Este comportamiento sugiere que una mayor cantidad de especies activas fueron formadas entre el catalizador y el H_2O_2 .

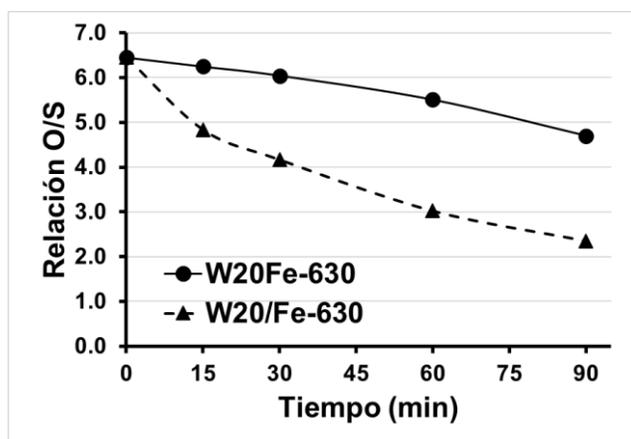


Figura 4.4.8. Consumo de H₂O₂ con W20Fe-630 y W20/Fe-630

A continuación, se presentan los resultados de actividad de los catalizadores reducidos a 900°C. Durante estas pruebas se utilizó la mezcla original de tres compuestos dibenzotiofénicos (609 ppm de S). Como las pruebas se realizaron a las mismas condiciones, es posible comparar el desempeño de los catalizadores en términos de sus constantes cinéticas de pseudoprimer orden. En el [apéndice 2](#) se presentan las gráficas de conversión de DBTs a partir de las cuales se hizo el ajuste de los datos experimentales. Las gráficas de producción de sulfonas también son mostradas en el [apéndice 2](#). Las constantes cinéticas de pseudo primer orden son mostradas en la [figura 4.4.9](#).

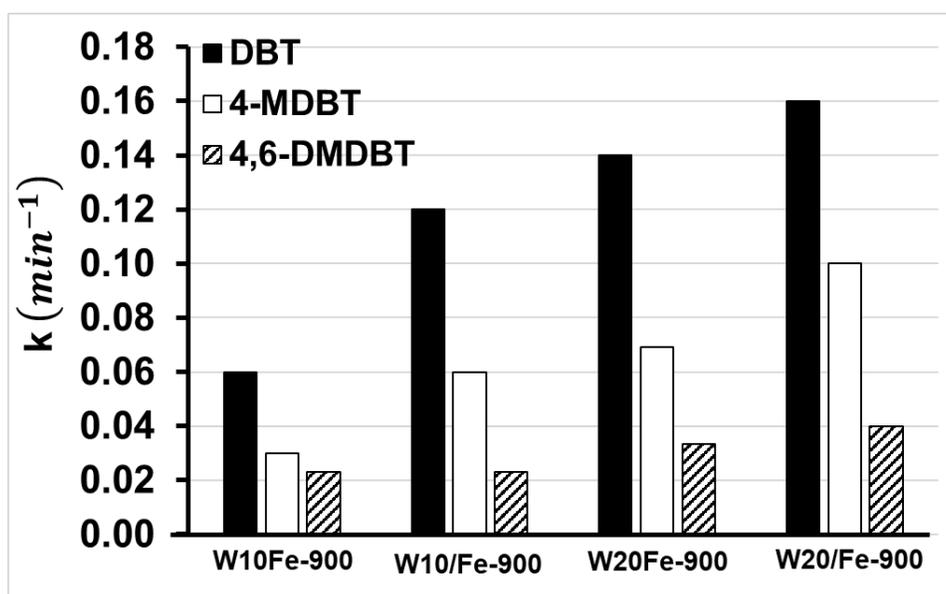


Figura 4.4.9. Constantes cinéticas de pseudoprimer orden de los catalizadores reducidos a 900°C

Respecto a los valores de la [figura 4.4.9](#) se pueden hacer dos observaciones: el método de impregnación influye en la actividad catalítica y la carga de W también

modifica la rapidez de oxidación de los DBTs. Cuando W10/Fe-900 fue utilizado la actividad fue alrededor de dos veces más grande que la de W10Fe-900 mientras que la actividad de W20/Fe-900 fue aproximadamente 1.14 veces más grande que la de W20Fe-900. Por otro lado, la actividad de W20Fe-900 fue aproximadamente 2.33 veces mayor que la de W10Fe-900; la actividad de W20/Fe-900 fue alrededor 1.33 veces mayor que la de W10/Fe-900. Para explicar estas observaciones se hará uso de la información de las técnicas de caracterización.

La caracterización por TPR demostró que una alta carga de W favorece la formación de especies octaédricas (WO_6). Cuando el recubrimiento de la superficie del soporte es superior al valor de monocapa (~ 2.7 átomos/nm²), los catalizadores de W soportados en alúmina presentan especies octaédricas de W con un alto grado de polimerización (López y col. 2019). Probablemente, las especies de WO_6 son más susceptibles a un ataque nucleofílico en comparación con WO_4 y por lo tanto facilitan la conversión de los compuestos azufrados (Rajendran y col. 2020). Con base en lo anterior, es posible entender el mejor desempeño de los catalizadores de alta carga de W. En las reacciones con W20Fe-900 y W20/Fe-900 predominan las especies WO_6 hidratadas.

Las pruebas de TPR confirmaron que la impregnación sucesiva genera especies de Fe con alta interacción con el soporte. Al mismo tiempo, especies de W con poca interacción son formadas. Por ello, se puede sugerir que cuando la interacción con el soporte es débil, las especies de W tienden a polimerizar sobre la superficie. Por esta razón, W10/Fe-900 y W20/Fe-900 mostraron un mejor desempeño en comparación con W10Fe-900 y W20Fe-900. La previa impregnación de Fe genera una mayor cantidad de especies WO_6 . Además, la reoxidación de las especies de Fe podría generar una mayor cantidad de magnetita en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva. Este fenómeno también fue observado en los catalizadores reducidos a 630°C. Una mayor cantidad de Fe_3O_4 ha mostrado generar un efecto promotor en los catalizadores de ODS.

La caracterización por espectroscopía Raman demostró que en los catalizadores reducidos a 900°C existen dos tipos de especies de WO_x : especies superficiales hidratadas y deshidratadas. En la figura 4.4.10 se presentan nuevamente los espectros Raman de los catalizadores calcinados y reducidos hasta 900°C. La banda que se observa a 1008 cm⁻¹ en los catalizadores calcinados fue asignada al estiramiento simétrico del enlace terminal W=O en las especies WO_x/Al_2O_3 . La posición de esta banda se modifica desde 1003 hasta 1020 cm⁻¹ dependiendo del grado de polimerización de las especies WO_x . Valores cercanos a 1003 cm⁻¹ indican especies monoméricas de WO_x , usualmente especies de WO_4 aisladas. Valores cercanos a 1020 cm⁻¹ indican la presencia de especies de WO_x con alto grado de polimerización, usualmente especies de WO_6 . En los catalizadores reducidos hasta 900°C, la banda asociada al estiramiento simétrico del enlace W=O se desplazó a 1013 cm⁻¹. El desplazamiento indica que en los catalizadores reducidos las especies WO_x tienen un mayor grado de polimerización en comparación con los calcinados.

Es decir, las especies de WO_6 son abundantes. Por otro lado, en los espectros de los catalizadores reducidos aparece una banda a 950 cm^{-1} . La banda a 950 cm^{-1} fue asignada a especies de WO_x hidratadas. La posición de esta banda también depende del grado de polimerización de las especies superficiales. Valores cercanos a 975 cm^{-1} son asociados a especies de WO_6 hidratadas; valores cercanos a 950 cm^{-1} son asociadas a especies de WO_4 hidratadas. Para conocer más respecto a las asignaciones de las bandas se puede consultar el material suplementario en el [apéndice 6](#). Las especies de WO_x (WO_4 y WO_6) pudieron formarse a partir de la reoxidación de las muestras al exponerse a las condiciones ambientales.

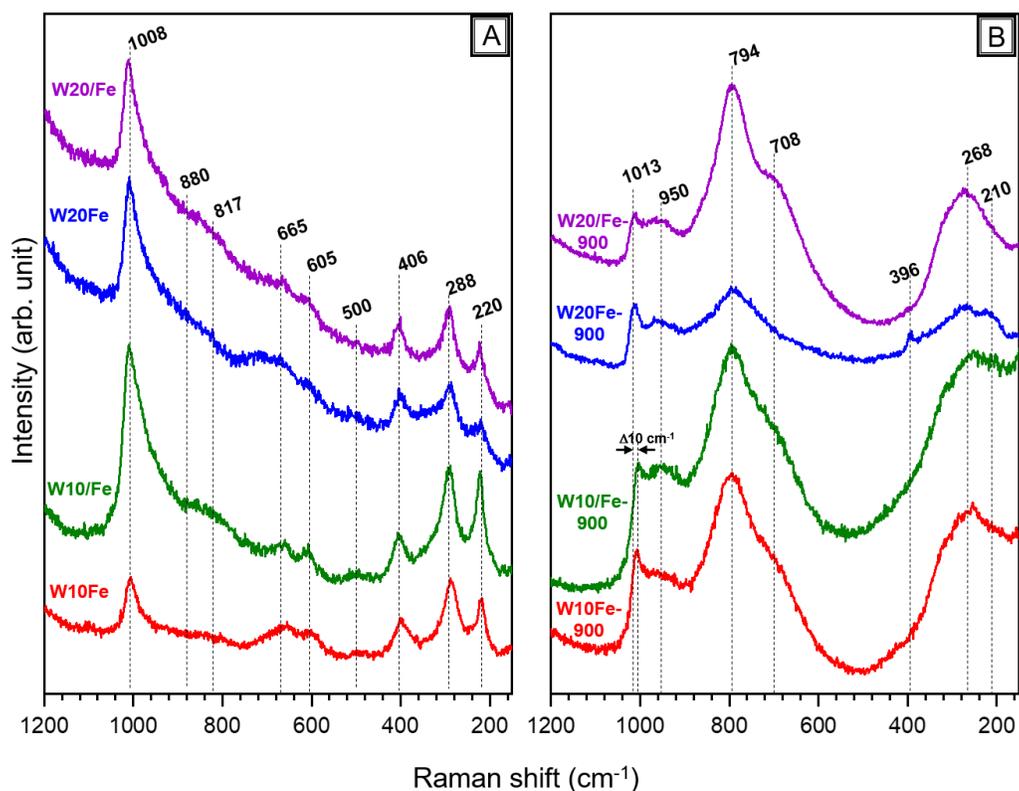


Figura 4.4.10. Espectros Raman de los catalizadores después de la calcinación (A) y después de la reducción a 900°C (B) ([Apéndice 6](#))

En la [figura 4.4.11](#) se presentan los resultados de Raman *Operando* de los catalizadores W10/Fe y W10/Fe-900. Como los catalizadores se encuentran en contacto íntimo con la mezcla reactiva, no es posible obtener información únicamente de los catalizadores. Por ello, en la [figura 4.4.11A](#) se presenta el espectro Raman *Operando* de la mezcla reactiva como referencia (Acetonitrilo, H₂O₂ y DBTs). La asignación de las bandas puede consultarse en el [apéndice 6](#). Por otro lado, en la [figura 4.4.11B](#) se presenta los espectros Raman *Operando* de la mezcla reactiva con los catalizadores. Las bandas señaladas con flechas corresponden a las señales obtenidas de los catalizadores. En la [figura 4.4.11C](#) y la [figura 4.4.11D](#) se hace un aumento al espectro de W10/Fe-900 y W10/Fe respectivamente. Además, en la [figura 4.4.11C](#) y la [figura 4.4.11D](#) se presenta una comparación entre los espectros de Raman *Operando* con los espectros Raman *ex-situ* de la [figura 4.4.10](#) para los catalizadores W10/Fe-900 y W10/Fe.

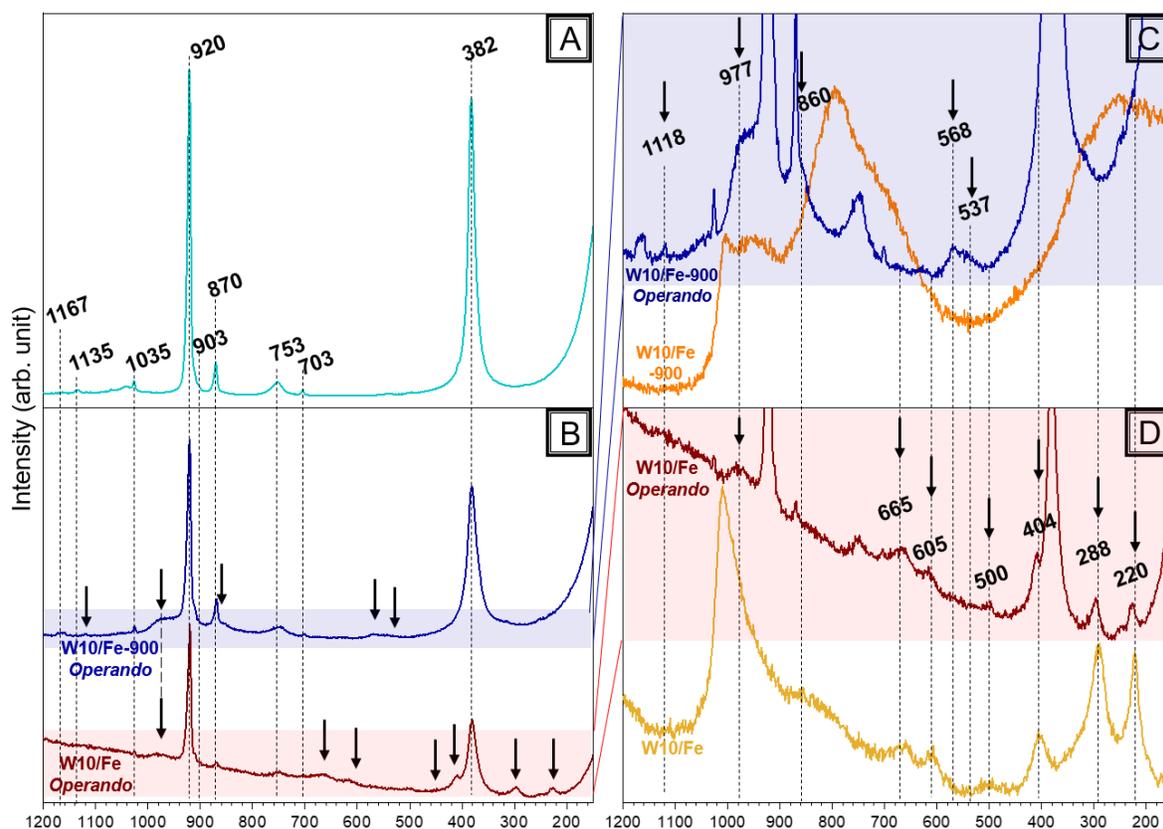


Figura 4.4.11. Espectro Raman de la mezcla reactiva (A) Espectros Raman *Operando* de W10/Fe y W10/Fe-900 (B) Acercamiento del espectro Raman de W10/Fe-900 bajo condiciones de reacción (*Operando*) y condiciones *ex-situ* (C) Acercamiento de los espectros Raman de W10/Fe bajo condiciones de reacción (*Operando*) y condiciones *ex-situ* (D) ([Apéndice 6](#))

Lo que se debe resaltar de la [figura 4.4.11](#) es la diferencia entre las bandas que presentan los catalizadores en condiciones de reacción (*Operando*) con los

espectros del catalizador sólido en condiciones ex-situ (fuera del sistema de reacción). En los espectros de Raman Operando aparece una banda a 977 cm^{-1} y la banda a 1013 cm^{-1} desapareció. La banda a 977 cm^{-1} fue asignada a especies de WO_6 hidratadas con un alto grado de polimerización. Lo anterior indica que, bajo las condiciones de reacción, las especies WO_x se encuentran como especies hidratadas. Además, por la posición de la banda se infiere que las especies WO_6 altamente polimerizadas predominan en el medio de reacción. El resultado anterior es interesante puesto que se está tratando de un catalizador de baja carga de W. Se sugiere que en W10/Fe y W10/Fe-900 el grado de polimerización de las especies de W se incrementa y las especies de WO_4 (W^{5+}) sufren cambio en su estado de oxidación para formar WO_6 (W^{6+}). Con esta observación se sugiere que las especies de WO_6 hidratadas son la fase activa del catalizador. La interacción de las especies superficiales con el peróxido de hidrógeno podría favorecer su reoxidación mientras que la interacción el agua que se forma durante la reacción podría explicar la hidratación de las especies. Para conocer más acerca de las asignaciones de las bandas y obtener una discusión más detallada de la [figura 4.4.11](#) se puede consultar el material suplementario del [apéndice 6](#).

En la [figura 4.4.12](#) se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno cuando los catalizadores reducidos a 900°C fueron usados en la oxidación de los DBTs. Se puede ver que los catalizadores impregnados sucesivamente generan un mayor consumo de H_2O_2 , incluso, a los 60 minutos de reacción fue necesario adicionar más peróxido. La adición de H_2O_2 fue necesaria para mantener una relación O/S superior al valor estequiométrico. Por otro lado, se puede notar que un incremento en la carga de W no modifica de manera importante el consumo de H_2O_2 .

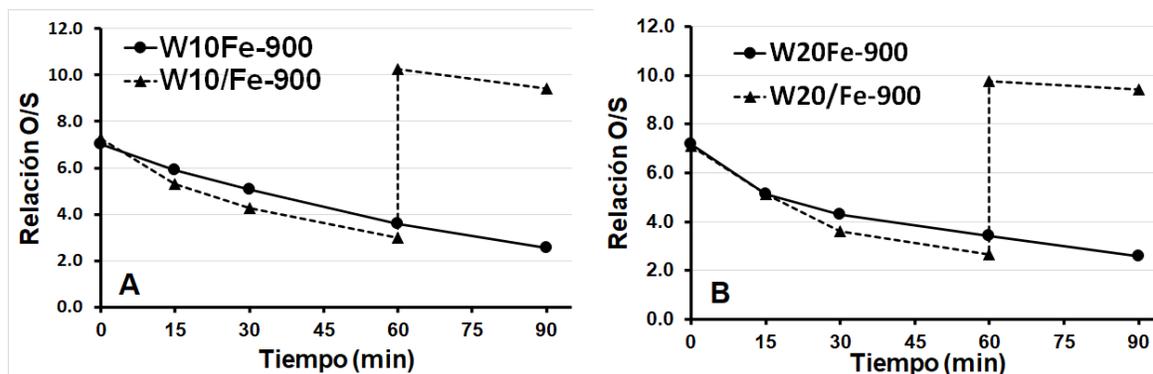


Figura 4.4.12. Consumo de H_2O_2 con los catalizadores reducidos a 900°C : (A) catalizadores con 10% de W (B) catalizadores con 20% de W.

El alto consumo de oxidante puede estar asociado con la reoxidación de las especies superficiales y la formación de peroxocomplejos. Los peroxocomplejos son compuestos intermediarios que participan en la transformación de DBTs a sulfonas. En la [figura 4.4.13](#) se muestra el esquema de reacción para la ODS. El esquema fue propuesto para catalizadores trimetálicos a base de óxidos de W, Mo y Fe, sin

embargo, se espera un comportamiento similar con los catalizadores a base de Fe y W.

El proceso de reacción se puede resumir en cuatro etapas (López y col. 2019, Álvarez y col. 2020):

- 1. Formación de hidroperoxitungstos e hidroperoximolibdatos:** estos se forman por el ataque nucleofílico del H_2O_2 sobre las especies superficiales de W y Mo. Con los catalizadores a base de Fe y W solo se esperaría la formación de hidroperoxitungstos.
- 2. Formación de peroxocomplejos:** estas especies son formadas por la pérdida de moléculas agua en los hidroperoxitungstos.
- 3. Formación de sulfóxidos:** los sulfóxidos son formados por el ataque nucleofílico de los DBTs sobre los peroxocomplejos.
- 4. Formación de sulfonas:** las sulfonas de los DBTs son formadas por el ataque nucleofílico de un DBT sulfóxido sobre otro peroxocomplejo de W.

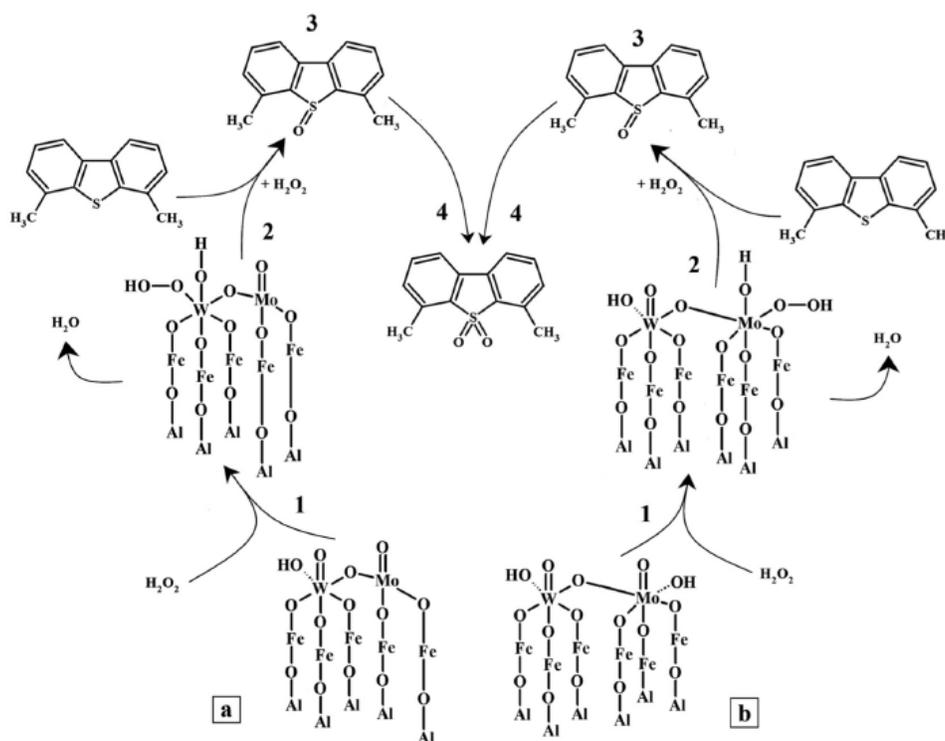


Figura 4.4.13. Esquema de reacción propuesto para la oxidación de los DBTs usando H_2O_2 como agente oxidante con catalizadores MoWFe. (1) Formación de hidroperoxitungstato y hidroperoximolibdato, (2) formación de peroxocomplejos de W y Mo, (3) formación de sulfóxido y (4) formación de sulfona. (Álvarez y col. 2020)

La caracterización por Raman *Operando* confirmó la presencia de peroxocomplejos de W durante la oxidación de los DBTs. Las bandas atribuidas al peroxocomplejo se encuentran a 860, 568 y 537 cm^{-1} en la figura 4.4.11. Para conocer más respecto

a la asignación de las bandas se puede consultar el [apéndice 6](#). Con esta información, es posible sustentar que la reacción ODS, con H_2O_2 como agente oxidante, involucra la formación de peroxocomplejos.

En la [figura 4.4.14](#) se analiza el efecto de la reducción de las especies superficiales. Se hace una comparación entre las constantes de pseudoprimer orden de los catalizadores que presentaron el mejor desempeño en ODS. Se puede observar que el incremento en la actividad catalítica por efecto de la reducción parcial de los catalizadores es muy significativo. Como se ha mencionado anteriormente, la reducción genera la hidratación de las especies octaédricas superficiales (WO_6), las cuales son las responsables de la actividad catalítica. Por otro lado, el grado de polimerización aumenta y los compuestos superficiales son más susceptibles a un ataque nucleofílico por los compuestos azufrados.

El incremento en la actividad catalítica también puede ser propiciado por la reoxidación de las especies de Fe. La magnetita (Fe_3O_4) que se forma durante la reoxidación puede ser la responsable del efecto promotor que se observa en los catalizadores bimetálicos a base de W y Fe ([Rivoira y col. 2018](#), [Álvarez y col. 2020](#)).

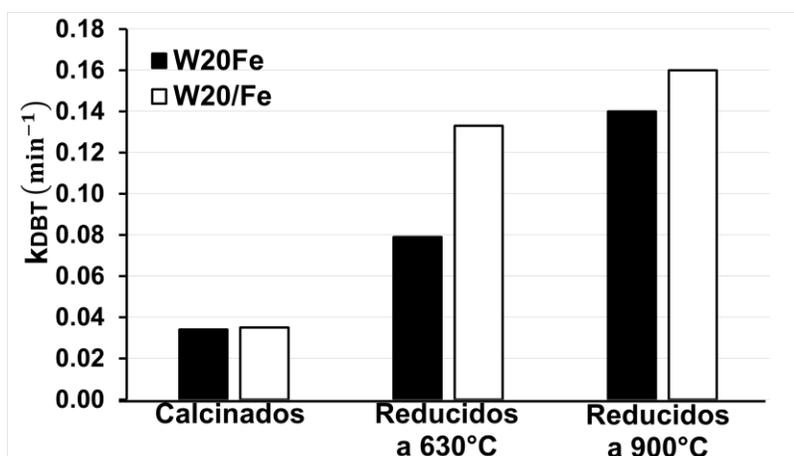


Figura 4.4.14. Efecto de la reducción de las especies soportadas en la actividad catalítica en ODS

La combinación de los factores descritos hasta ahora hace que W20Fe-900 sea el catalizador con mejor desempeño de la serie. El desempeño de este catalizador, en la oxidación del DBT, es alrededor de cuatro veces mejor que su versión calcinada y 1.23 veces mejor que su versión reducida a 630 °C. De la comparación de los catalizadores preparados por impregnación simultánea se obtienen resultados similares. En la [figura 4.4.15](#) se presenta la gráfica de conversión de DBTs en función del tiempo cuando W20/Fe-900 fue utilizado. Se puede ver que la conversión final de todos los DBTs es prácticamente del 100%. La relevancia de lo

anterior es que es posible obtener contenido ultra bajo de azufre empleando W20/Fe-900 en la ODS.

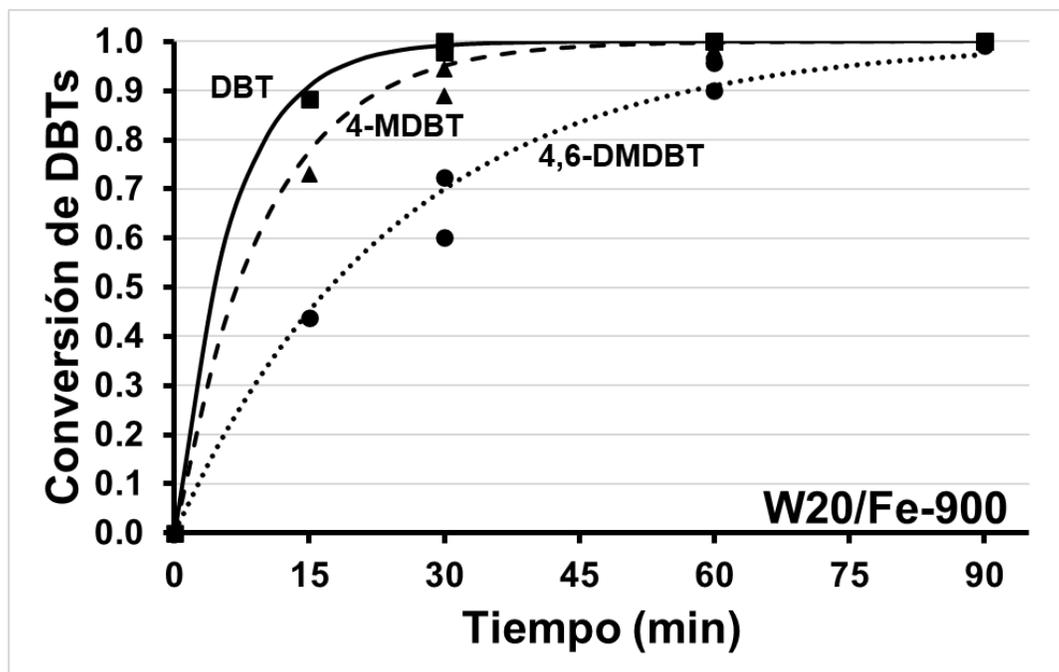


Figura 4.4.15. Conversión de DBTs usando W20/Fe-900

Conclusiones

Catalizadores bimetálicos a base de W y Fe fueron preparados y evaluados en la desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos. Con la finalidad de obtener catalizadores capaces de generar combustibles con ultra bajo contenido de azufre se evaluaron las condiciones de preparación: tipo de impregnación (sucesiva y simultánea), la composición del catalizador y la reducción parcial de las especies soportadas.

A partir de las técnicas de caracterización se concluyó que las propiedades texturales no se modifican significativamente con el método de impregnación. Por otro lado, sí se modifican con el incremento de la carga de W y la reducción con H₂. Sin embargo, estos cambios no parecen tener un efecto significativo en la actividad catalítica.

En los catalizadores calcinados, el incremento en la carga de W genera un incremento en la relación WO₆/WO₄. Además, el grado de polimerización de las especies superficiales se incrementa. La actividad catalítica de los catalizadores con 20% de W fue superior a los de 10%. W20Fe fue aproximadamente 40% más activo que W10Fe mientras que W20/Fe fue alrededor de 75% más activo que W10/Fe. Lo anterior se atribuye a una mayor cantidad de especies octaédricas (WO₆).

El método de impregnación tiene un efecto importante en la actividad de los catalizadores calcinados. W10Fe fue alrededor de 25% más activo que W10/Fe. Esta diferencia fue atribuida a una relación Fe₂O₃/Fe₃O₄ más baja en el catalizador preparado por impregnación simultánea. En los catalizadores con 20% de W el método de impregnación no marca diferencia. Esto se debe a que la impregnación sucesiva genera una relación WO₆/WO₄ mayor, de esta forma, W20/Fe compensa su deficiencia de Fe₃O₄ (Fe²⁺ y Fe³⁺) con una mayor cantidad de especies WO₆.

Los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y reducidos a 630°C son, aproximadamente, dos veces más activos que los de impregnación simultánea. Esto es atribuido a una mayor cantidad de Fe₃O₄ durante la reacción y una mejor distribución del Fe sobre el soporte. Cuando el Fe se distribuye adecuadamente sobre el soporte, se impide la inserción de las especies de W en los huecos y defectos de la alúmina.

El método de impregnación sí modifica la actividad en los catalizadores reducidos hasta 900°C. Los catalizadores impregnados sucesivamente son más activos que los impregnados simultáneamente. Esto fue atribuido a una mayor cantidad de especies octaédricas de W altamente polimerizadas (WO₆). La reoxidación de las especies soportadas y la previa incorporación de Fe fueron las causas de la formación de las especies de WO₆.

En los catalizadores reducidos a 900°C dos tipos de especies superficiales de WO_x coexisten (hidratadas y deshidratadas). Sin embargo, durante la reacción las especies deshidratadas desaparecen quedando sólo las especies hidratadas.

Además, las especies de WO_4 (W^{5+}) sufren reoxidación y un incremento en su grado de polimerización para formar WO_6 (W^{6+}). Por ello, se concluye que la fase activa de este proceso son las especies de WO_6 hidratadas altamente polimerizadas.

Los catalizadores más activos son los reducidos hasta 900°C . El tratamiento con H_2 y el medio de reacción favorece la formación de especies de WO_6 hidratadas con un alto grado de polimerización. Estas especies de W son las que generan una mayor actividad en la conversión de DBTs.

El catalizador más activo resultó ser W20/Fe-900. Con este catalizador se alcanzó una conversión del 100% de los tres DBTs. El uso de este catalizador a nivel industrial podría favorecer la producción de combustibles con ultra bajo contenido de azufre.

Referencias

- Álvarez, M., Cedeño, L. (2017). *MoO_x-VO_x based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of MoO_x-VO_x interaction on the catalytic performance*. *Catalysis Today*, 282, 133-139.
- Álvarez, P., Araya, P., Rojas, R., Guerrero, S., Águila, G. (2017). *Activity of alumina supported Fe catalysts for N₂O decomposition: effects of iron content and thermal treatment*. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 62, 3752-3759.
- Álvarez, M., Guillén, D., Cedeño, L. (2020). *MoWFe based catalysts to the oxidative desulfurization of refractory dibenzothiophene compounds: Fe promoting the catalytic performance*. *Fuel Processing Technology*, 198, 106233.
- Bakar, W., Ali, R., Kadir, A., Mokhtar, W. (2012). *Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel*. *Fuel Processing Technology*, 101, 78-84.
- Benitez, V., Querini, C., Fígoli, N. (2003). *Characterization of WO_x/Al₂O₃ and MoO_x/Al₂O₃ catalysts and their activity and deactivation during skeletal isomerization of 1-butene*. *Applied Catalysis A: General*. 252, 427-436.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F., Murrieta, F. (2005). *Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide-based catalyst*. *Catalysis Today*. 107-108, 564-569.
- Cedeño, L., Navarro, J., Gutiérrez, A. (2006). *Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process*. *Catalysis Today*. 116(4), 562-568.
- Chang, C. (1978). *Infrared Studies of SO₂ on γ -Al₂O₃*. *Journal of Catalysis*, 53, 374-385.
- Conrad, R., Schink, B., Phelps, T. (1986). *Thermodynamics of H₂-consuming and H₂-producing metabolic reactions in diverse methanogenic environments under in situ conditions*. *FEMS Microbiology Ecology*. 38, 353-360.

- Di Prinzio, A., Lee, Y. (2008). *Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de γ -alúmina*. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 23, 47-54.
- Environmental Protection Agency (2006). *Acid Rain and Related Programs: Progress Report*. United States of America.
- Fakeeha, A., Ibrahim, A., Khan, W., Seshan, K., Otaibi, R., Al-Fatesh, A. (2018). *Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst*. Arabian Journal of Chemistry. 11. 405-414.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 4^a (ed). México, Person Education.
- Gharagheizi, F., Fazeli, A. (2008). *Prediction of the Watson Characterization Factor of Hydrocarbon Components from Molecular Properties*. QSAR & Combinatorial Science, 27(6), 758–767.
- Giecko, G., Borowieck, T., Wojciech, G., Kruk, J. (2008). *Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysts for the N_2O decomposition in the nitric acid industry*. Catalysis Today, 137, 403-409.
- Girao, A., Caputo, G., Ferro, M. (2017). *Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)*. Comprehensive Analytical Chemistry, 75, 153-168.
- Gómez, H., Cedeño, L. (2005). *Solvent Effects During Oxidation-Extraction Desulfurization Process of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels*. International Journal of Chemical Reactor Engineering. Vol. 3, Article A28.
- González, O., Cedeño, L. (2009). *V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel*. Catalysis Today, 148, 42-48
- González, O., Cedeño, L. (2010) *V-Mo based catalysts for ods of diesel fuel. Part II. Catalytic performance and stability after redox cycles*. Catalysis Today, 150, 237-243.
- Guillén, D. (2019). *Efecto del Fe en catalizadores de W y Mo soportados en alúmina para desulfuración oxidativa*. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.

- Gutiérrez, A. (2000). *Caracterización de catalizadores de W y NiW soportados sobre óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂*. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
- Gutiérrez, J. (2018). *Contaminación Atmosférica*. Tesis de maestría en Ingeniería Ambiental. Universidad Tecnológica de La Habana. Facultad de Ingeniería Química.
- Habashi, F., Mikhail, S., Vo Van, K., (1976). *Reduction of sulfates by hydrogen*. Canadian Journal of Chemistry, 54, 3646-3650.
- Horsley, J. Wachs, I. Browns, J. (1987) *Structure of Surface Tungsten Oxide Species in the WO₃/Al₂O₃ Supported Oxide System from X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Raman Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry. 91, 4014-4020.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), (2017). *Estudio de la Calidad de los Combustibles Fósiles y su Impacto en el Medio Ambiente*. México.
- Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F.M., Hajji, A.A., Koseoglu, R. (2011). *Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels*. Science and Engineering, 53, 199-225.
- Jonsson, T. (2007) *Microscopy of high temperature oxidation of iron and some stainless steels*. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Chalmers University of Technology. Department of Applied Physics.
- Jozwiak, W., Kaczmarek, E., Maniecki, T., Maniukewicz, W. (2007). *Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres*. Applied Catalysis A: General 326, 17-27.
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, Belhouchet, H., Fantozzi, G., Trelkat, J. (2017). *Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 56, 47-54.
- López, M. (2015). *Estudio del efecto de la relación V-Mo en catalizadores para ODS*. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
- López, M., Cedeño, L. (2018). *Tungsten based catalysts for the oxidative desulfurization: surface species and partially reduced systems as key*

features to improve the activity. Journal of Applied Research and Technology, 16, 455-465.

- López, M., Álvarez, M.A., Cedeño, L. (2019). *Performance of WO_x-Vox based catalysts for ODS of dibenzothiophene compounds.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 95, 175-184
- Mangnus, P., Bos, A., Moulijn, J. (1994) *Temperature Programmed Reduction of Oxidic and Sulfidic Alumina-Supported NiO, WO₃, and NiO-WO₃ Catalysts.* Journal of Catalysis, 146, 437-448.
- Maron, S., Prutton, C. (1977). *Fundamentos de Fisicoquímica*, primera edición, Limusa, México.
- Martínez, J. (2019). *Producción de etileno por deshidratación de bioetanol utilizando heteropoliácidos soportados.* Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Michorczyk, P., Kustrowski, P., Chmielarz, L., Ogonowski, J. (2004). *Influence of redox properties on the activity of iron oxide catalysts in dehydrogenation of propane with CO₂.* Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 82, 121-130.
- Mitra, B., Wachs, I., Deo, G. (2006). *Promotion of the propane ODH reaction over supported V₂O₅/Al₂O₃ catalysts with secondary surface metal oxide additives.* Journal of Catalysis, 240, 151-159.
- Mosallanejad, S., Dlugogorski, B., Kennedy, E., Stockenhuber, M. (2018). *On the Chemistry of Iron Oxide Supported on γ -Alumina and Silica Catalysts.* ACS Omega, 3, 5362-5374.
- Munteanu, G., Ilieva, L., Andreeva, D. (1999). *TPR data regarding the effect of sulfur on the reducibility of α -Fe₂O₃.* Thermochimica Acta, 329, 157-162.
- Pan, X. (2011). *Sulfur Oxides: Sources, Exposures and Health Effects.* Encyclopedia of Environmental Health, 290-296.
- Rajendran, A., Cui, T., Fan, H., Yang, Z., Feng, J., Li, W. (2020) *A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment.* Journal of Materials Chemistry A, 8, 2246-2285.

- Reiche, M., Maciejewski, M., Baiker, A. (2000). *Characterization by temperature programmed reduction*. *Catalysis Today*, 56, 347-355.
- Rivoira, L. Juárez, J., Martínez, M., Beltramone, A. (2018). Iron-modified mesoporous materials as catalysts for ODS of sulfur compounds. *Catalysis Today*, 349, 98-105.
- Rouquerol, J., Rouqueronl, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids, methodology and applications*, 2nd ed. Academic Press.
- Secretaría de Medio Ambiente SEDEMA, (2012). *Inventario de Emisiones Contaminantes y de Efecto Invernadero*, México.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT, (2015). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México*, México.
- Song, C. (2003). *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. *Catalysis Today*, 86, 211-263.
- Spreitzer, D., Schenk, J. (2019). *Reduction of Iron Oxides with Hydrogen-A Review*. *Steel Research*, 90, 1900108.
- Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. (2010). *Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production*. *Catalysis Today*, 153, 1-68.
- Struckul, G. (1992). *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Sun, Y., Wu, Y., Shan, H., Wang, G., Li, C. (2014). *Studies on the promoting effect of sulfate species in catalytic dehydrogenation of propane over Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts*. *Catalysis Science & Technology*, 5(2), 1290-1298.
- Thomas, R., Beer, V., Moulijn, J. (1981). *A temperature programmed reduction study of gamma-alumina supported molybdenum and tungsten oxide*. *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, 90(12), 1349-1357.
- Todres, Z. (2003). *Organic Ion Radicals, Chemistry and Applications*. Marcel Decker, Inc.

- Toski, E. (2018). *Catalizadores trimetálicos de W, Fe y Mo para desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos presentes en diésel*. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
- Velázquez, A. (2017). *Catalizadores bimetálicos de óxidos de Fe y Mo en la desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos*. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
- Vermaire, D., van Berge, P. (1989). *The preparation of WO_3/TiO_2 and WO_3/Al_2O_3 and Characterization by Temperature Programmed Reduction*. Journal of Catalysis, 116, 309-317.
- Vieira, A., Rocha, G., Souza, P., Souza, H., Kiyohara, P. (2008). *Specific surface area and structures of aluminas form fibrillar pseudoboehmite*. Revista Materia, 13, 329-341.
- World Health Organization (2005). *Air Quality Guidelines, Germany*.
- World Health Organization. (2018, 2 de mayo) *Ambient (outdoor) air pollution*. Recuperado el 1 de octubre de 2019, de [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
- Xie, Y., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Cheng, J., Liu, W. (2016). *The effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles*. Nanoscale Research Letters, 11(1), 259-.
- Zielinski, J., Zglinicka, I., Znak, L., Kaszukur, Z. (2010). *Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen*. Applied Catalysis A 381 191-196.

Apéndices

Apéndice 1: Preparación de catalizadores

En esta sección se muestra un ejemplo del algoritmo de cálculo utilizado en la preparación de los catalizadores. La concentración de las soluciones precursoras utilizadas [metatungstato de amonio, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{62}$ y sulfato ferroso amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ se detalla a continuación.

Para preparar 2 g de un catalizador bimetalico, con 2 y 20 % masa de Fe y W (respectivamente) soportado en Al_2O_3 , se realizó lo siguiente:

$$\text{masa de Fe} = 2 \text{ g catalizador} \left(\frac{2 \text{ g Fe}}{100 \text{ g catalizador}} \right) = 0.04 \text{ g Fe}$$

$$\text{masa de W} = 2 \text{ g catalizador} \left(\frac{20 \text{ g W}}{100 \text{ g catalizador}} \right) = 0.4 \text{ g W}$$

$$\text{masa Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{ g} - 0.04 \text{ g Fe} - 0.4 \text{ g W} = 1.56 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

Debido a que la alúmina de los catalizadores preparados se sintetizó a partir de pseudobohemita (AlOOH) se debe considerar la siguiente reacción:



Por lo tanto, para obtener 1.56 g de Al_2O_3 es necesario considerar la relación estequiométrica:

$$1.56 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \left(\frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{101.933 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{2 \text{ mol AlOOH}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{60.0415 \text{ g AlOOH}}{1 \text{ mol AlOOH}} \right) = 1.8378 \text{ g AlOOH}$$

Adicionalmente se determinó que la pseudobohemita tiene un volumen de poros de $2.1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Por lo tanto, para encontrar el volumen de poros disponible en 1.8378 g de bohemita se realiza lo siguiente:

$$1.8378 \text{ g AlOOH} \left(\frac{2.1 \text{ cm}^3}{\text{g}} \right) = 3.85 \text{ cm}^3 = 3.85 \text{ mL}$$

Una vez que se conoce lo anterior es posible determinar los requerimientos de las soluciones precursoras:

Sustancia	Nomenclatura en cálculos	Masa molecular (g/mol)	Pureza (%)
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	SFA	392.14	98.5
$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{62}$	MWA	2956.3	89.11

$$\text{masa de SFA} = 0.04 \text{ g Fe} \left(\frac{1 \text{ mol Fe}}{55.847 \text{ g Fe}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol SFA}}{1 \text{ mol de Fe}} \right) \left(\frac{392.14 \text{ g SFA}}{1 \text{ mol SFA}} \right) \left(\frac{100 \text{ g}}{98.5} \right) = 0.2865 \text{ g}$$

$$\text{masa MWA} = 0.4 \text{ g W} \left(\frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MWA}}{12 \text{ mol MWA}} \right) \left(\frac{2956.3 \text{ g MWA}}{1 \text{ mol MWA}} \right) \left(\frac{100 \text{ g}}{89.11 \text{ g}} \right) = 0.6016 \text{ g}$$

Lo anterior permite conocer la concentración de MWA y SFA que debe haber en los poros en la disolución:

$$\text{Concentración de MWA} = \frac{0.6016 \text{ g}}{3.85 \text{ mL}} = 0.1562 \text{ g/mL}$$

$$\text{Concentración de SFA} = \frac{0.2865 \text{ g}}{3.85 \text{ mL}} = 0.0744 \text{ g/mL}$$

Apéndice 2: Ajuste de los datos experimentales a una cinética de pseudoprimer orden.

La rapidez de desaparición del reactivo limitante A ($-r_A$) en una reacción química es modelada por una ecuación matemática. Usualmente, el modelo es escrito como el producto de una constante de proporcionalidad (k_A) y de las concentraciones de las especies involucradas en la reacción (C_i). La ecuación A3.1 define, de manera general, la rapidez de desaparición del reactivo limitante.

$$-r_A = [k_A(T)][fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (\text{A3.1})$$

La magnitud k_A depende de la temperatura. La Ley de Arrhenius establece la relación matemática de esta dependencia.

La función más sencilla que se usa para representar la desaparición de un reactivo es el modelo de ley de potencia (Fogler, 2008). Por ejemplo, para la reacción $A + B \rightarrow C$ la ecuación A3.1 se puede expresar de la siguiente manera:

$$-r_A = k_A(T)C_A^\alpha C_B^\beta \quad (\text{A3.2})$$

Bajo ciertas condiciones, es posible simplificar la ecuación A3.2. Considérese que, en la reacción descrita, la concentración de uno de los reactivos es relativamente más grande, tanto que puede considerarse constante a lo largo del proceso. Tomando en cuenta esta consideración la ecuación A3.2 se transforma en la siguiente:

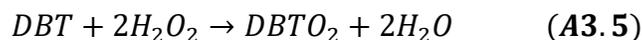
$$-r_A = kC_A^\alpha \quad (\text{A3.3})$$

En la ecuación A3.3 se ha reemplazado k_A por k . La nueva constante representa el producto ($k_A C_B^\beta$).

Si el exponente (α) al cuál se eleva la concentración de A es igual a 1, la constante k recibe el nombre de constante de rapidez de pseudoprimer orden. Bajo esta condición la ecuación A3.3 se escribe de la siguiente manera:

$$-r_A = kC_A \quad (\text{A3.4})$$

Experimentalmente se ha encontrado que cuando la oxidación de los DBTs se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno en exceso, la ecuación A3.4 describe apropiadamente la cinética de la reacción. La ecuación A3.5 describe la oxidación del DBT con peróxido de hidrógeno.



En la sección 4.3 se presentaron los valores de k para la oxidación de los DBTs empleando los catalizadores sintetizados en este trabajo. Estos datos se obtuvieron

haciendo un ajuste de los datos experimentales con respecto a una curva teórica predicha por el modelo de la ecuación A3.4. Para ello, es necesario combinar la ecuación A3.4 con el balance de materia para un reactor por lotes de volumen constante (ecuación A3.6) de la siguiente manera:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A \quad (\text{A3.6})$$

Sustituyendo A3.4 en A3.6:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad (\text{A3.7})$$

Resolviendo la ecuación A3.7 se obtiene lo siguiente:

$$\ln(C_A) = -kt + C \quad (\text{A3.8})$$

Donde C es la constante de integración. Para determinar su valor, se considera la siguiente condición inicial:

$$t = 0; C_A = C_{A0} \quad (\text{A3.9})$$

Con la condición inicial se encuentra que $C = \ln(C_{A0})$ y la ecuación A3.8 se escribe como sigue:

$$\ln(C_A) = -kt + \ln(C_{A0}) \quad (\text{A3.10})$$

La ecuación A3.10 puede ser escrita en términos de la conversión del reactivo A si se considera la siguiente definición de conversión (X):

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (\text{A3.11})$$

Al combinar la ecuación A3.10 y A3.11 se obtiene la siguiente expresión:

$$X = 1 - \exp(-kt) \quad (\text{A3.12})$$

Si se asigna un valor a k y se grafican los valores de conversión para diferentes tiempos desde 0 a 90 minutos se obtiene una curva que predice la desaparición de los DBTs. El valor de k será seleccionado en función de los puntos experimentales obtenidos de cromatografía. El objetivo es que la curva se traslape lo mejor posible con los datos experimentales.

La ecuación A3.12 además de predecir la desaparición de los DBTs, también modela la producción de sulfonas (P) definida de la siguiente manera:

$$P = \frac{C_{DBTO_2}}{C_{DBT\text{ inicial}}} = 1 - \exp(-k_p t) \quad (\text{A3.13})$$

El subíndice de k , en A3.13, indica que la constante es de producción.

A partir de la [figura A3.1](#) hasta la [figura A3.4](#) se muestran los gráficos de conversión de DBTs y producción de sulfonas usando los catalizadores reducidos a 630 y 900°C. Además, las curvas de ajuste de los datos experimentales son mostrados.

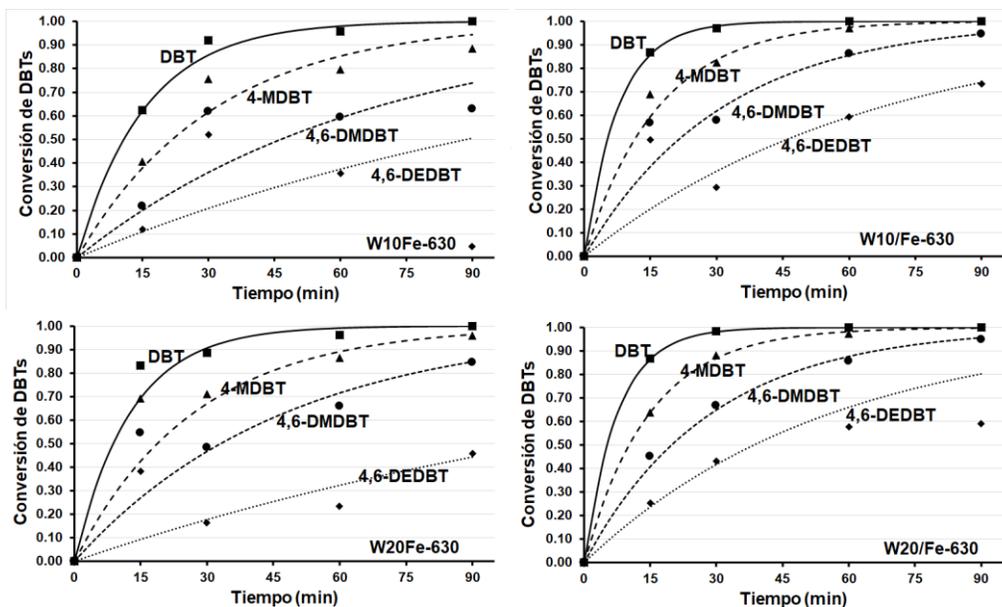


Figura A3.1 Conversión de los DBTs con catalizadores bimetalicos reducidos a 630°C

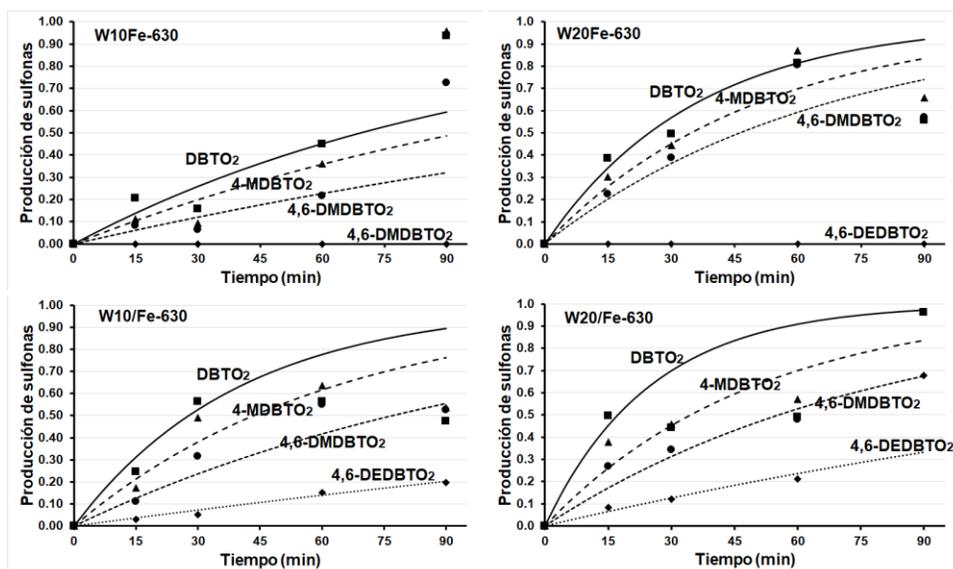


Figura A3.2 Producción de sulfonas con los catalizadores reducidos a 630°C

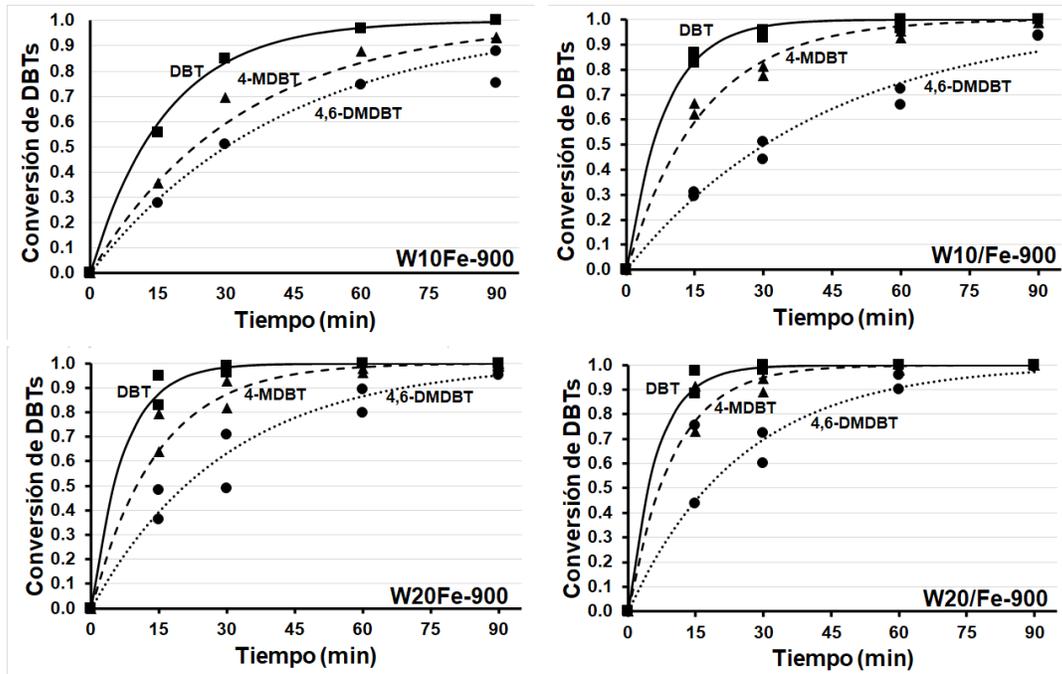


Figura A3.3 Conversión de los DBTs usando catalizadores reducidos a 900°C

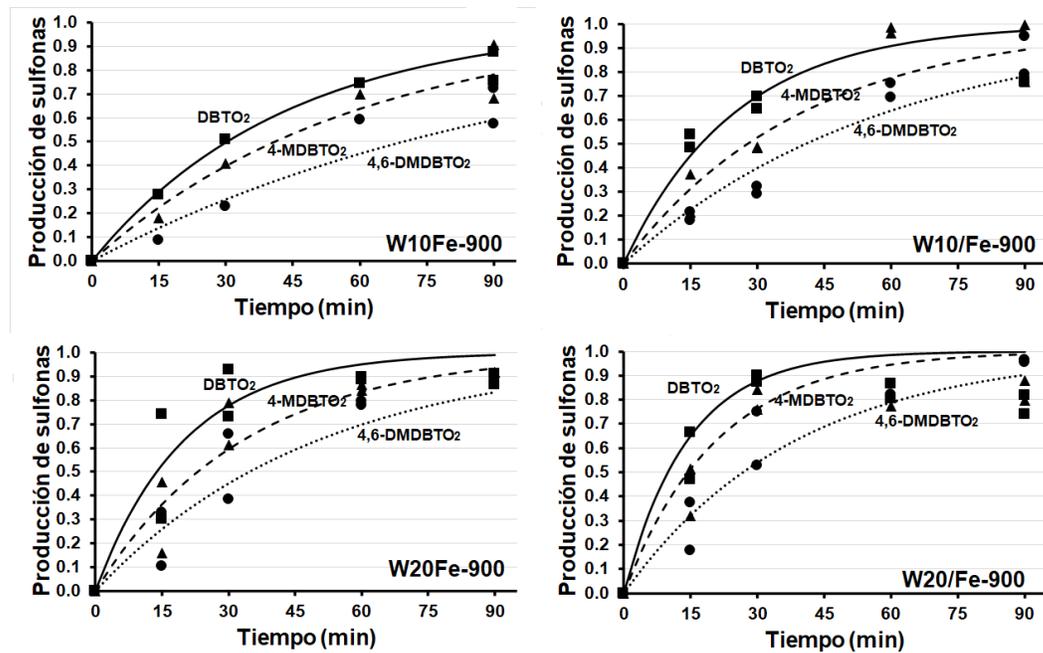
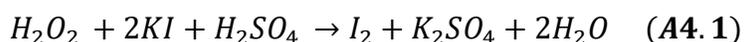


Figura A4.4 Producción de sulfonas usando catalizadores reducidos a 900°C

Apéndice 3. Titulaciones yodométricas.

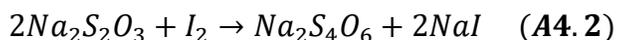
En muchos procesos donde se requiere determinar la concentración de un agente oxidante, las titulaciones yodométricas son aplicables. Su uso en la cuantificación del peróxido de hidrógeno durante las pruebas de actividad de la sección 4.4 es factible.

Las titulaciones yodométricas realizadas consisten en la cuantificación indirecta del peróxido de hidrógeno. Para realizar este proceso, es necesario hacer reaccionar a la sustancia oxidante con el ion yoduro en medio ácido. La siguiente reacción química describe el proceso:



La reacción A4.1 es termodinámicamente cuantitativa a condiciones normales de temperatura y presión, sin embargo, es necesario adicionar una pequeña cantidad de heptamolibdato de amonio (catalizador) con la intención de favorecer la cinética del proceso.

El siguiente paso consiste en cuantificar el yodo (I_2) producido durante la reacción A4.1. Para hacerlo, es necesario titularlo con una solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) previamente estandarizado. La reacción redox que describe esta transformación es la siguiente:



Durante las titulaciones yodométricas, el volumen de tiosulfato consumido por la reacción A4.2 es registrado. Con este valor y las relaciones estequiométricas proporcionadas por la reacción A4.1 y A4.2 es posible determinar la concentración de peróxido de hidrógeno que había originalmente.

Cuantificar el peróxido de hidrógeno, durante las pruebas de actividad de la sección 4.4, garantiza que la relación oxidante/azufre se mantiene en los niveles deseados para la óptima conversión de los DBTs ($2 < O/S < 6$). Por otro lado, es posible modelar la cinética de la reacción con una ley de potencias de pseudoprimer orden.

Las titulaciones se realizaron con muestras tomadas del reactor a los 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción. A continuación, se describe la metodología detallada para realizar las valoraciones.

1. Se adicionan 20 mL de una disolución de ácido sulfúrico (1:20) a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente, se mezcla con 2.5 mL de yoduro de potasio (0.24 M) y 3 gotas de una disolución de heptamolibdato de amonio (20%).
2. Del reactor se toma una alícuota (0.5 mL) y se vierte en el matraz que contiene a la disolución ácida. Un cambio en la coloración debe ser observado. La solución debe tornarse café.

3. La solución de color café se titula con tiosulfato de sodio valorado (0.013M). La adición gradual de tiosulfato generará una transición de color desde el café hasta llegar al amarillo. Cuando la solución ha adquirido una tonalidad amarilla pálida es necesario agregar unas gotas de almidón el cual funciona como indicador. La adición de tiosulfato continua hasta que la disolución se torne incolora. En este punto se ha alcanzado la equivalencia.

En la sección 4.4 se muestran gráficos que relacionan la cantidad de agente oxidante en función del tiempo de reacción. Se puede ver que, en algunos casos, fue necesario adicionar peróxido de hidrógeno cuando la relación O/S era cercana a dos. Las adiciones sucesivas de peróxido permitan mantener las condiciones óptimas de reacción y alcanzar una conversión de DBTs adecuada. Las limitaciones impuestas por el equilibrio químico se solventan de esta forma ([Cedeño y col. 2005](#)).

Apéndice 4: Consumo de H₂ en la reducción de las especies soportadas

En la sección 4.1 se presentaron los resultados del consumo de H₂ en las reacciones de reducción que ocurren en el proceso de TPR. A continuación, se muestra a detalle el procedimiento realizado para conocer dichos valores.

Es necesario mencionar que para cuantificar el H₂ consumido en cada etapa de reducción, se debe conocer el área bajo la curva de los perfiles TPR; esta es proporcional a la cantidad de H₂ que se ocupó para cambiar el estado de oxidación de las especies soportadas. Sin embargo, el consumo del agente reductor no se obtiene directamente de esta magnitud. Para conocer el gasto de H₂ durante la reacción es necesario conocer la equivalencia entre una unidad de área bajo la curva y el hidrógeno necesario para alcanzar ese grado de reducción. A esta equivalencia se le denomina *factor de reducción (F_{red})*. Para calcular el F_{red} es necesario reducir totalmente una cantidad conocida de un compuesto (patrón). Dentro de las sustancias cuya reducción es total, se encuentra el Ag₂O el cual fue empleado en este trabajo.

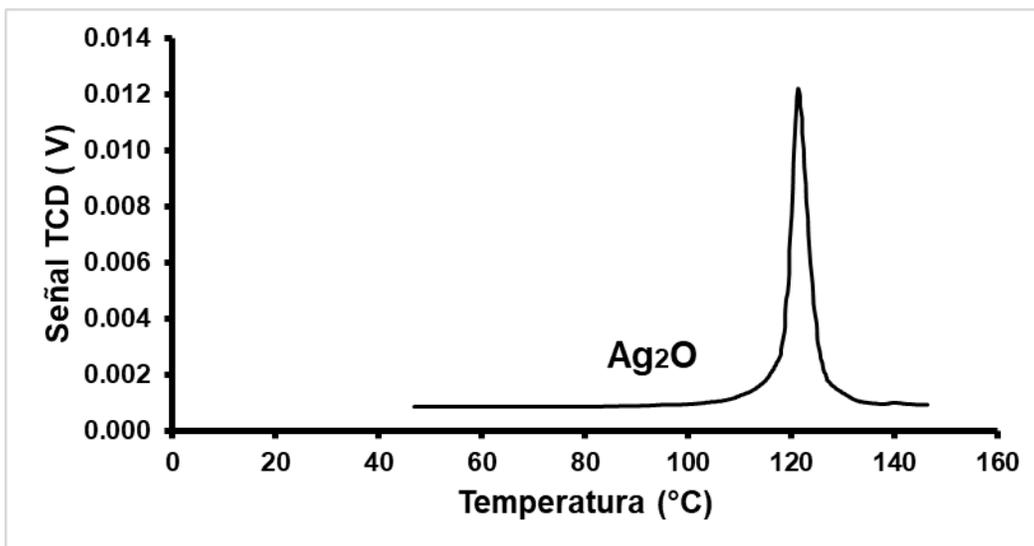
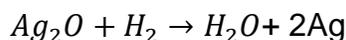


Figura A2.1 Perfil de reducción del compuesto patrón de Ag₂O

El primer paso consiste en obtener el perfil TPR del Ag₂O. En este trabajo se sometió a reducción a temperatura programada 0.02 g de óxido de plata y su perfil de reducción se muestra en la figura A2.1. Cuando se obtiene el diagrama de reducción es posible determinar el valor del área bajo la curva. Para estimar la magnitud del área se empleó el software OriginPro 8 y el valor determinado fue de **0.06661 °C V**. El siguiente paso es conocer cuántos moles de hidrógeno se redujeron, para ello, se emplea la reacción de reducción:



$$mol H_2 = 0.02 g Ag_2O \left(\frac{1 mol Ag_2O}{231.74 g Ag_2O} \right) \left(\frac{1 H_2 mol}{1 mol Ag_2O} \right) = 0.0000863 mol$$

Cuando se conoce el hidrógeno necesario para reducir completamente el óxido de plata, así como el área bajo la curva es posible determinar el valor del factor de reducción.

$$F_{red} = \frac{\text{moles } H_2 \text{ consumidos}}{\text{área bajo la curva}} [=] \frac{\text{mol}}{^{\circ}C V}$$

$$F_{red} = \frac{0.0000863 \text{ mol}}{0.066661 \text{ } ^{\circ}C V} = 0.00129 \frac{\text{mol}}{^{\circ}C V}$$

De la misma forma en que se determinó el valor del área bajo la curva en la figura A2.1 es posible determinar la magnitud del área en los TPR de la sección 4.1. Al multiplicar dichos valores por el F_{red} se obtiene el consumo de hidrogeno asociado a cada etapa de reducción.

Si el área bajo la curva de los termogramas fuese de $0.273 \text{ } ^{\circ}C V$ entonces el consumo de hidrógeno sería el siguiente:

$$\text{mol } H_2 = 0.273 \text{ } ^{\circ}C V \left(0.00129 \frac{\text{mol}}{^{\circ}C V} \right) = 0.00035 \text{ mol} = 0.35 \text{ mmol}$$

Si la muestra analizada en TPR fue de 0.25 g entonces el consumo de H_2 por gramo de catalizador se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Consumo de } H_2 = \frac{0.35 \text{ mmol}}{0.25 \text{ g}} = 1.4 \frac{\text{mmol } H_2}{\text{g cat}}$$

Apéndice 5. Isotermas de adsorción

El equilibrio de adsorción que se produce en un sistema gas-sólido se puede representar gráficamente mediante una isoterma de adsorción. Al mantener la temperatura constante, la cantidad del gas que se adsorbe sobre la superficie depende exclusivamente de la presión. La forma de la isoterma puede ser diferente para cada sistema en particular, no obstante, las isotermas se han podido agrupar en seis clases. La [figura A5.1](#) ilustra la clasificación propuesta por la IUPAC.

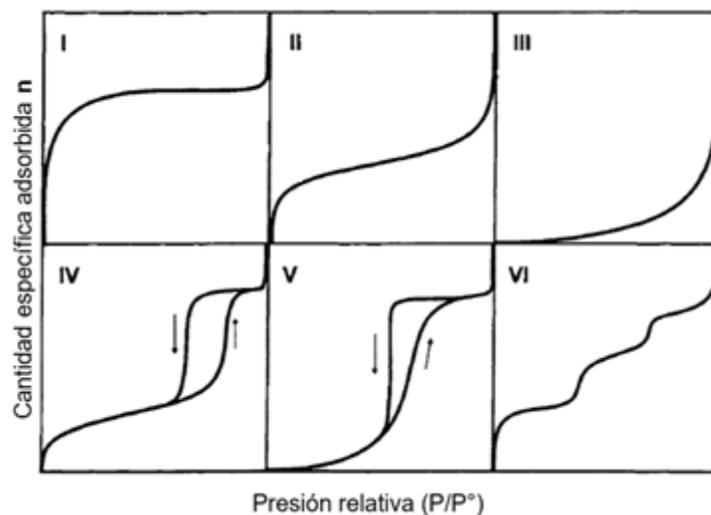


Figura A5.1 Isotermas de adsorción propuestas por la IUPAC ([Rouquerol y col. 1999](#))

Se han reportado las siguientes características respecto a las isotermas de adsorción ([Rouquerol y col. 1999](#)):

- En la isoterma de *Tipo I*, la adsorción del gas ocurre con relativa rapidez a presiones bajas. Conforme la superficie se recubre con moléculas de gas, la cantidad adsorbida ya no incrementa significativamente. En los sistemas donde ocurre adsorción química es usual encontrar isotermas del tipo I ([Maron y col. 1977](#)).
- La forma que tienen las isotermas *Tipo II* es un indicio de que las capas adsorbidas incrementan su grosor, de manera progresiva, con el incremento de la presión relativa. La adsorción sobre sólidos no porosos o macroporosos usualmente genera isotermas del *Tipo II*.
- Las isotermas de *Tipo III* son poco comunes y son indicativas de una interacción débil entre el adsorbente y el adsorbato.
- Las isotermas que pertenecen a la clase IV presentan un lazo de histéresis. Son características de materiales mesoporosos. La rama inferior resulta de la adición progresiva de moléculas de gas. La rama superior representa la

desorción. Se dice que los lazos de histéresis se forman debido al fenómeno de *condensación capilar*.

- Las isothermas de *Tipo V* son poco comunes y al igual que las de *Tipo III* son indicadores de una interacción débil entre el sólido y el gas. Las isothermas de esta clase presentan un lazo de histéresis el cual está asociado al proceso de llenado y vaciado de los poros.
- Las isothermas de *Tipo VI* son difíciles de encontrar y son asociadas a la adsorción capa por capa en sistemas con superficies altamente uniformes.

Como se mencionó anteriormente, los lazos de histéresis, que se presentan en las isothermas de adsorción, son ocasionados por el fenómeno conocido como *condensación capilar*. La forma de los lazos depende del sistema, sin embargo, el tipo de histéresis que producen materiales mesoporosos se puede clasificar en cuatro categorías. La figura A5.2 muestra gráficamente la clasificación.

- *Histéresis H1*: Este tipo de histéresis está presente en adsorbentes con una distribución de poros estrecha y con relativa uniformidad.
- *Histéresis H2*: La histéresis de esta clase está asociada con materiales cuya estructura porosa es compleja. Los poros en este tipo de materiales están estrechamente interconectados y exhiben diferentes formas y tamaños
- *Histéresis H3 y H4*: Los materiales que presentan esta clase de histéresis están compuestos por poros hechos de agregados de partículas laminares o en forma de ranuras.

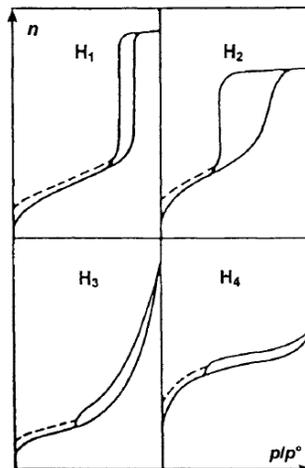


Figura A5.2 Clasificación de la IUPAC para los lazos de histéresis (Rouquerol y col 1999)

Apéndice 6. Material suplementario: artículo aceptado en *Catalysis Today*

El trabajo presentado en este apéndice complementa la investigación realizada para catalizadores bimetálicos a base de óxidos de Fe y W. Los mismos catalizadores discutidos en este trabajo fueron analizados por poderosas técnicas de caracterización como Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía Raman y Raman *Operando*. Algunos de los resultados importantes, así como algunas conclusiones útiles ya fueron utilizadas en el capítulo 4 de análisis y resultados. Sin embargo, se recomienda leer el siguiente apéndice para obtener más información respecto a los catalizadores bimetálicos Fe-W.



Effect of iron incorporation on W based catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene compounds

Mauricio Lopez Luna^a, Manuel A. Taboada-Ortega^a, Marco A. Alvarez-Amparán^{b,*}, Luis Cedeño-Caero^{a,*}

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México

^b Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México

ARTICLE INFO

Keywords:

Oxidative desulfurization
W based catalysts
Dibenzothiophene compounds
Ultra-low sulfur fuels
W-Fe based catalysts
Operando Raman

ABSTRACT

New WFe oxides based catalysts were prepared by successive or simultaneous impregnation method on pseudo boehmite in order to understand the role of Fe and evaluate the influence of the preparation method, W loading, and partial reduction of supported species, on the oxidative desulfurization (ODS) performance of dibenzothiophene compounds (DBTs). The catalysts were characterized by SEM-EDS, N₂ physisorption, TPR, XPS and Raman spectroscopy (*Operando* and *ex-situ* conditions). According to the results, the promoting effect of Fe favors the formation of hydrated WO₆ species, mainly in partially reduced samples. The increase of the catalytic activity of up to 7 times using partially reduced catalysts (compared to calcined catalysts) was attributed to the presence of hydrated WO₆ species. The above performance allows to achieve ultra-low sulfur content fuels (< 10 ppm).

1. Introduction

In recent years, stringent regulations have been applied to fossil fuels around the world. Ultra-low sulfur content is required in diesel fuel and gasoline (10 ppm and 30 ppm, respectively) [1]. Traditionally, sulfur compounds removal is carried out by the hydrodesulfurization process (HDS) and in this sense, thiols, sulfides and disulfides can be removed efficiently [1,2].

To the removal of the most refractory sulfur compounds, that is the alkyl-substituted dibenzothiophene derivatives (DBTs), advanced HDS processes are necessary. This challenge for the HDS processes requires high investment costs, high reaction temperature (up to 400 °C), high H₂ pressure (up to 10 MPa) into the reactor, increase of reactor volume, and more active catalysts [2,3]. Because of the HDS limitations, an alternative or complementary process for removing DBTs from diesel fuel is required. The oxidative desulfurization (ODS) is a potential complementary process due to mild operational conditions (<100 °C and atmospheric pressure) and high DBTs conversion [4,5]. In the ODS process, the DBTs are oxidized to the corresponding sulfones, which are polar compounds that can be easily removed by adsorption, ionic exchange, distillation or extraction using organic solvents [1–5].

The most used catalysts are composed by transition metal oxides as active phase, with high oxidation state or high Lewis acidity, supported on a high surface area support [3,4]. Several oxides such as Al₂O₃, ZrO₂,

TiO₂, SiO₂ or mixed oxides, have been used as catalytic supports to ODS catalysts. Among all oxides Al₂O₃ is commonly used due to thermal and mechanical resistance, great surface area, good pore texture, well-known Al-OH surface groups and by the easy acquisition [3–5]. Alumina supported Mo catalysts have shown high activity in the ODS process. However, Mo based catalysts tend to be leached in the reaction medium [6]. Therefore, research on new catalytic materials is necessary in order to develop more stable catalysts. In addition, bimetallic and trimetallic catalysts have been tested in ODS and they have shown promising results [7]. Particularly, MoWFe based catalysts have proved to be capable of DBTs oxidation. These trimetallic catalysts show that Fe addition to MoW based catalysts generates a strong Fe-support interaction, which promotes the dispersion of Mo and W species. MoWFe calcined catalysts and, after reduction up to 900 °C, improved the ODS activity due to the greater amount of exposed active sites, such as low-interaction W species and high-interaction octahedral Mo species [8]. Nevertheless, it is necessary to describe in detail the Fe promoting effect only on monometallic catalysts such as W/Al₂O₃ (or Mo/Al₂O₃) and mainly when the synthesis conditions change, i.e., the impregnation method, the metallic load, the support or the amount and type of partially reduced surface species. Additionally, previous research [9] has shown that a combination of vanadium oxides and S species promoted the ODS activity of DBTs, therefore we expect that a similar behavior to

* Corresponding authors.

E-mail addresses: MAvarezAm@iingen.unam.mx (M.A. Alvarez-Amparán), caero@unam.mx (L. Cedeño-Caero).

be present with W oxides and S species. In this sense, it is necessary to understand the role of W, Fe and S species in the ODS performance.

Then, the aim of this research is to elucidate in detail the role of Fe on the catalytic performance of WFe catalysts through the establishment of the best preparation conditions of alumina-supported bimetallic catalysts to identify the involved species in the catalytic ODS process. In order to accomplish this task, the preparation method, catalyst composition and the effect of the reduction of the supported species were evaluated. Catalytic materials were characterized by Temperature Programmed Reduction (TPR), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), N₂-physisorption, X-ray Photoelectron (XPS) and Raman Spectroscopy and additionally *Operando* Raman Spectroscopy was carried out to a careful analysis of the surface species and also to validate experimentally the reaction mechanism with WFe catalysts. Also, the ODS performance (expressed as pseudo first order kinetic constants) was analyzed based on the surface-active species elucidated by these techniques.

2. Experimental

All reagents were commercial products (Sigma-Aldrich) and were used without further treatment. For the two-phase ODS reaction system, the model solution was prepared by dissolving 1 g of each DBT compound (DBT, 98%; 4-MDBT, 96%; and 4,6-DMDBT, 97%) in 1 L of acetonitrile (MeCN, 99.9%). The determined S content was 609 ppm: 217 ppm of DBT, 206 ppm of 4-MDBT and 186 ppm of 4,6-DMDBT.

2.1. Catalysts preparation and characterization

WFe oxides based catalysts on alumina were prepared by successive or simultaneous impregnation of the metal precursor salts. The support (pseudo boehmite) was impregnated with aqueous solutions of ammonium ferrous sulfate [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂] and ammonium metatungstate [(NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₂]. The concentration of the precursor solutions was established according to the desired metal loading of W (10 and 20 wt%) and Fe (2 wt%). These metal loadings were selected according to previous works [8–10].

Impregnation of the support was performed by two different ways: (1) simultaneous method, when the precursor solutions of Fe and W were added at the same time to the pseudo boehmite, and (2) successive method, when the Fe was added to the pseudo boehmite, after it was calcined and later the W solution was impregnated. After each impregnation step, all samples were aged at room temperature for 24 h and then, dried at 120 °C for 24 h. Finally, the samples were calcined at 500 °C for 6 h.

Catalysts were labeled according to W loading (10 or 20 wt%). A slash was used to indicate the successive impregnation method. For instance, W20/Fe refers to the sample successively impregnated with 20 wt% of W, on the alumina already impregnated with Fe.

A small portion of all calcined catalysts was subjected to a H₂-Temperature Programmed Reduction (TPR) process, one set of samples was reduced up to 630 °C and a second set was reduced up to 900 °C. Those catalysts were labeled in the same way as the calcined catalysts, with an additional number that corresponds to the final maximum reduction temperature: 630 or 900. Table 1 summarizes the features of the prepared catalysts and their nomenclature.

TPR experiments were performed in a conventional apparatus. The calcined catalysts (0.25 g) were treated with a H₂/Ar reducing mixture (70.3% H₂, 21 cm³/min). The temperature was increased at a constant heating rate (10 °C/min) up to the desired final reduction temperature (630 or 900 °C). When the system reached the final reduction temperature, the reducing mixture was switched to pure Ar flow. A thermal conductivity detector (TCD) was used to measure the H₂ consumption. Furthermore, TPR equipment was coupled with a UV–vis spectrophotome-

Table 1
Prepared catalyst and elemental composition obtained by SEM-EDS.

Catalyst	W theoretical (%)	Impregnation method	Final reduction temperature ^a (°C)	Elemental composition		
				S (%)	Fe (%)	W (%)
W10Fe	10	Simultaneous	only calcined	2.46	3.90	10.05
W20Fe	20	Simultaneous	only calcined	2.25	2.44	18.95
W10/Fe	10	Successive	only calcined	2.23	2.97	15.56
W20/Fe	20	Successive	only calcined	2.01	2.47	21.61
W10Fe-630	10	Simultaneous	630	1.03	3.54	12.81
W20Fe-630	20	Simultaneous	630	0.76	2.90	20.34
W10/Fe-630	10	Successive	630	0.78	2.33	13.34
W20/Fe-630	20	Successive	630	0.54	2.71	24.31
W10Fe-900	10	Simultaneous	900	–	–	–
W20Fe-900	20	Simultaneous	900	0.00	1.96	22.01
W10/Fe-900	10	Successive	900	–	–	–
W20/Fe-900	20	Successive	900	0.00	3.14	26.32

^a All catalysts were calcined. Partially reduced catalysts were obtained in TPR equipment after the calcination step.

ter (Unicam helios α, operated at fixed wavelength of 200 nm), and to a mass spectrometer (Bell Mass).

The elemental composition of the catalysts was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Jeol JSM-5900 LV microscope equipped with an energy dispersive X-ray elemental system (EDS) Oxford-ISIS. Textural properties were measured by N₂ physisorption isotherms using a Tristar Micrometrics apparatus. Each sample was previously degassed for 12 h in vacuum at 300 °C.

XPS experiments were performed in an ultra-high vacuum system (base pressure 3 × 10⁻¹⁰ bar), using a monochromatic Al Kα x-ray source (hν = 1486.6 eV) and a hemispherical analyzer (Phobios 150, SPECS GmbH). For all the samples, the Al 2p core level peak was used as an internal standard. The position of Al 2p photoelectron line was set at 74.3 eV, corresponding to γ-Al₂O₃ [11]. Due to the insulator nature of all the samples, an electron flood gun was used for charging compensation (FG 15/40, SPECS GmbH). All XPS data processing was performed using CasaXPS software; when peak fitting is shown, Voigt type profiles were used together with a Shirley-type background.

Raman and *Operando* Raman spectroscopy experiments were performed using a green laser (λ = 532 nm, Max. power 45 W) as excitation source. The spectrometer was equipped with a 2400 lines/mm grating and charge-coupled device detector. The Raman spectrometer was coupled to a microscope (Leica Microsystems, DM2500M) equipped with an air objective (Leica Microsystems, 20x, NA 0.45) for the conventional experiments and a water immersion objective (Leica Microsystems, 63x, NA 0.9) for the *Operando* experiments. Before each spectrum collection, the system was calibrated using a Si(100) single crystal as reference (520.5 cm⁻¹). The *Operando* experiments were performed using a borosilicate vessel as reactor with a top aperture accessible to the Raman spectrometer. Inside the vessel, the reaction was performed as described in the *Catalytic experiments* section.

2.2. Catalytic experiments

Typically, there are three phases involved in the ODS of DBTs: fuel phase, extraction solvent, and a solid catalyst. Sulfur compounds are extracted from the fuel to the extraction solvent. Then, DBTs react with an oxidant agent. According to previous research [12], the extraction of

DBTs from the fuel is faster than the oxidation step. Therefore, in this work, the catalytic activity tests were performed in a simplified two phases system where DBTs were dissolved in the solvent extraction.

ODS activity tests were carried out in a batch reactor, which was immersed in a recirculating bath with thermostat control to keep the temperature constant at 60 °C, and was operated at atmospheric pressure. The catalyst (100 mg) was added to the reactor with a model mixture containing 609 ppm of S (50 mL) under vigorous stirring (750 rpm). The model solution was prepared by dissolving DBTs (DBT, 98%; 4-MDBT, 96%, and 4,6-MDBT, 97%) in acetonitrile-H₂O₂ was used as an oxidant agent, and the initial molar ratio of oxidizing agent/sulfur compound (O/S) was 6.

The reaction products were analyzed by gas chromatography using an HP5890 Series II Gas Chromatograph with a PONA capillary column (Methyl Silicon Gum, 50 m x 0.2 mm x 0.5 μm). Reagent and product identifications were achieved with gas chromatograph (7890B, Agilent Technologies) coupled to a mass spectrometer (MS 5977 A). Iodometric titration of small samples of the reactor were performed to follow the oxidant decomposition and prevent diminishing the O/S ratio to less than 2 (O/S = 2, stoichiometric ratio).

3. Results and discussion

First, the characterization results of the catalysts by N₂-physorption, SEM-EDS, TPR, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy will be shown. Later, the ODS results will be discussed in terms of the ODS activities and the catalytic surface species evaluated by *Operando* Raman.

3.1. N₂-physorption and SEM-EDS

For all catalysts, the N₂-adsorption isotherms (see Fig. S1 in Supplementary Information) displayed an IV type isotherm with a H3 type hysteresis loop. This kind of adsorption is characteristic of mesoporous materials. Table S1 shows the textural properties determined by this technique. The surface area of W20/Fe-900 (148 m²/g) decreased up to 50%, compared with the 295 m²/g for bare γ-Al₂O₃ (obtained by pseudo boehmite calcination).

Based on the reported results, the supported catalysts showed lower values of surface area than the support, in agreement with former reported catalysts [13–15]. It can be observed that there was a clear dif-

ference of surface area between calcined and reduced catalysts as well. The considerable decrease in surface area of the reduced catalysts was probably caused by the collapse of micropores in the support [10]. Additionally, a small difference between W20Fe and W20/Fe in surface area of 12% was observed. This suggests that successive and simultaneous methods probably allowed similar distribution of W and Fe species on the support.

SEM-EDS mapping of W10Fe and W10/Fe is presented in the Fig. S2a. In general, the mapping suggested that simultaneous methods improved the Fe and W species distribution on the support at a microscale level. A similar behavior can be observed in elemental mappings of the high W loading catalysts (see Fig. S2b). Fig. S2c shows micrographs of W20Fe and W20/Fe. Elemental mappings of W10Fe-630 and W10/Fe-630 are shown in Fig. S2d. It can be noticed that thermal treatment did not generate aggregates of Fe or W over the support surface, showing a more homogeneous phase distribution at microscale than the catalysts only calcined. This effect is more clearly appreciated in the W10/Fe-630.

According to previous work [8], Fe species occupy holes and defects of the alumina when is well distributed on the catalytic surface, therefore W species insertion in the alumina lattice is avoided, promoting the ODS activity. The reduced catalysts at 900 °C exhibited a similar behavior.

3.2. Temperature programmed reduction (TPR)

The thermograms obtained by TPR (TCD and UV signals) of all calcined catalysts are shown in Fig. 1. The Fig. 1A shows the TPR profiles of the catalysts prepared by simultaneous method.

In the high temperature zone, W10Fe and W20Fe exhibit well defined reduction peaks with a maximum temperature of reduction (T_{max}) at 883 and 852 °C (respectively). The H₂ consumption at this high temperature, is associated with octahedral (WO₆) and tetrahedral (WO₄) surface species [16,17], which are reduced from W⁶⁺ to W⁴⁺ species. The reduction of W 20% samples took place at a lower temperature than the W 10% samples. This shift to lower reduction temperatures was associated with a greater amount of WO₆ species compared to WO₄ species, since octahedral W species reduction starts at lower temperature than tetrahedral W species [18,19]. The reduction in the medium temperature zone for W20Fe (Fig. 1A) showed a small peak at T_{max} of 550 °C. As expected from previous works, octahedral W species (with

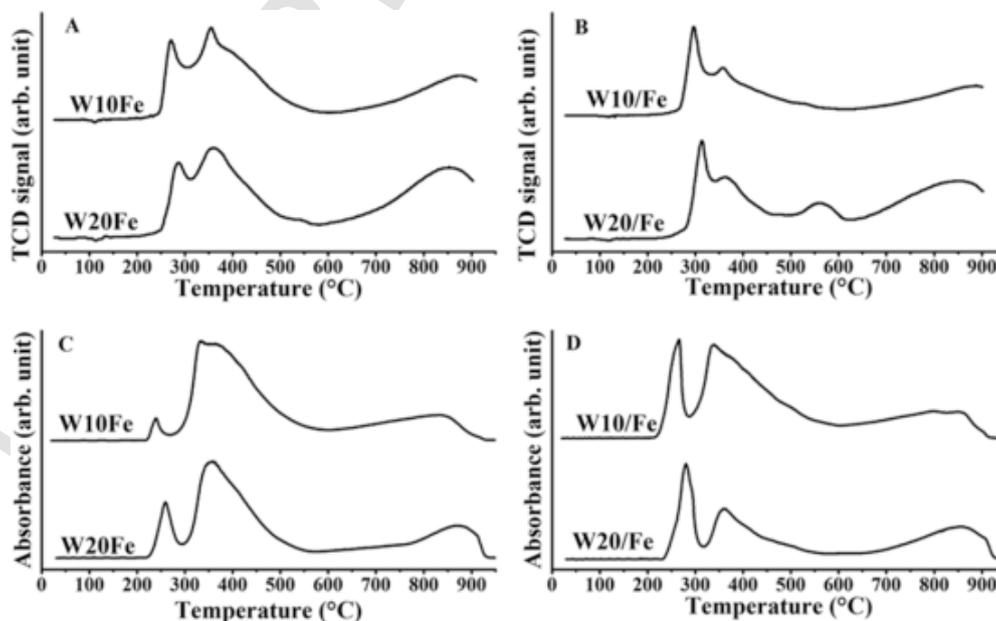


Fig. 1. TPR profiles of the catalysts prepared by simultaneous method (A and C) and successive method (B and D), with TCD signal (A and B) and UV signal (C and D).

low interaction on the support) were generated [10], although it could be also due to the presence of Fe species (strongly interacting to the support) [8].

The two well defined peaks between 200 and 500 °C (Fig. 1A) are attributed to reduction of Fe oxides. The reduction process involves two steps: (1) Fe₂O₃ to Fe₃O₄ and (2) Fe₃O₄ to Fe [20]. However, Fe²⁺ could be stabilized because of the interaction with the support, probably as ferrous oxide (FeO) or as iron aluminate (hercynite). It has been previously reported that FeO is only stable above 570 °C [21]. Therefore, iron aluminate formation is more likely to happen. Metallic iron (Fe⁰) formation could take place at high temperature (above 600 °C) because of the strong interactions with the support [22].

Fig. 1B shows the TPR profiles of the catalysts prepared by the successive method. Both catalysts (W10/Fe and W20/Fe) showed a well-defined peak at T_{max} of 886 and 840 °C, respectively. As was described before, this high temperature reduction process corresponds to W species reduction (WO₆ and WO₄) and the difference on T_{max} was caused by a different WO₆/WO₄ ratio. Additionally, W10/Fe and W20/Fe exhibit one well-defined peak at around 300 °C (Fig. 1B) which is characteristic of Fe₂O₃ to Fe₃O₄ reduction. On the other hand, a second peak was observed at 360 °C and was assigned to the Fe₃O₄ reduction to FeO and/or FeAl₂O₄ [22].

In order to estimate the contributions of the different species on the catalysts, TPR profiles were deconvoluted using a multi peak fit software (Origin 6.0). The results (expressed as Fe₂O₃/Fe₃O₄ and WO₆/WO₄ molar ratios) are shown in Table 2. Catalysts with high W loading (W 20%) exhibited a greater WO₆/WO₄ ratio compared with the minor W loading catalysts (W 10%). Then, the greater WO₆/WO₄ ratio corresponds to the major amount of octahedral W species.

The Fe₂O₃/Fe₃O₄ ratio is very similar for the catalysts with the same preparation method, therefore it can be inferred that Fe species interact in a similar way with the support. It is interesting to note that Fe₂O₃/Fe₃O₄ ratio is considerably greater for catalysts prepared by the successive method. This suggests that Fe species are probably more oxidized when catalysts were prepared by the successive method.

Since W species have a closer interaction with iron, they could induce the higher Fe₂O₃/Fe₃O₄ ratio in W10/Fe and W20/Fe [23]. However, a higher amount of Fe₂O₃ could be formed as consequence of the second calcination, during synthesis.

The catalysts prepared by the successive method (Fig. 1B) compared to those to prepared by simultaneous method (Fig. 1A) present higher reduction temperature for Fe oxides. The shift in the T_{max} of supported species is a measure of their reducibility and their interactions with the support [8,19], then the supported species with higher interaction need higher temperatures to react. Therefore, it is possible to suggest that Fe interacted strongly with the support occupying the holes and defects of the γ-Al₂O₃. Also, there is a shift to lower T_{max} of W species on catalysts simultaneously impregnated, suggesting that low-interaction species were generated on the support surface. Then, it can be proposed a greater amount of exposed W species.

Additionally, the H₂ consumption needed for reducing Fe oxides was higher than the expected stoichiometric value. This result suggests

Table 2

Hydrogen consumption, WO₆/WO₄ and Fe₂O₃/Fe₃O₄ molar ratios of bimetallic catalysts.

	H ₂ consumption by surface species (mmol)				Total H ₂ consumption (mmol)	WO ₆ /WO ₄ ratio	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ ratio
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	WO ₆	WO ₄			
W10/Fe	1.09	1.79	0.47	1.07	4.42	0.44	0.61
W20/Fe	0.82	1.36	0.92	1.64	5.37 ^a	0.56	0.60
W10Fe	0.70	2.51	0.39	1.07	4.67	0.36	0.28
W20Fe	0.63	2.50	0.78	1.71	5.62	0.46	0.25

^a The contribution of the small peak (at T_{max} = 550 °C) is included.

there were other species reacting with H₂ and the unexpected H₂ consumption was associated with sulfates reduction. There were remaining sulfates species from the Fe precursor solution. They reacted with H₂ to produce H₂S. This reaction is thermodynamically favored and occurred simultaneously with Fe-oxides reduction [24].

Spectra of UV signal obtained during TPR experiments (Fig. 1C and D) confirm the presence of sulfate species in the catalysts. TCD and UV profiles present similar tendencies for each reduction peak, especially for the peaks associated with Fe oxides reduction, indicating sulfate decomposition, and forming H₂S. H₂S evolution was tested and corroborated by the mass spectrometer coupled in line with TPR equipment. Furthermore, it was reported that it is possible to find FeS in the catalysts during the reduction [25]. Also, the total H₂ consumption was higher in simultaneously impregnated catalysts (W10Fe and W20Fe) than to successively impregnated catalysts, and it can be explained by the presence of sulfates species. According to SEM-EDS results (see Table 1), there could be more remaining sulfates when the simultaneous method was used.

3.3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

In order to shed light on the oxidation state of Fe and W surface species on the catalysts, the samples after calcination and after reduction at 900 °C were explored by XPS. Fig. 2A shows the Fe 2p region of the catalysts with 10% of W (calcined and reduced samples) prepared by successive and simultaneous methods. The W10Fe spectrum exhibited a profile in which it is possible to fit three Fe oxidation states. All samples showed a similar profile, with small differences on the contribution of the different Fe oxidation states.

The peak position of Fe 2p_{3/2} for Fe³⁺ have been reported between 710.6 and 711.2 eV [26,27]. As shown recently [28], calibration of the binding energy (BE) scale is not a trivial task and frequently it relays on C 1s adventitious carbon position, which can lead to wrong peak position assignments. In this work, the well-known position of γ-alumina Al 2p peak (74.3 eV) was used as reference [11]. As a result, the position of Fe 2p_{3/2} for Fe³⁺ was fixed at 711.0 eV, and the peak positions for the Fe²⁺ (709.4 eV) and Fe⁰ (706.7 eV) were fixed taking as reference the position of Fe 2p_{3/2} for Fe³⁺ in agreement with the references [26, 29,30]. For the sake of a proper peak fitting, the contribution of Fe 2p_{1/2} and the “shake up” features of Fe³⁺ and Fe²⁺ are also shown.

The Fe 2p region of W10Fe and W10/Fe are predominated by the Fe³⁺ contribution, however, the contribution of Fe²⁺ and Fe⁰ is lower for W10/Fe in comparison to W10Fe. This is probably caused by the second calcination W10/Fe underwent. This result indicates that the Fe oxidation state changes under the calcination treatment, probably due to a further oxidation of residual ferrous sulfate or a higher interaction between Fe species and support.

The spectra of S 2p of W10Fe and W10/Fe are shown in Fig. S3. Although W10/Fe underwent a second calcination, the S 2p signal (169.1 eV) did not disappear. Further oxidation results in a chemical shift of 0.6 eV toward lower BE, compared to W10Fe (169.7 eV). It suggests that the SO₄²⁻ species (peak position between 169.9 and 169.1 eV, depending on the counterion [31]) remained on the surface, probably bonded to the support.

The samples reduced did not show significant changes in the Fe 2p regions in comparison to the only calcined, mainly, the Fe⁰ contribution was slightly stronger after reduction. However, the comparison is hard since the samples were exposed to ambient conditions after reduction, which could lead to re-oxidation of Fe species. It is also possible that the Fe species are very stable and some of them remained partially oxidized after the reducing treatment.

The existence of Fe⁰, even on the samples only calcined (W10Fe and W10/Fe), could indicate the presence of isolated Fe metallic particles mixed in the catalyst. So, the increment of the metallic contribution on the reduced samples spectra could be explained by the presence of the

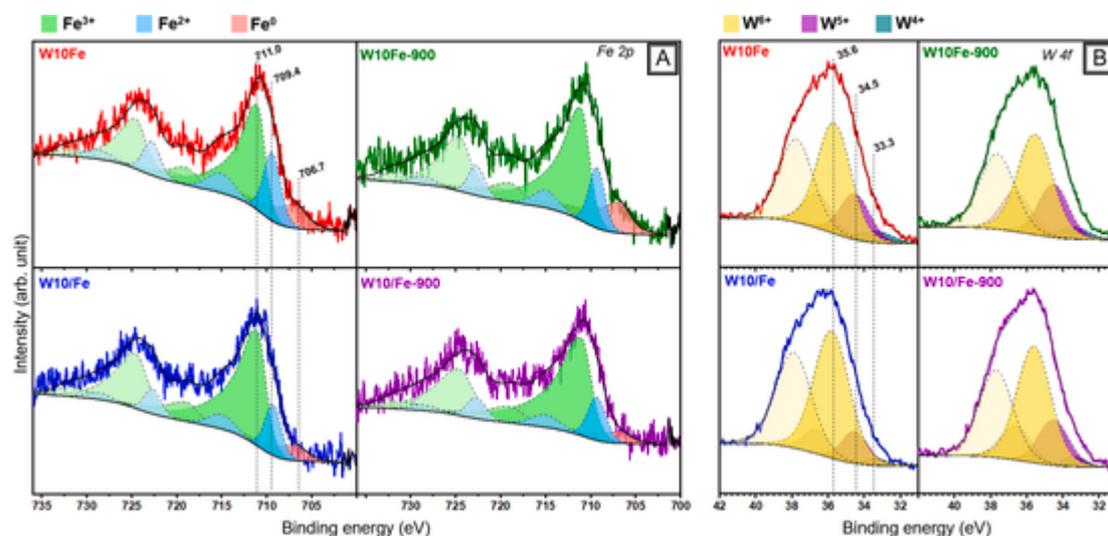


Fig. 2. Fe 2p (A) and W 4f (B) XPS signals of the catalysts (W 10%) after calcination and after reduction, and prepared by successive and simultaneous impregnation methods.

Fe precursor. Given that during catalysts preparation prevails a small amount of the Fe precursor, this could be reduced to Fe^0 .

Fig. 2B shows the W 4f region of the catalysts with W 10% (calcined and reduced catalysts) prepared by successive and simultaneous methods. The four samples indicated a high population of W^{6+} with a small contribution of W^{5+} and a very weak contribution of W^{4+} . The core level of W $4f_{7/2}$ peak position for W^{6+} is located at 35.6 eV, W^{5+} W $4f_{7/2}$ at 34.5 eV and W^{4+} W $4f_{7/2}$ at 33.3 eV [32].

Lower oxidation states of tungsten were not present on the catalysts, even after reduction, suggesting that the W oxide surface species are highly stable on γ -alumina. Nevertheless, as in the case of the Fe species, re-oxidation could be induced once the samples were exposed to ambient conditions after the reduction at 900 °C.

The differences in the W 4f region for W10Fe and W10/Fe indicated a higher oxidized state of W10/Fe, suggesting that the successive impregnation leads to an increase in the formation of W^{6+} species on the surface. W10Fe has 67% of W^{6+} , 25% of W^{5+} and 8% of W^{4+} , while W10/Fe has 82% of W^{6+} , 16% of W^{5+} and only 2% of W^{4+} .

In contrast to Fe species, the W species (in both preparation methods) only underwent one calcination step; therefore, the higher oxidation state of W (in W10/Fe) was attributed to the presence of the previously impregnated Fe and not to the calcination step.

Regarding the effect of the reduction at 900 °C, the contribution of the W^{6+} , W^{5+} and W^{4+} in W10Fe-900, remained without major changes compared to W10Fe, only a minor increase on W^{5+} contribution is observed. The same behavior but in major extend is observed for W10/Fe-900 (respect to W10/Fe), showing an increase of W^{5+} species from 16% to 25%.

According to TPR experiments, at the end of the reduction at 900 °C, WO_6 species (W^{6+}) were completely reduced (starting around 650 °C) and a fraction of WO_4 species (W^{5+}) are also reduced. Nevertheless, it was still possible to observe the W^{6+} contribution in the samples after reduction at 900 °C in XPS, which indicates a re-oxidation of the sample once it was exposed to ambient conditions.

In the case of the W^{5+} contribution these results point out that the reduction/re-oxidation process was reversible for the case of the sample prepared by the simultaneous method. In the samples prepared by the successive method, the addition of Fe (before the W impregnation) favored the stabilization of WO_4 (W^{5+}) during the re-oxidation process. In addition, the contribution of the remaining SO_4^{2-} species cannot be discarded as a contribution on the stabilization of WO_4 species after reduction.

For catalysts with W 20%, the Fe 2p region is shown in Fig. 3A and the W 4f region is shown in Fig. 3B. Fe 2p region for W20Fe did not dif-

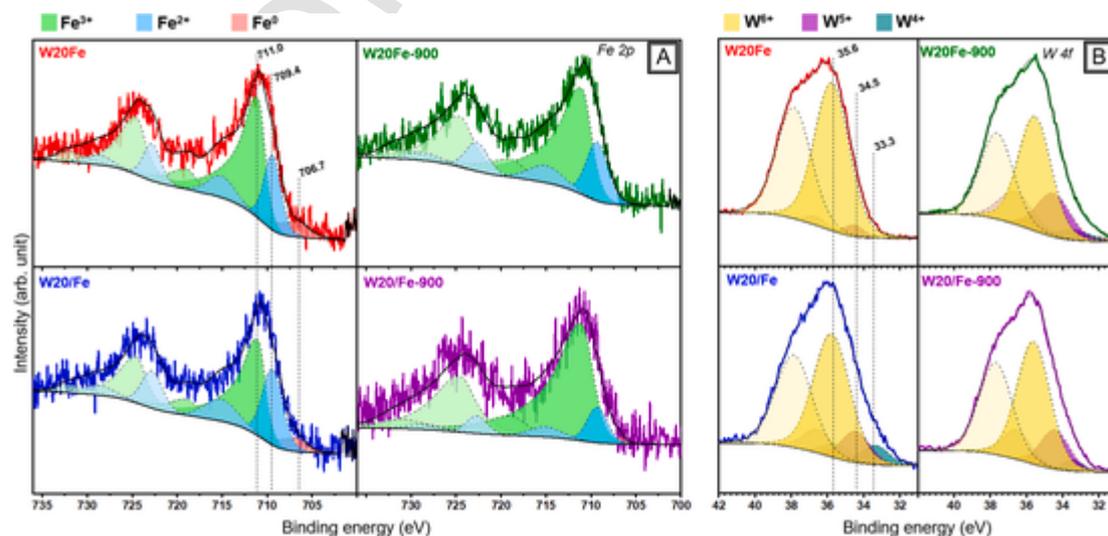


Fig. 3. Fe 2p (A) and W 4f (B) XPS signals of the catalysts with W 20%, after calcination and after reduction.

fer much from the exhibited by W10Fe. However, W20/Fe has a considerable higher contribution of Fe^{2+} species in comparison to W10/Fe. In addition, the amount of Fe^{2+} was higher for W20/Fe than W20Fe; indicating an opposite behavior compared to W10% catalysts. Furthermore, the S 2p peak of W20/Fe (Fig. S4) and W10/Fe (Fig. S3) showed identical peak position and shape, but the W20Fe differs considerably in comparison to W10Fe.

The main difference between W20Fe and W10Fe S 2p spectra is that W20Fe showed a broad peak shape, which could indicate the presence of residual ferrous sulfate. The SO_4^{2-} species may be interacting with the support, and a new contribution (at lower BE) could be assigned to a W-S interaction. However, the most likely contribution, WS_2 , possess a BE of 162.2 eV for S 2p_{3/2} [33,34] which does not fit with our data. In addition, WS_2 corresponds to W^{4+} oxidation state, which contribution is negligible for the catalysts W20Fe. It is also remarkable that the W 4f region of W20Fe is predominated almost completely by W^{6+} species. Therefore, it is suggested the existence of W-S surface species which maintains the oxidation state of tungsten as 6+ (the most likely interaction type is W-O-S), which may be generated from the simultaneous oxidation of ferrous sulfate and ammonium metatungstate. This phenomenon was probably observed for W20Fe and not for W10Fe, because the amount of ammonium metatungstate is twofold higher, and it increases the probability of a close interaction W-ferrous sulfate during calcination.

The increase in the contribution of Fe^{2+} in W20/Fe in respect to W10/Fe, since the amount of Fe and the preparation method was the same, can be only associated with the higher amount of W in W20/Fe. Probably, the high amount of W surface species promoted an interaction with the Fe on the surface, which induces a change in the Fe oxidation state, from Fe^{3+} to Fe^{2+} . This can also be correlated with an increase on W^{4+} contribution in W20/Fe in comparison to the exhibited by W10/Fe.

For W20/Fe-900, a considerable decrease on the contribution of Fe^{2+} was observed in comparison to W20/Fe, while the contribution of W^{4+} decreased considerably (increasing W^{5+} species). These results point out that the stabilized Fe^{2+} and W^{4+} species, formed in W20/Fe, are transformed to Fe^{3+} and W^{5+} after the reduction and re-oxidation once they are exposed to ambient conditions.

In the case of the Fe 2p region of W20Fe-900, there were not any major differences compared to W20Fe, indicating no significant change in the oxidation state of the Fe species on the catalyst after reduction. However, re-oxidation after exposure to ambient conditions is not discarded.

Regarding the comparison of the W 4f region between W20Fe and W20Fe-900, the contribution of W^{5+} raised up after reduction at expense of a decrease on W^{6+} contribution. Since there was no S remaining on the samples after reduction, the most likely to happen is that the W-O-S species are destroyed during the reduction treatment and, after reduction and exposure to ambient conditions, the re-oxidation led to a similar state to the observed for W20/Fe-900 (similar W^{5+} contribution).

In summary, XPS results point out an increment on the Fe^{3+} species when the successive impregnation method is used. The W 4f region of all catalysts confirms that tungsten is present on the surface only with a high oxidation state ($\text{W}^{6+} > \text{W}^{5+} > \text{W}^{4+}$). Combining the TPR and XPS results, a re-oxidation (once exposed to ambient conditions) of W surface species after reduction at 900 °C is confirmed. The successive impregnation promotes the W^{6+} formation in comparison to the catalysts prepared by simultaneous impregnation, indicating that the Fe promotes the W^{6+} surface species formation. The extraordinary dominance of W^{6+} species in W20Fe catalyst could be related to a W-O-S interaction induced by the close interaction of the ammonium ferrous sulfate and ammonium metatungstate during simultaneous calcination. Supporting the last statement, the promoted W^{6+} species on W20Fe disap-

peared after reduction (W20Fe-900), together with the sulfur signal in S 2p.

It is worth highlighting that the oxidation state of Fe and W was very similar for the samples after reduction regardless of the preparation method, only showing differences on the $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ ratio: being higher for the samples with W 20%. Therefore, it looks like the reduction treatment homogenized the chemical state of the iron and tungsten on the catalysts, showing differences in W chemical state more related to the loading, population and density of W surface species, as it was suggested in previous work [13,35]. It is also remarkable the high contribution of Fe^{3+} species in the calcined samples, which could be correlated to high W^{6+} contributions. This suggests a possible promotion effect of Fe^{3+} on the generation of W^{6+} species.

3.4. Raman spectroscopy

Raman spectroscopy has shown to be an incredible useful technique for assessment of surface species as it can discriminate them from the crystalline phases.

Raman spectra of calcined catalysts are shown in Fig. 4A, and for the catalysts after reduction are presented in Fig. 4B.

All calcined catalysts showed bands at about 1008, 880, 817, 665, 605, 500, 406, 288 and 220 cm^{-1} . The Raman band at 1008 cm^{-1} corresponds to the symmetric stretch of the terminal $\text{W}=\text{O}$ bond in $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples [36]. The position of the symmetric stretch of the terminal $\text{W}=\text{O}$ shifts between 1003 and 1020 cm^{-1} depending on the degree of polymerization of the WO_x species [36,37]. Values close to 1003 cm^{-1} indicate monomeric WO_x species, mainly isolated WO_4 , and values close to 1020 cm^{-1} indicate a high degree of polymerization of WO_x species, commonly associated with WO_6 surface species [36–38]. The very weak and broad band around 880 cm^{-1} is assigned to the symmetric stretch of O–W–O polymeric linkage [39], and it indicates few polymerized species on the catalyst surface which corresponds with the relative low value of the band at 1008 cm^{-1} .

The band at 817 cm^{-1} is related to hematite [40]. The bands at 665 and 605 cm^{-1} are different on shape and intensity for each catalyst, these bands are generated by the combination of several contributions: the band at 665 cm^{-1} is the result of the contribution of hematite (659 cm^{-1}), magnetite (668 cm^{-1}) and maghemite (700 cm^{-1}). The band at 605 cm^{-1} is the result of the overlapping of hematite (612 cm^{-1}) and the symmetric stretching of mode of W-O-W surface species (580 cm^{-1}) [36,41]. The weak band at 500 cm^{-1} is associated with maghemite and the band at 406 cm^{-1} is assigned to hematite [41].

For the catalysts prepared by the simultaneous method (W10Fe and W20Fe), the contribution of the maghemite (700 cm^{-1}) on the band at 665 is stronger than on the catalysts prepared by the successive method (W10/Fe and W20/Fe), suggesting that the simultaneous method promoted the formation of maghemite. Also, the intensity of 700 cm^{-1} band contribution in W20Fe was stronger than in W10Fe, suggesting that W loading influenced maghemite formation (also observed on the intensity of the band at 500 cm^{-1}).

The maximum intensity of the band around 665 cm^{-1} (for W10Fe and W10/Fe) was closer to the value of hematite (659 cm^{-1}) than to magnetite (668 cm^{-1}) and for the catalysts with W 20%, this value is closer to magnetite than hematite. These results suggest that the W loading had an effect on the predominance of Fe oxide phases in calcined samples, being W high loadings promoters of magnetite formation and low loadings favored the formation of hematite (also observed on the increase in the intensity of band at 605 cm^{-1}).

The Raman signals at 288 and 220 cm^{-1} were the result of the contribution of Fe and W species: the band at 288 cm^{-1} was the result of the combination of the bending mode of WO_6 and WO_4 surface species (300 cm^{-1}) and hematite (299, 292 and 245 cm^{-1}). The Raman signal at 220 cm^{-1} was the result of the overlap of the symmetric stretching mode of W-O-W linkages (210 cm^{-1}) and hematite (226 cm^{-1}) [36,40].

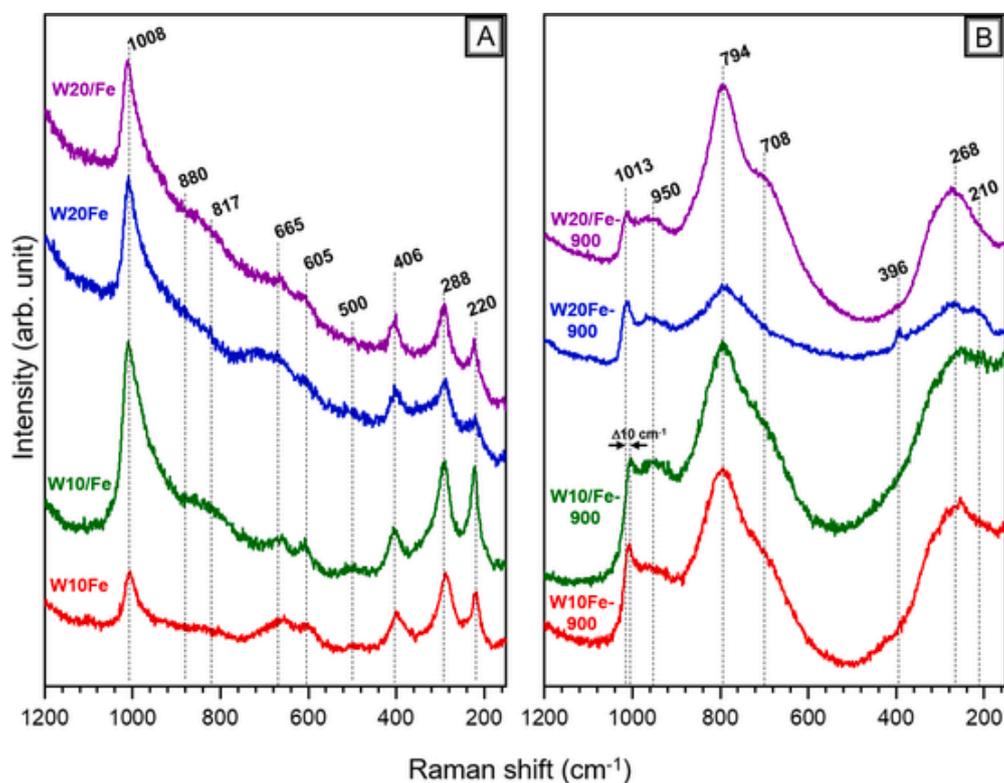


Fig. 4. Raman spectra of the catalysts after calcination (A) and after reduction at 900 °C (B).

The relative high intensity of the bands at 288 and 220 cm^{-1} for W10/Fe and W10Fe supports the statement of a higher presence of hematite in these samples than the samples with W 20%. The contribution of bending mode of WO_6 and WO_4 surface species (300 cm^{-1}) and the symmetric stretching mode of W-O-W linkages (210 cm^{-1}) was relatively weak and, in principle, it should increase for the catalysts with high W loading. However, it is clear the intensity of the bands at 288 and 220 cm^{-1} is stronger in the samples with 10% of W, which clearly points out a higher presence of hematite on the catalysts with 10% of W than the ones with 20%.

Fig. 4B shows the Raman spectra of the catalysts after reduction at 900 °C. The profile of the spectra was clearly different from the only calcined samples, but all reduced samples show similar bands. The band around 1013 cm^{-1} corresponds to the symmetric stretch of the terminal $\text{W}=\text{O}$ bond on WO_x . There was a band shift between the catalysts with W 20% (1013 cm^{-1}) and W 10% (1003 cm^{-1}), which suggest the WO_x species were more polymerized on W20Fe-900 and W20/Fe-900 than in W10Fe-900 and W10/Fe-900.

The band around 950 cm^{-1} is challenging in terms of assignment, but it could be related to the symmetric stretch of $\text{W}=\text{O}$ within distorted WO_4 species [42]. This band is associated with WO_x hydrated species, while all W-related bands discussed for the calcined catalysts belong exclusively to de-hydrated species. This result indicates that hydrated and dehydrated W oxide species co-exist in reduced catalysts. Similar to the band of the symmetric stretch of the terminal $\text{W}=\text{O}$ bond on dehydrated WO_x species (1020–1003 cm^{-1}), the position of the symmetric stretch of $\text{W}=\text{O}$ within distorted WO_4 species (950 cm^{-1}) shifts between 950 and 975 cm^{-1} depending on the predominance of WO_6 hydrated surface species (close to 975 cm^{-1}) or WO_4 hydrated surface species (close to 950 cm^{-1}) [42].

In addition, since the catalysts were reduced up to 900 °C, the contribution of WO_6 species (frequently polymerized) is expected to decrease. However, an inverse behavior was observed for W20Fe-900 and W20/Fe-900 (compared with W20Fe and W20/Fe), suggesting that the

changes of W and Fe species underwent during reduction and ambient re-oxidation led to formation of more WO_6 polymerized surface species.

The Raman signals at 794, 708 and 268 cm^{-1} can be assigned to bulk WO_3 [36–38,42]. However, the shape of the bands was quite broad and weak to correspond with a well-defined crystalline phase. Association to other W related species fails for Raman band assignment. Additionally, S related species are discarded since they disappear after reduction treatment. Finally, hematite, magnetite, maghemite and wüstite are incompatible with the position and intensity of these bands [41].

A possible explanation is that, during the reduction process, W surface species crystallized partially as nanoparticles of W metallic, WO_2 or $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ [43,44]. Then, after exposure to ambient conditions, these species were re-oxidized as WO_3 without major changes in shape, keeping the poorly crystalline nanoscale structure which explains the broad and weak Raman signal observed at 794, 708 and 268 cm^{-1} .

Regarding the weak band around 396 cm^{-1} , it can be assigned to remaining hematite after the reduction or re-oxidized after ambient exposure. The other strong characteristic bands of hematite (659, 612, 245 and 226 cm^{-1}) were not visible due to overlapping with the strong signal from the bands at 708 and 268 cm^{-1} . It is possible that magnetite and maghemite are also present, however, due to the main bands of these phases overlapping with the dominating peaks from the WO_3 and it was not possible to discard or confirm their presence on the samples. The band at 210 cm^{-1} was assigned to the symmetric stretching and bending modes of polymeric W-O-W linkages from hydrated and dehydrated tungsten oxide surface species [36,42].

According to the references, the characteristic bands of hercynite (FeAl_2O_4) are between 748 and 800 and 189–200 cm^{-1} [41,45] and both are wide bands. It is possible that during reduction at high temperature, the Fe interacted with the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ leading to hercynite formation, which is a highly stable spinel structure. The presence of hercynite, in the samples after reduction, explains the dramatic change on the background of the reduced catalysts in comparison to the calcined catalysts. In fact, the relatively weak background in the W20Fe-900 Raman spectrum (suggesting low contribution of hercynite) correlates directly with

a clearer contribution of hematite (396 cm^{-1}), which indicates that Fe remained as hematite in a higher proportion for W20Fe-900 than the other reduced samples.

3.5. ODS catalytic tests

The ODS process can be performed in one or two steps. One step ODS process consists of the oxidation of DBTs into the diesel fraction. In the two-step ODS process the DBTs are firstly extracted to an extraction solvent and then the DBTs are oxidized to the corresponding sulfone into the extraction solvent. Two-step ODS process is also named extraction-oxidation process (EO), which is more efficient when it is carried out in one single equipment, since thermodynamic equilibrium improves the ODS performance [1–5].

Previous work has shown that the extraction process is fast, and the oxidation process is the limiting step [12]. This fact allows implementing a simplified EO system in a two-phase system (L-S) to study the intrinsic activity of the catalysts in more detail. ODS catalytic activity will be discussed in terms of the pseudo-first order kinetic constants (k). The sulfone yield and k values were determined by the slope of a plot of $\ln(C_{\text{DBT}_0}/C_{\text{DBT}})$ versus time. This is possible because the oxidant agent concentration (H_2O_2) was considerably higher than the DBTs concentration. The sulfone yield is defined as the ratio of DBTs-sulfone to the initial DBTs concentration, and it is shown in the [Supplementary information](#) in [Fig. S5](#) and [Fig. S6](#) for the calcined and reduced catalysts. It is important to note that k values presented further are consistent with the sulfone yield showed.

The preliminary results of this work show that ODS activity of monometallic Fe based catalysts were too low compared to bimetallic catalysts. Also, several formulations of Fe oxides on different supports were tested in ODS reactions, in order to improve the ODS activity. Additionally, different Fe solutions were used as precursors (ferric nitrate, ferric chloride and ferrous sulfate) to impregnate on alumina, pseudo boehmite or titania, using different methods and calcination conditions (calcination temperature and, air or H_2 atmosphere) to obtain diverse Fe oxide species.

The highest sulfone yield obtained from these catalysts was minor to 10%, showing very low production of sulfones at same ODS conditions previously described in this work. However, it has been shown that using Fe in bimetallic and trimetallic catalysts improves the ODS catalytic performance; showing only promotor effect [46]. Fe addition to MoW catalysts promotes high-interaction of Fe species with the support and a better dispersion of Mo and W species [8]. From these results, the preparation conditions of FeW based catalysts were selected in order to increase the promotor effect on ODS catalysts: 1) pseudo boehmite as precursor of alumina support to obtain the higher interaction Fe-support, 2) optimal Fe loading of 2%, 3) the incipient impregnation method, and 4) ferrous sulfate as salt precursor. The last effect can be explained according to previous results [9]; where precursor solutions of sulfates promote catalytic ODS activity, providing good sulfone yield and better DBTs relative reactivity.

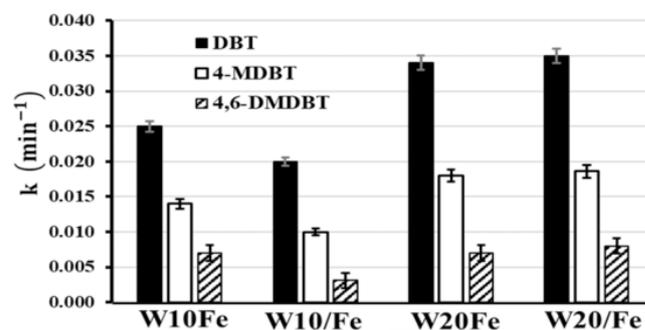


Fig. 5. ODS activities of calcined catalysts, expressed as pseudo-first order kinetic constants (k).

[Fig. 5](#) shows the ODS catalytic performance of the calcined catalysts in terms of their pseudo first order kinetic constants. [Fig. S5](#) in [Supplementary information](#) shows the sulfone yield of calcined catalysts. A clear reactivity trend of the DBTs was observed: $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$, which is typical for solid ODS catalysts and is ascribed to steric hindrance of the most refractories S compounds [1,4,5].

It is noticeable that W10Fe was around 25% more active than W10/Fe. According to the characterization results, this difference can be correlated with a greater amount of exposed W species of low interaction with the support (low-interaction W species). The greater amount of low-interaction W species on W10Fe, according to Raman results, are WO_6 hydrated species. Also, a greater amount of Fe_3O_4 was determined on W10Fe, compared with W10/Fe. According to [47], the presence of Fe_3O_4 species promotes the ODS activity. This behavior could be attributed to the greater amount of Fe^{2+} species on W10Fe. As can be observed in XPS results, Fe^{2+} species were oxidized to Fe^{3+} species during the ODS reaction. Based on the above, it can be stated that Fe^{3+} species promotes the generation of more exposed low-interaction W species, enhancing the ODS activity.

On the other hand, there was not a significant difference in ODS activity between W20Fe and W20/Fe. This fact can be explained considering that the WO_6/WO_4 ratio was higher in W20/Fe. In other words, W20/Fe compensates its lack of Fe_3O_4 with a greater amount of octahedral W species (see [Table 2](#)). This inference agrees with previous published works [13,48] which states that WO_6 species are more active in ODS than WO_4 species. In this sense, a higher WO_6/WO_4 ratio also explains the better performance between the low and high W loading catalysts. A higher amount of W promotes WO_6 formation, therefore, W 20% are more active than W10% catalysts.

The ODS activities of reduced catalysts are shown in [Fig. 6](#) and in [Fig. S6](#) is presented the sulfone yield of these reduced samples. The comparison of calcined and reduced catalysts showed that reduction treatment of the supported species improves the DBTs oxidation. The catalyst prepared by the successive method and reduced at 900°C showed the best catalytic performance. W20Fe-900 displays almost 100% of sulfone yield of each DBT so that ultra-low sulfur fuel can be achieved. The highest pseudo-first order kinetic constant was also ob-

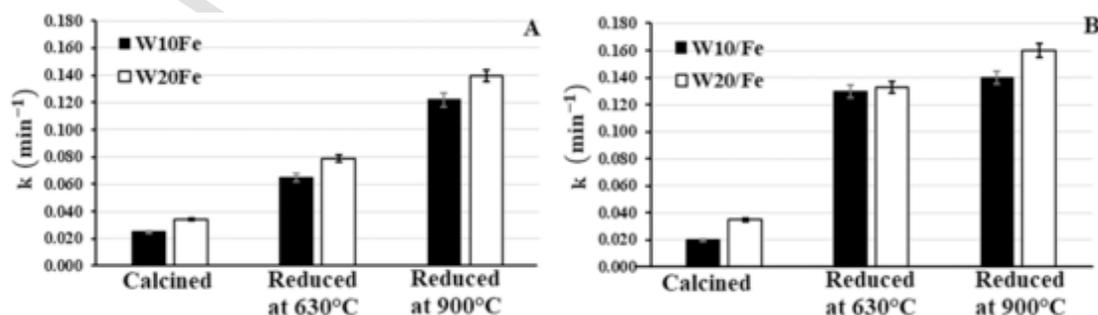


Fig. 6. Reduction-treatment effect on WFe catalysts, obtained for: (A) simultaneous and (B) successive impregnation method.

tained by W20Fe-900. As it was discussed in Section 3.4, hydrated WO_6 species were present in greater amounts after the reduction process. Therefore, the higher ODS activity of reduced catalysts was attributed to surface hydrated WO_6 species. Also, it can be observed that ODS activities of W20% catalysts are higher than W10% catalysts, and this behavior can also be explained due to the greater amount of surface hydrated WO_6 species compared with calcined samples, according to previous discussion in Raman results.

The impregnation method effect on the DBTs oxidation is also shown in Fig. 6. When Fe was previously impregnated (W10/Fe and W20/Fe), the W interaction with the alumina support (i.e., WO_4 species formation) decreased and WO_6 species predominated on the surface. This observation allowed to explain the higher catalytic activity of successive method compared to simultaneous method. Also, based on the Raman results, it is suggested that the successive method promoted a greater amount of WO_6 surface species in comparison to samples prepared by the simultaneous method. Therefore, it could be suggested that W active sites are exposed in greater amount because of the Fe coating on defects and holes of the alumina.

The performance of the WFe catalysts showed in the present manuscript is very similar or greater than other ODS catalysts as can be observed in several references [3–5]. For example, from Table 1 in [3], the sulfur removal (using Mo/4 A molecular sieve and cyclohexanone peroxide) was 99% in 30 min at 100 °C. While with mesoporous TS-1 (using H_2O_2) the sulfur removal reached was 96% in 180 min at 80 °C. Additionally, these catalytic materials were used to remove sulfur from fuels with the less refractories sulfur compounds such as benzothiophene (BT) and dibenzothiophene (DBT). In this work, using WFe catalysts, it was obtained a sulfur removal of ~99% in 90 min at 60 °C using H_2O_2 . It is evident the efficient performance of the present catalytic system at milder conditions and with the most refractories sulfur compounds in fossil fuels (DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT).

3.6. Operando Raman spectroscopy

It is known that the catalytic reactions are dynamic systems, sensitive to the chemical environment, and frequently the active phase undergoes changes under reaction conditions which leads to the real catalytic species [49–52]. In order to shed light on the evolution of the catalytic species of the prepared catalysts, *Operando* Raman spectroscopy was performed for the ODS reaction. Fig. 7 shows the spectra obtained under *Operando* experiments, under reaction conditions, for W10/Fe and W10/Fe-900.

Since the solid catalyst is in close contact with the reaction mixture and the catalysts are highly porous, it is not possible to collect Raman scattering only from the solid catalysts. The Raman signals from the reaction mixture were also collected. Therefore, in order to differentiate them from the catalysts Raman signals, in Fig. 7A the spectrum from the reaction mixture is shown.

Bands at 920, 753 and 382 cm^{-1} were assigned to acetonitrile [53]. The bands at 870 cm^{-1} and the shoulder around 903 cm^{-1} were assigned to hydrogen peroxide [54]. The bands at 1167, 1135, 1027 and 703 cm^{-1} correspond with dibenzothiophene [55]. Therefore, the remaining Raman signals in the spectra under *Operando* conditions are originated from the solid catalysts (pointed with black arrows in Fig. 7).

For comparison purposes, Fig. 7D shows the zoomed area of W10/Fe under *Operando* conditions and the spectrum of the same sample measured in *ex-situ* conditions (at room temperature). The catalyst W10/Fe under *Operando* conditions showed bands at 977, 665, 605, 500, 404, 288 and 220 cm^{-1} . The bands at 665, 605, 500, 404, 288 and 220 cm^{-1} were already discussed (Section 3.4) for the calcined samples and were generated by the combination of hematite, magnetite, maghemite, and WO_x species.

The main difference between W10/Fe under *Operando* and *ex-situ* conditions was the band at 977 cm^{-1} . Also, the contribution of the sym-

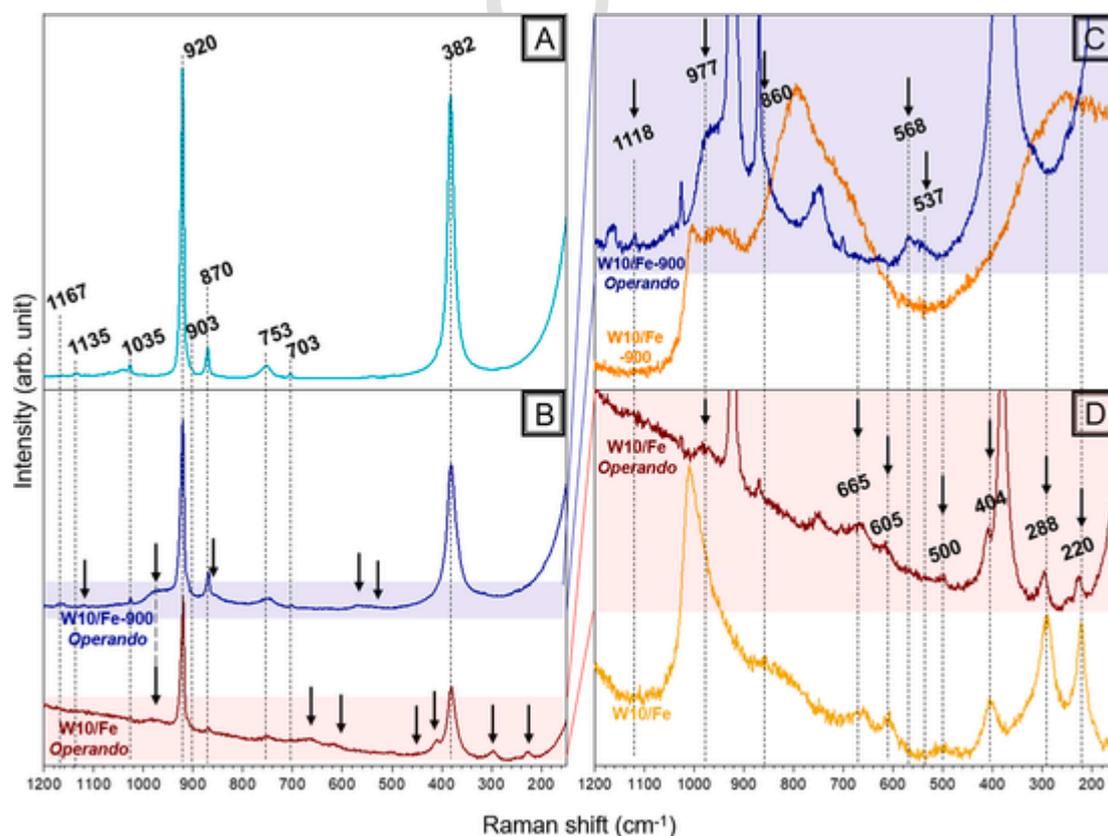


Fig. 7. Raman spectra of the reaction mixture (A). *Operando* Raman spectra of W10/Fe and W10/Fe-900 (B). Zoomed Raman spectra of W10/Fe-900 under *Operando* and *ex-situ* conditions (C). Zoomed Raman spectra of W10/Fe under *Operando* and *ex-situ* conditions (D).

metric stretch of the terminal $\text{W}=\text{O}$ bond on dehydrated WO_x species (1008 cm^{-1}) disappeared and the small contribution at 977 cm^{-1} rises, which corresponds with highly polymerized hydrated WO_6 species. This result suggested that the relatively isolated and dehydrated WO_4 species (in W10/Fe) underwent changes on the coordination and oxidation state under reaction conditions. Those changes led to the formation of WO_6 species in a high polymerized degree. It is possible that the interaction with H_2O (generated from decomposition of H_2O_2 and needed for hydration) induced the oxidation of WO_4 to WO_6 species.

The small changes on intensity and shape of the bands (665, 605, 500, 404, 288 and 220 cm^{-1} of W10/Fe) could be associated to a decrease on the crystallinity of the Fe oxides and also, Raman signal from the WO_x species were generated from the hydrated coordination instead of the dehydrated coordination.

The catalyst W10/Fe-900 under *Operando* conditions (Fig. 7C) showed bands at 1118, 977, 568 and 537 cm^{-1} . Similar to the discussed for W10/Fe under *Operando* conditions, the contribution of the symmetric stretch of the terminal $\text{W}=\text{O}$ bond on dehydrated WO_x species (1003 cm^{-1}), from the W10/Fe *ex situ*, disappeared under reaction conditions and a strong band at 977 cm^{-1} rose up under *Operando* conditions. This result indicated that WO_x surface species (mainly isolated dehydrated species) in W10/Fe-900 changed to WO_6 hydrated and polymerized species, in agreement with the observed behavior in W10/Fe under reaction conditions.

The results obtained under *Operando* conditions suggest that the real active phase during ODS reaction are hydrated-polymerized WO_6 surface species and their formation is promoted during reaction regardless if the catalyst before reaction possesses mainly WO_4 species. In addition, the band at 977 cm^{-1} was more intense for the catalysts after reduction; this higher intensity suggests a higher concentration of hydrated-polymerized WO_6 surface species. It also explains the higher ODS activity for the reduced catalysts when compared with the only calcined homologues.

These results showed that, with the reduction at $900\text{ }^\circ\text{C}$ and exposure of the catalysts to ambient conditions, two domains of WO_x surface species were formed (hydrated and dehydrated) which could be associated with the enhanced formation of hydrated-polymerized WO_6 surface species. According to the Raman and *Operando* Raman results (Sections 3.4 and 3.6, respectively), the higher catalytic activity of the reduced catalysts was related to the formation of hydrated W^{6+} species in a high polymerized degree (as WO_6 species). Once the catalysts were reduced, hydrated and dehydrated W^{5+} species coexist (as WO_4). When catalysts were exposed to reaction conditions, WO_4 species undergo changes on their oxidation state and coordination and WO_6 species are formed. The interaction of H_2O and WO_6 species promotes the generation of hydrated W species in the reduced samples. As the activity of reduced catalysts was greater than oxidized catalysts (see Fig. 6), the increase of the catalytic activity was attributed to the hydrated WO_6 surface species in reduced catalyst. It was deduced that re-oxidation of Fe species increase of the catalytic activity of reduced catalysts, due to surface oxidation of Fe^{2+} species to Fe^{3+} species. Therefore, it can be suggested that Fe^{3+} species interact strongly with the support and promotes the hydrated WO_6 formation. The band at 1118 cm^{-1} does not correspond to any of the possible phases present on the catalysts or to the reagents in the reaction mixture; therefore, they could be associated with the Raman signal from the DBT sulfones or sulfoxides generated during ODS reaction. Unfortunately, the Raman spectrum of dibenzothioephene sulfones and sulfoxide have not been published yet and the investigation of such compounds by Raman spectroscopy is out of the scope of this work.

Finally, regarding the bands at 860, 568 and 537 cm^{-1} in the spectrum of W10/Fe-900 under *Operando* conditions, it was reported previously that the formation of a WO_x peroxy-complex showed characteristic bands at 860 and 550 cm^{-1} [56]. Therefore, these bands are associated with the formation of WO_x peroxy-complexes involved in the ODS

catalytic cycle. This result obtained under *Operando* conditions supports the experimental evidence that the ODS catalytic mechanism occurs by the formation of WO_x peroxy-complex as it was proposed previously for W based catalysts [13]. These results also imply that, ODS of DBTs using H_2O_2 as an oxidizing agent and oxides of transition metals with high oxidation states or Lewis acidity [57–59] occur by the peroxy-complex pathway.

4. Conclusions

Alumina supported WFe oxides were tested in the ODS reaction to elucidate the role of Fe on the catalytic performance of W-based catalysts. To modify oxides speciation on the catalytic surface, three variables on the catalyst preparation method were studied: impregnation method, W loading, and partial reduction of the supported species.

It was confirmed by Raman spectroscopy and TPR that catalysts with low W loadings, and prepared by simultaneous impregnation method, presents isolated W^{5+} surface species (WO_4). While high W loading favors the polymeric W species (WO_6). The impregnation method and W loading influence the Fe speciation. Simultaneous method favored maghemite formation, while successive method promotes hematite generation. Magnetite is abundant in W20% catalysts, while hematite is abundant in the W10% catalysts. Then, the promoting effect of Fe species was related to the Fe speciation on the support and mainly by the formation of magnetite (Fe_3O_4).

The presence of Fe on W-Fe catalysts improves the distribution of W species indistinctly of the W loading. XPS and Raman spectroscopy results pointed out that in catalysts prepared by successive method, Fe species interacting highly with the support (as Fe^{3+} species) and promote the generation of highly stable WO_6 species with low interaction with the support (as W^{6+} and W^{5+} species). Calcined catalysts and successively impregnated at high W loading showed the presence of polymerized surface W^{6+} species (WO_6). While partially reduced catalysts shower predominant presence of hydrated and polymeric W surface species (WO_6). Raman spectroscopy (*Operando* and *ex-situ*) evidenced that on the reduced catalysts, hydrated and dehydrated WO_6 species coexist. However, under reaction conditions dehydrated species disappear and only hydrated WO_6 are detected.

The highest ODS activity was obtained with high W loading catalysts, successively impregnated and partially reduced (W20/Fe-900). Therefore, is stated that the predominance of hydrated-polymerized WO_6 surface species and a better distribution of exposed W active sites on the support surface enhances the ODS catalytic activity. Subsequent analysis by *Operando* Raman confirms the formation of hydrated-polymerized WO_6 species for the more active catalysts during the reaction. Thus, it can be affirmed that Fe addition enhance the exposed amount of hydrated-polymerized WO_6 and then ODS catalytic activity. It is suggested that the Fe promoting effect comprises the Fe atoms coating on the alumina, occupying firstly the hollow and defects of the support. After, W is distributed on the support as hydrated-polymerized WO_6 .

The formation of WO_x peroxy-complexes species by *Operando* Raman spectroscopy was observed for the first time in ODS works, supporting experimentally the previously proposed ODS mechanism for W based catalysts. Which could also imply that peroxy-complex pathway is carried out for the oxidation of DBTs to sulfones, using transition-metals with high oxidation states or Lewis acidity as active phases and H_2O_2 as oxidizing agent.

CRedit authorship contribution statement

Mauricio Lopez Luna: Validation, Formal analysis, Writing – review & editing. **Manuel A. Taboada-Ortega:** Methodology, Investigation, Writing – original draft. **Marco A. Alvarez-Amparán:** Validation, Formal analysis, Writing – review & editing. **Luis**

Cedeño-Caero: Conceptualization, Investigation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by project PAPIIT IN-104520 of DGAPA-UNAM. Manuel. A. Taboada-Ortega thanks to Subprograma 127 (FQ-UNAM) for the scholarship. We thank I. Puente (SEM-EDS) for the technical assistance. We acknowledge to Luis R. Cedeño by grammar and spelling revision.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.cattod.2021.08.007.

References

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catal. Today* 153 (2010) 1–68.
- [2] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today* 86 (2003) 211–263.
- [3] M.N. Hossain, H.C. Park, H.S. Choi, *Catalysts*. 9 (2019) 1–12.
- [4] J.L. García-Gutiérrez, I.P. Lozano, F. Hernández-Pérez, G.C. Laredo, F. Jiménez-Cruz, R&D in Oxidative Desulfurization of Fuels Technologies: From Chemistry to Patents *Chem*, 5, 2013, pp. 174–196.
- [5] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, O.R. Koseoglu, Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels, *Catal. Rev.* 53 (2011) 199–255.
- [6] M.A. Álvarez-Amparán, L. Cedeño-Caero, MoOx-VOx based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: influence of MoOx-VOx interaction on the catalytic performance, *Catal. Today* 282 (2017) 133–139.
- [7] N. Mokhtara, W. Bakar, R. Alia, A. Kadir, Development of bimetallic and trimetallic oxides doped on molybdenum oxide based material on oxidative desulfurization of diesel, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 1201–1208.
- [8] M.A. Álvarez-Amparán, D. Guillén-Aguilar, L. Cedeño-Caero, MoWFe based catalysts to the oxidative desulfurization of refractory dibenzothiophene compounds: Fe promoting the catalytic performance, *Fuel Process. Technol.* 198 (2020) 106233.
- [9] M.A. Ramos-Luna, L. Cedeño-Caero, Effect of sulfates and reduced-vanadium species on oxidative desulfurization (ODS) with V₂O₅/TiO₂ catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2641–2649.
- [10] M. López-Luna, L. Cedeño-Caero, *J. Appl. Res. Tech.* 16 (2018) 455–465.
- [11] J.A. Rotole, P.M.A. Sherwood, Gamma-Alumina (γ -Al₂O₃) by XPS, *Surf. Sci. Spectra* 5 (1998) 18–24.
- [12] H. Gómez-Bernal, L. Cedeño-Caero, *Int. J. Chem. React. Eng.* 3 (2005) A28.
- [13] M. López-Luna, M.A. Álvarez-Amparán, L. Cedeño-Caero, Performance of WO₃-VO_x based catalysts for ODS of dibenzothiophene compounds, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 95 (2019) 175–184.
- [14] P. Schneider, P. Hudec, O. Solcova, Pore-volume and surface area in microporous–mesoporous solids, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 491–496.
- [15] B. Mitra, I.E. Wachs, G. Deo, Promotion of the propane ODH reaction over supported V₂O₅/Al₂O₃ catalyst with secondary surface metal oxide additives, *J. Catal.* 240 (2006) 151–159.
- [16] J. Fierro, *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, first ed., CRC Press/Taylor & Francis, Florida, 2006.
- [17] L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F. Brown, D.M. Hercules, Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using x-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3700–3707.
- [18] J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle, Structure of surface tungsten oxide species in the tungsten trioxide/alumina supported oxide system from x-ray absorption near-edge spectroscopy and Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4014–4020.
- [19] R. Thomas, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1349–1357.
- [20] J. Zieliński, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszukur, Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen, *Appl. Catal. A: Gen.* 381 (2010) 191–196.
- [21] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres, *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 17–27.
- [22] S. Mosallanejad, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, M. Stockenhuber, On the chemistry of iron oxide supported on γ -alumina and silica catalysts, *ACS Omega* 3 (2018) 5362–5374.
- [23] J. Zhang, Z. Huang, Y. Du, X. Wu, H. Shen, G. Jing, Atomic-scale insights into the nature of active sites in Fe₂O₃-supported submonolayer WO₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122668.
- [24] R. Conrad, B. Schink, T.J. Phelps, Thermodynamics of H₂-consuming and H₂-producing metabolic reactions in diverse methanogenic environments under in situ conditions, *FEMS Microbiol. Lett.* 38 (1986) 353–360.
- [25] Y. Sun, Y. Wu, H. Shan, G. Wang, C. Li, Studies on the promoting effect of sulfate species in catalytic dehydrogenation of propane over Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1290–1298.
- [26] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441–2449.
- [27] M. Lopez Luna, J. Timoshenko, D. Kordus, C. Rettenmaier, S.W. Chee, A.S. Hoffman, S.R. Bare, S. Shaikhutdinov, B. Roldan, Cuenya, Role of the oxide support on the structural and chemical evolution of Fe catalysts during the hydrogenation of CO₂, *ACS Catal.* 11 (2021) 6175–6185.
- [28] G. Greczynski, L. Hultman, Compromising science by ignorant instrument calibration—Need to revisit half a century of published XPS data, *Angew. Chem.* 132 (2020) 5034–5038.
- [29] T. Yamashita, P. Hayes, Effect of curve fitting parameters on quantitative analysis of Fe_{0.94}O and Fe₂O₃ using XPS, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 152 (2006) 6–11.
- [30] K. Idczak, R. Idczak, R. Konieczny, An investigation of the corrosion of polycrystalline iron by XPS, TMS and CEMS, *Phys. B: Condens. Matter* 491 (2016) 37–45.
- [31] R.V. Siriwardane, J.M. Cook, Interactions of SO₂ with sodium deposited on CaO, *J. Colloid Interface Sci.* 114 (1986) 525–535.
- [32] F.Y. Xie, L. Gong, X. Liu, Y.T. Tao, W.H. Zhang, S.H. Chen, H. Meng, J. Chen, [Peg-IFNa-2a/RBV antiviral efficacy in cirrhotic hepatitis C patients after splenectomy or partial splenic embolization], *Zhonghua Gan Zang Bing Za Zhi* 20 (2012) 112–115.
- [33] D.J. Morgan, Core-level spectra of powdered tungsten disulfide, WS₂, *Surf. Sci. Spectra* 25 (2018) 014002.
- [34] A.P. Shpak, A.M. Korduban, L.M. Kulikov, T.V. Kryshchuk, N.B. Konig, V.O. Kandyba, XPS studies of the surface of nanocrystalline tungsten disulfide, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 181 (2010) 234–238.
- [35] A. Rajendran, H.X. Fan, T.Y. Cui, J. Feng, W.Y. Li, Enrichment of polymeric WO_x species in WO_x@SnO₂ catalysts for ultra-deep oxidative desulfurization of liquid fuels, *Fuel* 290 (2021) 120036.
- [36] M.M. Ostromecki, L.J. Burcham, I.E. Wachs, The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina. II. In situ conditions, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 132 (1998) 59–71.
- [37] T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, I.E. Wachs, Molecular/electronic structure–surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts, *J. Catal.* 246 (2007) 370–381.
- [38] I.E. Wachs, C.A. Roberts, Monitoring surface metal oxide catalytic active sites with Raman spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 5002–5017.
- [39] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5008–5016.
- [40] I. Chamritski, G. Burns, Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4965–4968.
- [41] M. Lübke, A.M. Gigler, R.W. Stark, W. Moritz, Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃(0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *Surf. Sci.* 604 (2010) 679–685.
- [42] M.M. Ostromecki, L.J. Burcham, I.E. Wachs, N. Ramani, J.G. Ekerdt, The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina: I. Ambient conditions, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 132 (1998) 43–57.
- [43] E. Ogata, Y. Kamiya, N. Ohta, The effect of oxidation state of tungsten on hydrocracking of n-heptane over tungsten oxide, *J. Catal.* 29 (1973) 296–307.
- [44] P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn, Temperature-programmed reduction of oxidic and sulfidic alumina-supported NiO, WO₃, and NiO-WO₃ catalysts, *J. Catal.* 146 (1994) 437–448.
- [45] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici, Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels: Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 1255–1264.
- [46] W. Abdullah, R. Ali, W. Bakar, In depth investigation of Fe/MoO₃-PO₄/Al₂O₃ catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 344–350.
- [47] L. Rivoira, J. Juárez, M.L. Martínez, A. Beltramone, Iron-modified mesoporous materials as catalysts for ODS of sulfur compounds, *Catal. Today* 349 (2020) 98–105.
- [48] A. Rajendran, T.Y. Cui, H.X. Fan, Z.F. Yang, J. Feng, W.Y. Li, A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 2246–2285.
- [49] M.A. Bañares, G. Mestl, *Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy*, first ed., Elsevier Inc, 2009.
- [50] B.M. Weckhuysen, Determining the active site in a catalytic process: operando spectroscopy is more than a buzzword, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4351–4360.
- [51] J.J. Ternero-Hidalgo, M.O. Guerrero-Pérez, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, M.A. Bañares, R. Portela, P. Bazin, G. Clet, M. Daturi, Operando reactor-cell with simultaneous transmission FTIR and Raman characterization (IRRAMan) for the study of gas-phase reactions with solid catalysts, *Anal. Chem.* 92 (2020) 5100–5106.

- [52] T. Hartman, R.G. Geitenbeek, G.T. Whiting, B.M. Weckhuysen, Operando monitoring of temperature and active species at the single catalyst particle level, *Nat. Catal.* 2 (2019) 986–996.
- [53] O. Quinet, B. Champagne, V. Rodriguez, Experimental and theoretical investigation of the Raman and hyper-Raman spectra of acetonitrile and its derivatives, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 244312.
- [54] S. Venkateswaran, Raman spectrum of hydrogen peroxide, *Nature* 127 (1931) 406.
- [55] A. Bree, R. Zwarich, The vibrations of dibenzothiophene, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.* 27 (1971) 599–620.
- [56] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Hirata, S. Nojima, N. Mizuno, Efficient heterogeneous epoxidation of alkenes by a supported tungsten oxide catalyst, *Angew. Chem.* 123 (2011) 12268–12272.
- [57] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 175–187.
- [58] L. Cedeño-Caero, H. Gomez-Bernal, A. Fraustro-Cuevas, H.D. Guerra-Gomez, R. Cuevas-Garcia, Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts, *Catal. Today* 133–135 (2008) 244–254.
- [59] J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro, Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 879–890.

UNCORRECTED PROOF