

CIENCIA 21(1), 44 - 51, 2013  
Maracaibo, Venezuela

# Análisis topológico del Laplaciano de la densidad electrónica de un catalizador para HDS de MoS<sub>2</sub> dopado con Ni y Fe

David S. Coll<sup>1,\*</sup>, Yosslen Aray<sup>1</sup>, Jesús Rodríguez<sup>1</sup>, Alba B. Vidal<sup>1</sup> y Rafael Áñez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Físico Química Teórica de Materiales, <sup>2</sup>Laboratorio de Química Computacional. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Apdo. Postal 20632, Caracas 1020-A, Venezuela.

Recibido: 30-01-12 Aceptado: 28-01-13

## Resumen

Se llevó a cabo el análisis topológico del Laplaciano de la densidad electrónica para la superficie (100) del MoS<sub>2</sub>, pura y dopada con Ni o Fe. Se encontró que la presencia de los dopantes induce diferentes cambios sobre la morfología de los grafos del átomo de Mo más externo. Cuando el átomo de Ni está presente, se observa un sitio de desconcentración de carga, idealmente expuesto para la entrada de cualquiera de los máximos de concentración, o vértices, del grafo del S del tiofeno lo que promovería la interacción tipo ácido-base Lewis. En cambio cuando el Fe es el dopante, el átomo de Mo expone un máximo de concentración de carga, lo cual desfavorece la interacción con el átomo de azufre de la molécula de tiofeno.

**Palabras clave:** HDS, MoS<sub>2</sub>, Laplaciano de la densidad electrónica, efecto del dopante.

## Topological analysis of the electronic density Laplacian of a MoS<sub>2</sub> HDS catalyst doped with Ni and Fe

### Abstract

A topological analysis of the electronic density was performed on the (100) MoS<sub>2</sub> surface, clean and doped with Ni or Fe. It was found that the dopant presence induces different changes over the morphology of the atomic graphs of the most external Mo atom. While with Ni, the Lewis acid-base interaction could be promoted due to the presence of a charge depletion site, ideally exposed for the entrance of the vertex of the thiophene sulphur graph, with Fe the Mo atom expose concentration charge maximum which is not favorable for the interaction with the thiophene sulphur.

**Keywords:** HDS, MoS<sub>2</sub>, electronic density Laplacian, dopant effect.

### Introducción

La remoción de impurezas tales como S, N, O y metales como V y Ni, dentro de las distintas fracciones de destilación del crudo

es de suma importancia dentro de la industria petrolera. Esta importancia radica principalmente en dos factores, uno ambiental y otro industrial. Desde un punto de vista ambiental, la necesidad urgente de disminuir el

\* Autor para la correspondencia: dsantiago@ivic.gob.ve, dsantiagocoll@hotmail.com

número de emisiones nocivas, que perjudican directamente a la flora y fauna terrestre y que se liberan en la atmósfera, provenientes principalmente de la combustión de derivados del petróleo, conlleva a la necesidad de incrementar drásticamente los controles ambientales en esta industria (1). Desde el punto de vista industrial, la presencia de estas impurezas en procesos finales de la destilación, tales como craqueo, hidrocrqueo y reformado catalítico, envenenan y desactivan los costosos catalizadores utilizados (2), los cuales son elaborados a base de metales como Pt y Pd y materiales como las zeolitas (1, 2).

El proceso comercial a través del cual se lleva a cabo este procedimiento de remoción se denomina Hidrotratamiento (HDT). Por mucho tiempo la reacción de HDT más importante ha sido la Hidrodesulfuración (HDS), por lo que se ha realizado un gran número de investigaciones para comprenderla (2). El buen entendimiento de las reacciones involucradas en la HDS es necesario para el desarrollo de nuevos catalizadores y para la optimización de los procesos industriales actualmente aplicados. Consecuentemente, gran parte de la atención ha sido dirigida hacia el estudio de los mecanismos de las etapas elementales implicadas en esta reacción (3).

Clásicamente, la actividad de la HDS se ha relacionado con la fuerza del enlace M-S en los Sulfuros de Metales de Transición (SMT). Tanto experimentalmente (4-6) como en múltiples estudios teóricos (7-12) se ha encontrado una relación tipo volcán para la actividad de la HDS ( $A_{HDS}$ ) de los SMT. Esto sugiere la existencia de una fuerza de enlace M-S óptima. Dicho resultado ha sido interpretado utilizando el principio de Sabatier (13) o variaciones del mismo. A su vez esta fuerza de enlace se correlaciona con la capacidad de generar vacancias o sitios coordinativamente insaturados, que se sabe son los sitios activos del catalizador para esta reacción (14).

Aunque entre los SMT más activos para la HDS no se encuentran los de Mo y W, se ha encontrado que la adición a éstos de un segundo metal (Ni o Co) incrementa considerablemente su actividad, hasta hacerla comparable a la de los sulfuros más activos como lo son el  $RuS_2$ , el  $Rh_2S_3$  o el  $OsS_2$  (2). Por lo tanto, los catalizadores comerciales más utilizados en esta industria son de  $MoS_2$  y  $WS_2$  promovidos con Ni y Co, ya que han demostrado tener la mejor relación rendimiento/costo entre todos los SMT. En el presente estudio se recurrió al análisis topológico del Laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , debido a que es una herramienta muy útil para extraer la información química contenida en la densidad de carga de los materiales (13). Se trabajó con la superficie (100) del  $MoS_2$  debido a que ésta presenta una alta actividad y estabilidad bajo las condiciones de HDS (15-17). Para evaluar el efecto de la presencia del átomo dopante sobre la topología del Laplaciano de la densidad electrónica de la superficie 100 del  $MoS_2$ , se han seleccionado dos metales que influyen de forma muy diferente sobre la actividad de la reacción, por un lado Ni que, como ya se comentó, es un promotor de la reacción y por el otro Fe que, por el contrario, interviene negativamente en el desempeño de la reacción.

## Métodos de cálculo

Las densidades electrónicas para los diferentes sistemas fueron calculadas con el programa WIEN-97 (18), utilizando un hamiltoniano de Kohn-Sham que incluye la aproximación GGA de Perdew y col. (19) y el esquema "spin-unrestricted" con la finalidad de obtener las funciones de onda de espín polarizado. WIEN-97 utiliza el método FLAPW para la determinación de la estructura electrónica de la superficie. Se seleccionaron 56 puntos sobre la zona de Brillouin para la integración numérica del espacio k. La topología del Laplaciano fue analizada mediante una versión local del programa BUBBLE (20). La superficie (100) de  $MoS_2$  es

una supercelda de 2×1×3 celdas unitarias en las direcciones x, y, z, respectivamente. En la dirección z se dejó un vacío de 10 Å entre una supercelda y otra. Los dopantes se ubicaron en el espacio interlaminar. Durante las optimizaciones geométricas todos los átomos se relajaron.

### El Laplaciano de la densidad electrónica

En general, la reactividad de las moléculas se refleja en la topología del Laplaciano de la densidad de carga,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  así como en el negativo de la misma función,  $L(r)=-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (21, 22). Debido a que intuitivamente se asocia un valor positivo con una zona de concentración de carga y uno negativo con una zona de desconcentración, se hace conveniente usar  $L(r)$ . El Laplaciano (o  $L(r)$ ) de un átomo libre exhibe cortezas esféricas o capas alternadas de concentración y desconcentración de carga en número igual al número de capas cuánticas, tal y como se puede ver en la figura 1a para  $L(r)$  en el ejemplo del átomo de Ar. Cada capa consiste de una región de despeje o desconcentración local de carga (zonas ubicadas por debajo del eje horizontal) y una región de concentración local de carga (zonas ubicadas sobre el eje horizontal) (figura 1b). La capa de concentración de carga más externa es llamada VSCC (capa de concentración de carga de valencia, por sus siglas en inglés), la cual corresponde para el caso del Ar a la capa M.

Cuando un átomo se enlaza para formar una molécula, su capa VSCC pierde su uniformidad esférica y la función  $L(r)$  muestra regiones con puntos con valores máximos, mínimos y de ensilladura. Estos puntos se clasifican en tres tipos de puntos críticos (21), los puntos (3,-3) o máximos locales, los (3,-1) o puntos de ensilladura y los puntos (3,+1) o mínimos locales. Para ilustrar la deformación de la capa VSCC del átomo de Argón cuando forma parte de una molécula, se muestra en la Figura 1c un mapa de relieve de la función  $L(r)$ , sobre un plano cualquiera que corta los dos núcleos de la molécula diatómica F-Ar. En comparación con la capa M esféricamente simétrica de la figura 1a, la capa M del Argón enlazado (capa VSCC indicada en la figura 1c) ya no es de simetría esférica. Los puntos con valores máximos, indicados con la letra n, y mínimos, indicados con la letra h, que ahora aparecen en esta capa (ver puntos negros en la figura 1c) son puntos críticos de  $L(r)$ .

Los puntos críticos de  $L(r)$  en la VSCC de los átomos en moléculas forman una estructura tridimensional u objeto topológico denominado grafo atómico (20), donde cada uno de los máximos está enlazado a otro por un par único de trayectorias, la red completa de estas trayectorias conforman el grafo atómico. Si se visualiza este grafo atómico en tres dimensiones (3D) lo que se observa es un poliedro cuyo número de vértices (V), trayectorias o ejes (E) y caras (F) satisfacen la fórmula de Euler,  $V - E + F = 2$ . Los máxi-

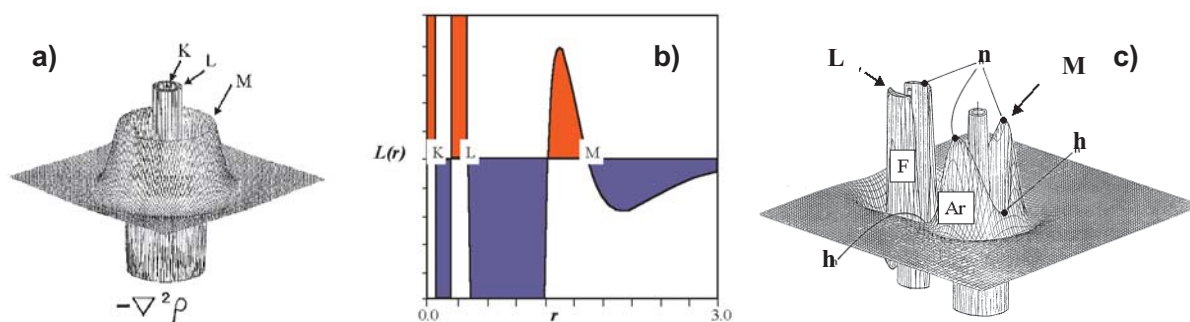


Figura 1. Representaciones truncadas del Laplaciano de la densidad electrónica del átomo de Ar aislado (a y b) enlazado en la molécula F-Ar.

mos (3,-3) definen los vértices V del poliedro, cada par de estos vértices están conectados por un único eje E, el cual está formado por un solo punto de ensilladura (3,-1), desde el cual salen sendas trayectorias (y que forman el eje E) terminando sobre cada uno del par de vértices, y los PC (3, +1) definen las caras F.

Los puntos críticos de las caras definen los centros de máxima despeje local en la capa de concentración de carga de valencia o VSCC. En la molécula de tiofeno el grafo atómico del átomo de S (figura 2) (23), muestra cuatro máximos o vértices V (esferas blancas), dos enlazantes localizados sobre los enlaces S-C y dos no enlazantes: uno arriba y otro debajo del plano de la molécula. Estos máximos están unidos por cinco ejes E que forman los puntos de ensilladura (esferas negras) que definen tres caras curvas con un mínimo local en el centro de cada cara.

Una reacción ácido-base de Lewis corresponde a la alineación de una concentración de carga sobre la base con un despeje de carga sobre el ácido, esto es, dirigiendo un vértice del grafo atómico sobre el átomo de la base hacia la cara del poliedro sobre el ácido (ver figura 3) (21).

## Resultados

Una vez determinada la distribución electrónica de la superficie (100) del MoS<sub>2</sub>, se determinó la topología del Laplaciano. En la figura 4 se pueden observar los grafos atómicos de todos los átomos para esta superficie.

Esta superficie expone dos tipos de borde, un borde de Mo (izquierda de la figura 5) y otro de S (derecha de la misma figura). El átomo metálico más externo del borde de Mo se encuentra sin ningún recubrimiento de S para modelar una vacancia o un sitio coordinativamente insaturado. El grafo de este mismo átomo contiene ocho caras, seis vértices y doce ejes. Cuatro de estas caras se alinean con un vértice de los cuatro S al cual está enlazado el Mo. Los grafos de estos S es-

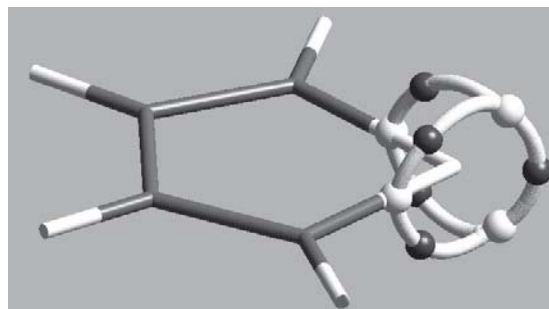


Figura 2. Grafo atómico del S en la molécula de Tiofeno.

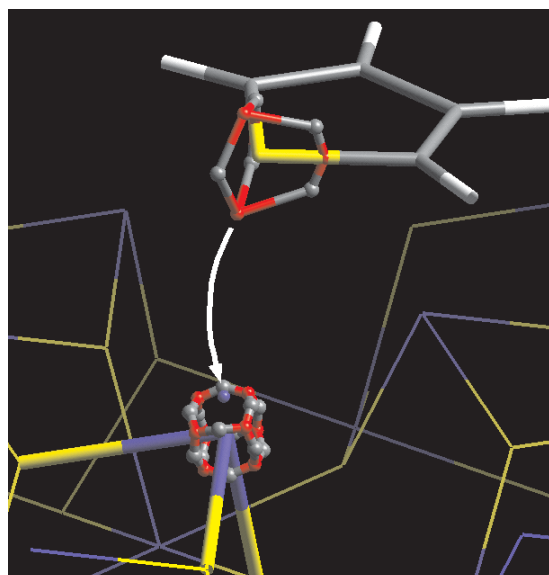


Figura 3. Representación de una interacción ácido-base tipo Lewis mediante el Laplaciano de la densidad electrónica, entre el tiofeno y una superficie.

tán conformados por cuatro caras, cuatro vértices y seis ejes. En el borde de S, los grafos del Mo tienen cinco caras, seis vértices y nueve ejes y el grafo atómico de cada uno de sus azufres posee, al igual que en el borde de Mo, cuatro caras, cuatro vértices y seis ejes.

La aproximación de uno de los vértices del grafo del azufre de la molécula de tiofeno se vería favorecida si éste interactúa con la cara del grafo de un átomo superficial. Las únicas caras expuestas en la superficie (100) del MoS<sub>2</sub> son las del metal del borde de

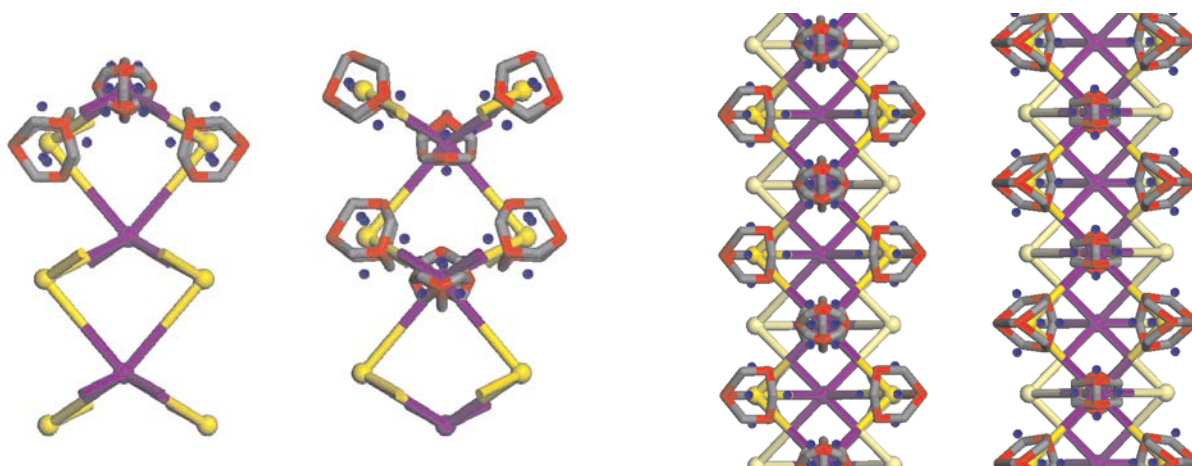


Figura 4. Vista lateral (izq.) y superior(der.) de los grafos atómicos de todos los átomos de la superficie (100) del MoS<sub>2</sub>. Las esferas moradas y amarillas corresponden a los átomos de Mo y S, respectivamente. Las esferas rojas, grises y azules corresponden a los puntos críticos del Laplaciano, vértices (V), ejes (E) y caras (F), respectivamente. Esta nomenclatura se mantiene para el resto de las figuras.

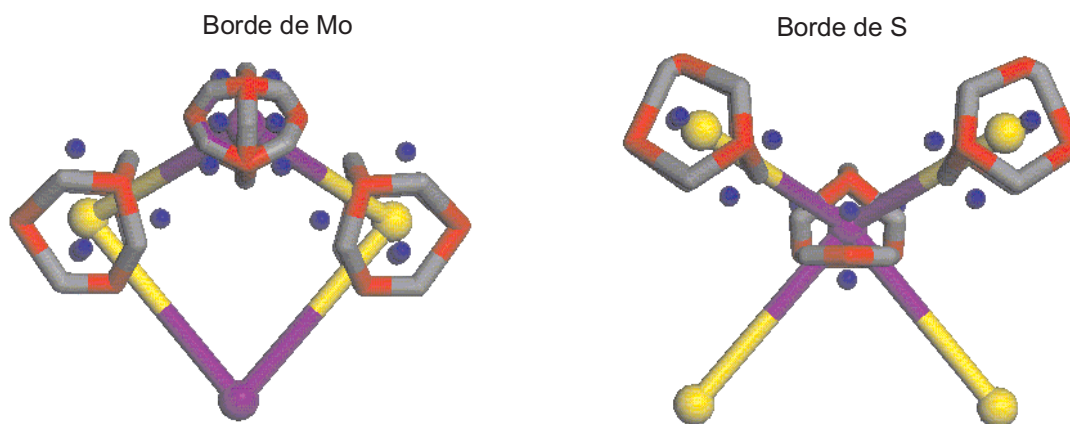


Figura 5. Ampliación de la parte superior de la superficie 100, donde se identifican los dos tipos de bordes (Mo y S).

Mo. Estas caras tienen una magnitud de 1,226 u.a. y se encuentran separadas por un eje (o punto de ensilladura) que está ubicado ligeramente por encima de ellas, dificultando la libre aproximación del S del tiofeno.

Cuando la superficie se dopa con Ni el grafo atómico del Mo más externo cambia completamente (figura 6), presentando ahora seis caras, seis vértices y diez ejes. Para

una mejor visualización del grafo atómico del Mo se omiten en la figura las representaciones del borde de S y del dopante. La característica más relevante de esta nueva distribución electrónica es que el punto de ensilladura desapareció y en su lugar se aprecia un sitio de desconcentración de carga ( $F_{Mo}$ ), idealmente expuesto para la entrada de cualquiera de los máximos de concentración del grafo del S del tiofeno (ver figura 2)

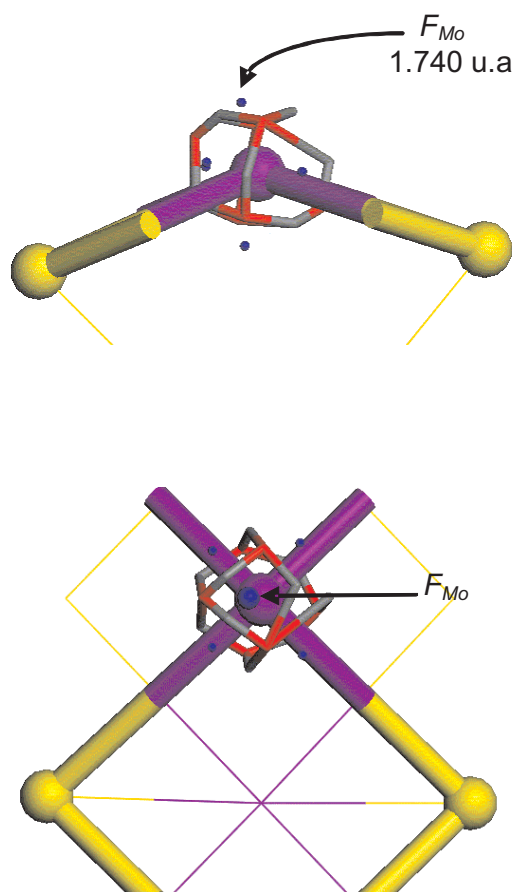


Figura 6. Vista lateral y superior del grafo atómico del átomo de Mo más externo del borde de Mo de la superficie 100 del MoS<sub>2</sub> con Ni como dopante.

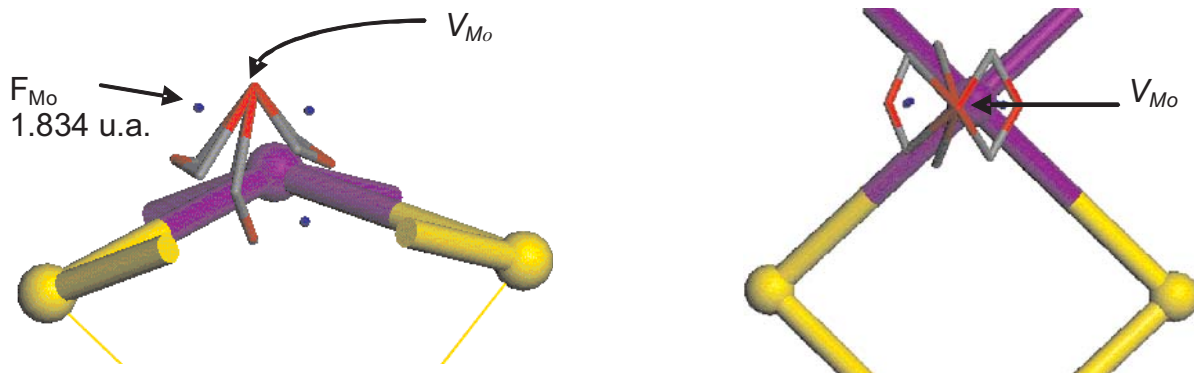


Figura 7. Vista lateral y superior del grafo atómico del átomo de Mo más externo de la superficie 100 del MoS<sub>2</sub> con Fe como dopante.

promoviendo así la reacción tipo ácido-base Lewis. En estudios previos (24) se ha observado que en superficies de uno de los SMT más activos como lo es el RuS<sub>2</sub>, el átomo de Ru expone de manera similar un punto crítico de desconcentración de la carga.

Cuando en la misma superficie el dopante es Fe, el grafo atómico sobre el Mo se modifica y su topología es completamente diferente a la de los dos casos anteriores (Mo puro y Mo dopado con Ni), donde éste ahora va a presentar al átomo de S entrante un máximo de concentración de carga ( $V_{Fe}$ ), lo cual desfavorece la interacción tipo ácido-base Lewis. El grafo atómico de la superficie dopada con Fe se puede ver en la figura 7. Éste presenta cuatro caras, cuatro vértices y seis ejes.

La presencia de los dopantes también modifica el valor de los puntos de desconcentración de carga sobre el Molibdeno. De un valor de 1,226 u.a. cuando la superficie no posee dopantes, cambia a 1,740 u.a. cuando el dopante es Ni por lo que la presencia de éste último conduce a una disminución del grado de acidez de Lewis sobre el átomo de Mo, lo cual es un claro indicativo de que el Ni le está cediendo carga al Mo. Estudios recientes (25-27) han demostrado que la fuerza del enlace M-S ésta correlacionada con la acidez de Lewis de los sitios activos del catalizador y que a su vez estos pará-

metros deben encontrarse dentro de un rango “óptimo” para que el catalizador de la reacción de HDS sea activo.

Si la acidez de Lewis sobre el sitio activo del catalizador es muy débil, el S de la molécula sulfurada (base Lewis) no interactuará con el catalizador por lo que no podrá iniciarse el ciclo catalítico, en cambio si la acidez es muy elevada, si ocurrirá la interacción entre el sitio y el S, pero esta sería tan fuerte que el azufre adsorbido no podría salir con facilidad para darle así continuidad al ciclo catalítico, lo que a la larga degeneraría en el envenenamiento y desactivación del catalizador. Es por esto que cuando hablamos de un rango de acidez óptima nos referimos a valores intermedios de ella, lo que podría considerarse como otra variación del principio de Sabatier.

Se sabe (25-28) que la acidez de Lewis de los sitios activos del MoS<sub>2</sub>, RuS<sub>2</sub>, NiMoS y Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> siguen la secuencia Mo > Ru > NiMo >> Ni. Los valores de desconcentración de carga del Laplaciano de la densidad electrónica, siguen la secuencia Mo(1,226 u.a.) < Ru (1,500 u.a.) (23) < NiMo (1,740 u.a.) << Ni (50,000 u.a.), lo cual se correlaciona perfectamente con lo que se ha establecido en estos trabajos previos.

Según estos resultados podríamos esperar que en del borde del cristal de MoS<sub>2</sub>, algunos átomos de azufre serán compartidos por el Ni (u otro dopante) y el Mo, lo que conduciría a una forma electrónica promedio. Estos átomos de azufre especiales son similares a los átomos de azufre pegados a las superficies de sulfuros de metales de transición como el del RuS<sub>2</sub> (29) los cuales tienen una fuerza de enlace óptima para la formación de vacancias, lo que se traduce a su vez en una excelente actividad para la reacción de HDS.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al FONACIT por la ayuda financiera otorgada a través del proyecto G-2000001512.

### Referencias bibliográficas

1. BYSKOV L.S., NORSEKOV J.K., CLAUSEN B.S., TOPSOE H. *J Catal* 187: 109-122. 1999.
2. CLAUSEN B.S., TOPSOE H., MASSOTH F.E., *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*. Springer. Berlin. 1996.
3. ANGELICI R.J. *Polyhedron* 16(18): 3073-3088. 1997.
4. PECORARO T.A., CHIANELLI R.R., *J Catal* 67: 430. 1981.
5. CHIANELLI R.R., BERHAULT G., TORRES B. *Catal Today* 147: 275-286. 2009.
6. BESENBACHER F., LAURITSEN J.V.; LINDEROTH T.R., LAEGSGAARD E., VANG R.T., WENDT S. *Surf Sci* 603:1315-1327. 2009.
7. CHIANELLI R.R., DAAGE M., LEDOUX M.J. *Advan Catal* 40: 117. 1994.
8. HARRIS S., CHIANELLI R.R. *J Catal* 86: 400. 1984.
9. LEDOUX M.J., MICHAUX O., AGOSTINI G., PANISSOD P. *J Catal* 102: 275. 1986.
10. SMIT T.S., JOHNSON K.H. *Catal Lett* 28: 361. 1994.
11. TOULHOAT H., RAYBAUD P., KASZTELAN S., KRESSE G., HAFNER J. *Catal Today* 50: 629. 1999.
12. ARAY Y., RODRÍGUEZ J. *Chem Phys Chem* 10: 599-605. 2001.
13. SABATIER P. *Ber Deustch Chem Ges* 44: 2001. 1911.
14. TUXEN A., KIBSGAARD J., GOBEL H., LAEGSGAARD E., TOPSOE H., LAURITSEN J.V., BESENBACHER F. *ACS NANO* 4:4677-4686. 2010.
15. RAYBAUD P., HAFNER J., KRESSE G., TOULHOAT H. *Phys Rev Lett* 80: 1481. 1998.
16. SCHWEIGER H., RAYBAUD P., KRESSE G., TOULHOAT H. *J Catal* 207: 76. 2002.
17. PRODHOMME P., RAYBAUD P., TOULHOAT H. *J Catal* 280: 178. 2011.

18. BLAHA P., SCHWARZ K., LUITZ J. **WIEN 97**, Vienna University of Technology 1997. (Actualización del programa descrito en la publicación BLAHA P., SCHWARZ K., SORANTIN P., TRICKEY S.B. **Comput Phys Commun** 59: 399. 1990.
19. PERDEW J.P., BURKE S., ERNZERHOF M. **Phys Rev Lett** 77: 3865. 1996.
20. BADER R.F.W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Clarence Press. Oxford. 1990.
21. MACDOUGALL P.J. The Laplacian of the Electronic Charge Distribution, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, McMaster University (Hamilton, Ontario, Canada, 1989).
22. BADER R.F.W., POPELIER P.L.A., CHANG C.J. **Mol Struct: Theochem** 255: 145. 1992.
23. ARAY Y., RODRÍGUEZ J., VEGA D., RODRÍGUEZ E., COLL D. **Informe 2° año proyectado FONACIT G-2000001512**. Caracas. 2002.
24. ARAY Y., COLL S., RODRÍGUEZ J., VEGA D., RODRÍGUEZ E., ROSILLO F., **J Phys Chem B** 106: 13242. 2002.
25. ARAY Y., RODRÍGUEZ J., VIDAL A., GRILLO M., VEGA D., COLL S. **J Phys Chem C** 113: 19545. 2009.
26. ARAY Y., VEGA D., RODRÍGUEZ J., VIDAL A., GRILLO M., COLL S. **J Phys Chem B** 113: 3058. 2009.
27. ARAY Y., RODRÍGUEZ J., VIDAL A., COLL S. **J Mol Cat A: Chemical** 271: 105. 2007.
28. VIDAL A. Tesis Doctoral, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Caracas. 2009.
29. CHIANELLI R.R., PECORARO T.A., HALBERT T.R., PAN W.H., STEIFEL E.I. **Catal Rev Sci Eng** 86 226-230. 1984.