

USO DE LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA EN EL ESTUDIO DE CATALIZADORES A BASE DE VANADIO: HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO

SUSANA PINTO-CASTILLA^{1,2}, PEDRO SILVA³, PAULINO BETANCOURT²

¹ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Ciclo Básico, Departamento de Química Aplicada, Caracas, Venezuela. e-mail: cspc99@gmail.com

² Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Caracas, Venezuela

³ Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Física, Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Miranda, Venezuela

Recibido: agosto 2011

Recibido en forma final revisado: octubre 2012

RESUMEN

Se ha empleado la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) como herramienta para establecer ciertos detalles estructurales que inciden en la actividad de los sistemas catalíticos, proporcionando información sobre el estado de oxidación de los centros metálicos constituyentes de los sistemas catalíticos, el efecto del soporte y los diferentes cambios que pudieran generarse durante los ensayos catalíticos, en sistemas nanoestructurados a base de vanadio, preparados a partir de una nueva ruta de síntesis. Estos catalizadores han sido soportados sobre carbón activado, γ -alúmina, sílice y titania. También se prepararon sistemas bimetálicos de NiV/C y VMo/C. Los catalizadores fueron evaluados en reacciones de hidrotreatmento catalítico (HDS, HYD y HDN). A partir de ésta técnica, se determinó la presencia de V^{4+} en los sistemas oxidicos, que podría estar distribuido como especies mononucleares o formando clusters metálicos, dependiendo del soporte. Adicionalmente, se evidenció la modificación del entorno químico de las especies metálicas de vanadio, al ser expuestos los catalizadores al ambiente de reacción. Los sistemas soportados sobre carbón no mostraron, en general, un comportamiento paramagnético relevante relacionado con la fase metálica, pero se pudo apreciar la formación de radicales libres estabilizados en los diferentes carbones estudiados. Se sugiere que pudiera existir una relación entre la cantidad de especies paramagnéticas generadas en el soporte al realizar la síntesis de los catalizadores y la respuesta catalítica, encontrándose que estos desfavorecerían la actividad de los catalizadores.

Palabras clave: RPE, Vanadio, Carbón Activado, Soportes Oxídicos, Hidrotreatmento Catalítico.

USE OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE TECHNIQUES IN THE STUDY OF CATALYSTS BASED ON VANADIUM: CATALYTIC HYDROTREATING

ABSTRACT

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) is a sensitive spectroscopic method for the determination of the geometric and electronic structure, the dynamics and the spatial distribution of paramagnetic species in catalytic systems, respecting to the oxidation state, support effects and changes in the surface catalytic after reaction. This technique had been employed in order to study a new synthesis route to prepared vanadium nanoparticles catalyst supported on activated carbon, γ -alumina, silica and titania. The bimetallic systems: NiV/C y VMo/C also we prepared. The catalysts were tested in Hydrotreating reactions (HDS, HYD, and HDN). EPR measurements shows the presence of V^{4+} species on the oxides supports, it can be found as isolated species or clusters, being depending of the support used. Moreover, the EPR study shows the chemical environment changes around the metallic particles after HDS, HYD and HDN reactions. Not signal related with V^{4+} species were found when the support was carbon, but an increase in the dangling bonds was find. It was proposed that this paramagnetic species could be related with the catalytic activities in the Hydrotreating reactions studies, decreasing its behavior catalytic.

Keywords: EPR, Vanadium, Activated Carbon, Oxidic Soports, Hydrotreating Catalyst.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, debido a la continua disminución en las emisiones permitidas de contaminantes tales como SO_x, NO_x y compuestos aromáticos, generados por el empleo de combustibles fósiles, la industria de la refinación del petróleo se ha visto en la necesidad de plantearse cambios significativos (Wang et al. 2008). Lo que podría llevar a las refinerías a incrementar, de manera importante, la cantidad de catalizador comercial (Co(Ni)Mo/ γ -Al₂O₃) empleado en las unidades de hidrotratamiento (HDT), aumentando el consumo de hidrógeno y repercutiendo en un costo adicional del proceso (Furinsky 2003). Así, la necesidad de mejorar los sistemas catalíticos para cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, ha promovido la investigación hacia el empleo de nuevos soportes y fases activas que mejoren su desempeño (Ramírez et al. 1999). En este sentido, se han realizado diferentes estudios en los que se muestra a los sulfuros y carburos de vanadio como eficientes catalizadores en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HYD) de moléculas aromáticas (Guillard et al. 1990; Janssens et al. 1999; Betancourt et al. 2000; Rodríguez et al. 2004), pero estos sistemas han sido poco estudiados en reacciones de hidrotratamiento catalítico en comparación con sus semejantes de molibdeno.

Por otro lado, la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) ha sido empleada como herramienta para determinar ciertos detalles estructurales que repercuten en la actividad de los sistemas catalíticos (Silbernagel 1979; Konings et al. 1981; Saraev et al. 2000; Occhiuzzi et al. 2005; Brückner et al. 2009), debido a su alta sensibilidad y selectividad en la identificación de especies metálicas con propiedades paramagnéticas (Saraev et al. 2000).

Siguiendo el curso de estas ideas, se plantea una nueva ruta de síntesis para generar catalizadores de vanadio soportados sobre carbón activado, γ -alúmina, sílice y titania, así como de sistemas bimetalicos de NiV/C y VMo/C, a ser probados en reacciones de HDT y empleando RPE para determinar el estado de oxidación de los centros metálicos constituyentes de los sistemas catalíticos, el efecto del soporte y los diferentes cambios que puedan generarse luego de haber probado los catalizadores en las reacciones de hidrotratamiento.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Síntesis de los sistemas catalíticos: Se prepararon catalizadores de vanadio (1,00 % p/p) empleando una sal de vanadio (III) y un reductor apropiado a fin de formar las

nanopartículas metálicas (Bönnemann et al. 1996, Pinto et al. 2008), las cuales fueron estabilizadas sobre diferentes carbones activados, γ -alúmina (γ -Al₂O₃, CK-300, Rhone-Poulanc), titania (TiO₂, Merck >99% de anatasa) y sílice (SiO₂, Sigma-Aldrich, 99,99%). La γ -alúmina fue llevada a molienda en un mortero, para luego ser tamizada entre 30 y 60 mesh, finalmente fue calcinada a 500 °C por 5 h. En cuanto a la titania y la sílice, estos se calentaron a 350 °C por 5 h antes de realizar la impregnación. Posteriormente, los soportes oxidicos se impregnaron con polivinilalcohol (PVA, 98-99%) en una relación de 2% en masa. El sólido obtenido se secó por 6 h a 150 °C. Una vez impregnados con la solución de vanadio, se procedió a calcinar los sistemas soportados sobre γ -Al₂O₃, titania y sílice por 5 h a 350°C en una atmósfera enriquecida con N₂. Todos los sistemas fueron sintetizados bajo atmósfera de argón, empleando las técnicas Schlenk (Shriver et al. 1986). Se utilizará la codificación: V/Al₂O₃-PVA, V/TiO₂-PVA y V/SiO₂-PVA para designar los sistemas sintetizados sobre los soportes oxidicos.

El carbón de la casa Riedel de Haën (pureza 99,8%, lote 6024), se activó calentando a 300 °C por 72 h en vacío. Por su parte, el carbón de la compañía Norit se empleó con y sin funcionalización. Para su funcionalización, se suspendió el carbón Norit en agua destilada a pH neutro y en agitación continua, pasándose una corriente de ozono (12 mL/min) por 30 minutos. Adicionalmente, se realizó un blanco con el carbón activado Riedel de Haën, en el que se realizó el mismo proceso de síntesis pero sin incorporar el aducto metálico. Se utilizaran los siguientes acrónimos: V/C, V/C-Norit y V/C-Norit-O₃, para designar los sistemas de vanadio soportado sobre carbón Riedel de Haën, Norit y Norit tratado con ozono, respectivamente.

Los catalizadores bimetalicos fueron sintetizados por reducción de una sal de vanadio (III), níquel (II) o molibdeno (V) según el catalizador a preparar. Se empleó el carbón de la casa Riedel de Haën como soporte debió a que fue el sistema que mostró una mejor respuesta catalítica en los sistemas monometálicos. La proporción de vanadio se mantuvo fija al sintetizar los sistemas de níquel-vanadio, pero se varió el porcentaje de níquel desde 0,25 hasta 1,00 % en masa y el orden de incorporación de las sales metálicas. De esta manera se generaron doce sistemas de Ni-V, para los primeros cuatro se incorporaron y redujeron los precursores de manera simultánea (Ni-V/C), en los siguientes cuatro sistemas se incorporó la solución de vanadio, se redujo y posteriormente se agregó la solución de níquel (VNí/C). En los sistemas restantes, se invirtió el orden de reducción (NiV/C). Asimismo, se sintetizaron los catalizadores de vanadio-molibdeno, pero en este caso se

mantuvo fija la cantidad de molibdeno (1,00 %p/p) y se varió la de vanadio desde 0,25 hasta 1,00 % en masa (Tabla 1). Se utilizarán los siguientes acrónimos para identificar los sistemas sintetizados: V-Mo/C para los sistemas 13-16, MoV/C del 17 al 20 y finalmente VMo/C para los últimos cuatro catalizadores.

Tabla 1. Contenido metálico para los catalizadores bimetalicos soportados en carbón.

Contenido metálico (% p/p)	Ni	V	V	Mo
0,25	•		•	
0,50	•		•	
0,75	•		•	
1,00	•	•	•	•

Resonancia Paramagnética Electrónica: La potencia de microonda y modulación del campo, fueron ajustadas para evitar los efectos de saturación en el espectro, para ello se trabajó bajo las siguientes condiciones: temperatura ambiente, frecuencia de modulación de 100 kHz, amplitud de modulación 1,00 Gauss, potencia de microondas de 0,503 mW. Los análisis se realizaron en un Espectrómetro BRUKER EMX.

Actividad catalítica: Las medidas de actividad en las reacciones de HDS, HYD e HDN se realizaron de manera consecutivas, alternando entre una y otra con periodos de 2 h de sulfuración. Estas fueron realizadas en un reactor de flujo continuo (0,3 g de catalizador). El flujo de alimentación líquida e hidrógeno fueron de 0,75 mL/min y 45 mL/min, respectivamente. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 2. Los catalizadores fueron sulfurados in situ a 350°C y presión atmosférica.

Tabla 2. Condiciones de reacción de las pruebas catalíticas

	HDS	HYD	HDN
Temperatura (°C)	210	200	230
Presión (atm)	13	30	13
F _{alimentación líquida} (mL/min)	0,75	0,75	0,75
F _{H₂} (mL/min)	45	45	45
Molécula modelo	Tiofeno	Tolueno	Piridina

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Resonancia Paramagnética Electrónica permite medir la energía necesaria para cambiar la orientación del espín de un electrón en un campo magnético. La señal en RPE se produce como resultado del momento total del electrón, ya sea que se encuentren en alto o bajo espín. Para el vanadio, el caso más simple es cuando se tiene el V⁴⁺, el cual se corresponde con un d1 (S = 1/2) estando la química del vanadio (IV) dominada por el ión vanadilo VO²⁺ (Ledoux et al. 1987; Eon et al. 1994; Bogomolova et al. 1998; Occhiuzzi et al. 2005).

Para el V³⁺, o d², el espín es S = 0 para la configuración de bajo espín (no muestra señal de RPE) o S = 1 en la configuración de alto espín. En principio, el sistema con S = 1 es susceptible a las medidas realizadas por RPE sin embargo, el tiempo de relajación es muy corto y se generan señales anchas que son difíciles de detectar. En el caso del V²⁺ en la configuración de alto espín (d³, S = 3/2) se comporta de manera similar al V³⁺, mientras que la configuración de bajo espín (S = 1/2) podría mostrar señal de RPE. En función de esto, se tiene que el estado de oxidación a escoger en RPE para compuestos de vanadio es ciertamente V⁴⁺ (Rehder 2008), encontrándose el factor g en estos compuestos entre 1,94 y 1,98.

Otro valor a considerar es la constante de acoplamiento hiperfina A, la cual cuantifica la magnitud del acoplamiento del espín del electrón y nuclear. Debido a que el espín nuclear del ⁵¹V es I = 7/2, las líneas obtenidas por las especies de V⁴⁺ mononucleares son desdobladas en 2I + 1 = 8 líneas. En la Figura 1, se observa el espectro generado a partir de la solución de vanadio (VCl₃.3THF/K[BEt₃H]/THF), en el que se muestra claramente el patrón con las ocho líneas característica del VO²⁺ en un sistema isotrópico, con acoplamiento entre el momento espín del electrón y el nuclear.

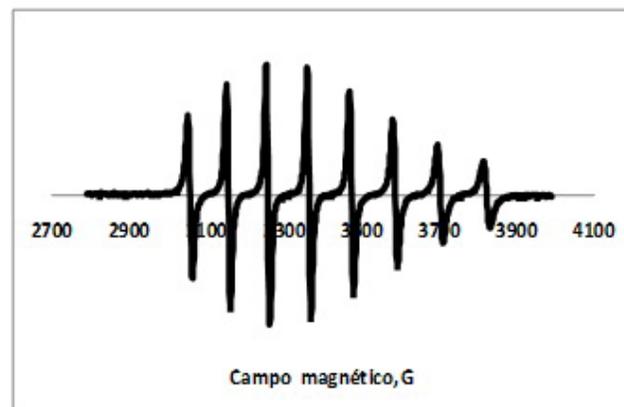


Figura 1. Espectros por RPE de la solución de VCl₃.3THF/K[BEt₃H]/THF

En la Tabla 3 se muestran los valores del factor g para los sistemas sintetizados, así como el obtenido para el carbón activado que fue empleado como blanco (denotado como carbón activado-blanco). Para los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 y TiO_2 , puede observarse como se obtienen señales que coinciden con los valores de g reportados para la especie de V^{4+} (Dinse et al. 2008).

Tabla 3. Valores del factor g para los soportes y los sistemas monometálicos de vanadio soportados.

Sistema	Factor g
Carbón activado-blanco	2,0023
V/C	2,0034
Cnorit	2,0763
V/Cnorit	2,0661
Cnorit- O_3	2,0743
V/Cnorit- O_3	2,0630
V/ SiO_2 -PVA	1,9650
V/ Al_2O_3 -PVA	1,9733
V/ TiO_2 -PVA	1,9713

Se ha propuesto que al hacer reaccionar soportes que poseen grupos oxídicos en la superficie como Al_2O_3 , TiO_2 o SiO_2 , con alcoholxi-vanadilos, se genera una monocapa de vanadio que recubre la superficie (Augustine 1996), generando de esta manera diferentes entornos químicos que modifican tanto el valor de g como la simetría del espectro (Figura 2).

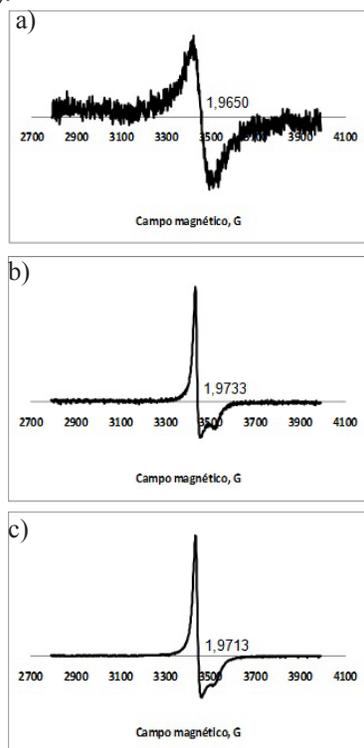


Figura 2. Espectros por RPE de: (a) V/ SiO_2 -PVA (b) V/ Al_2O_3 -PVA y (c) V/ TiO_2 -PVA

Se ha reportado que en RPE pueden detectarse dos tipos de especies V^{4+} : especies aisladas mononucleares que producen señales bien resueltas con acoplamiento hiperfino y clusters (magnéticamente interactuando el V^{4+} en los polyoxovanadatos) que generan una línea simétrica con un valor de $g = 1,96$ (Occhiuzzi et al. 2005). Al observar los espectros obtenidos para los soportes oxídicos, se tiene que para la sílice (Figura 2-a), debido a la simetría de la señal y al valor de g, se pensaría que las especies de vanadio constituyen clusters, mientras que en las señales correspondientes al V^{4+} en la alúmina y la titanía se tienen que estas son asimétricas (Figuras 2-b y 2-c), y sugieren que las especies metálicas se encuentran aisladas (Rehder 2008).

Por otro lado, en la Figura 3 se muestran los espectros correspondientes al carbón Riedel de Haën antes (Figura 3-a) y después (Figura 3-b) de estar en contacto con la solución reductora y el sistema V/C (Figura 3-c).

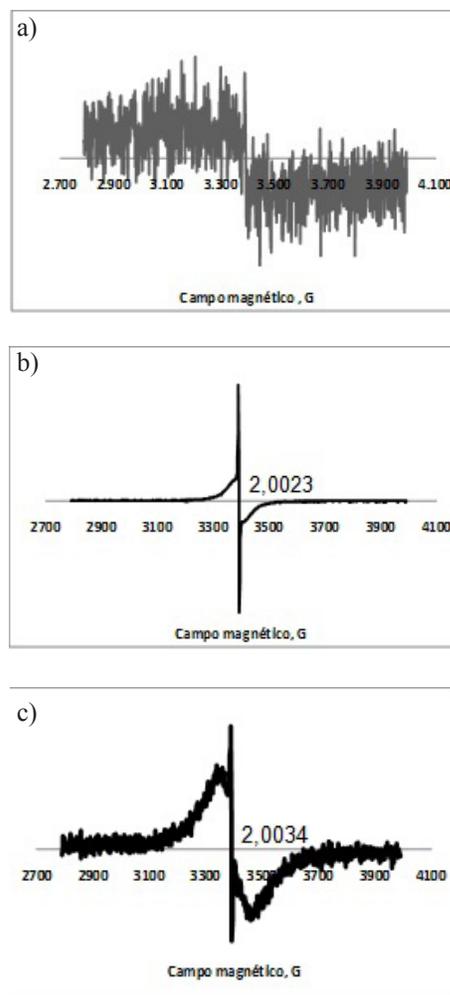


Figura 3. Espectros por RPE de: (a) Carbón Riedel de Haën (b) Carbón activado-blanco y (c) V/C

Inicialmente, el carbón no presenta un comportamiento paramagnético relevante, dado a que la señal que se obtiene es muy débil y en condiciones extremas de ganancia en el espectrómetro, sin embargo al colocar en contacto el carbón con la solución de $K[BEt_3H]/THF$, se favorece la formación de radicales libres estabilizados en el carbón, llamados enlaces dangling, mostrando un espectro con una única línea intensa simétrica sin acoplamiento de la estructura hiperfina y con un valor de g muy cercano a la del electrón libre, características de carbones analizados en condiciones estándar (Bresgunov et al. 1990, Silbernagel et al. 1993, von Benderleben et al. 2003).

Se ha postulado que debido a la alta densidad de enlaces conjugados en el carbón, se tenga que los electrones desapareados se encuentren altamente deslocalizados, esto resulta en una pérdida de la especificidad de los centros paramagnéticos (Bresgunov *et al.* 1990). Adicionalmente, la forma y amplitud de la señal de estos espectros no reflejan la fuerza de las interacciones del espín con su entorno. Intentando explicar esto, se han realizado diferentes estudios para comprender la naturaleza física y química de los carbones, entre los cuales se encuentra el efectuado por Silbernagel y colaboradores (Silbernagel *et al.* 1993), en el que se sugiere que habrían diferentes tipos de radicales, pudiendo ser fenólicos en carbones con bajos contenidos de carbón, sin embargo al incrementarse su contenido, cerca del 82%p/p, comenzarían a apilarse las moléculas aromáticas, las cuáles podrían servir como anfitriones para los radicales. En el espectro obtenido del sistema con vanadio, pudo observarse una señal semejante a la del valor de g en el carbón, por lo que la señal obtenida se asocia al soporte y no a las fases metálicas presentes en el catalizador.

En la Figura 4, se muestran los espectros obtenidos para los sistemas sintetizados sobre carbón Norit. Como puede apreciarse, se obtienen espectros muy similares en todos los sistemas, lo que indica que el proceso de ozonización sobre la superficie del soporte no afectó las especies responsables de generar los radicales libres observados en el espectro de RPE. Tampoco se observan señales correspondientes a las especies de vanadio presentes.

Sin embargo, al determinar la cantidad de especies paramagnéticas (Tabla 4), la cual es proporcional al área bajo la curva, puede observarse un aumento en el número de espines al someter el carbón al proceso de ozonización y se incrementan aun más al realizar el proceso de síntesis, estando acompañado por un ligero desplazamiento en el campo de resonancia en los sistemas con vanadio. Lo que podría implicar la formación de nuevos centros

paramagnéticos.

Tabla 4. Cantidad de especies paramagnéticas en los diferentes sistemas sintetizados a partir del Cnorit.

Sistema	Área bajo la curva
Cnorit	$1,98 \times 10^{12}$
Cnorit-O ₃	$2,22 \times 10^{12}$
V/Cnorit	$2,28 \times 10^{12}$
V/Cnorit-O ₃	$2,85 \times 10^{12}$

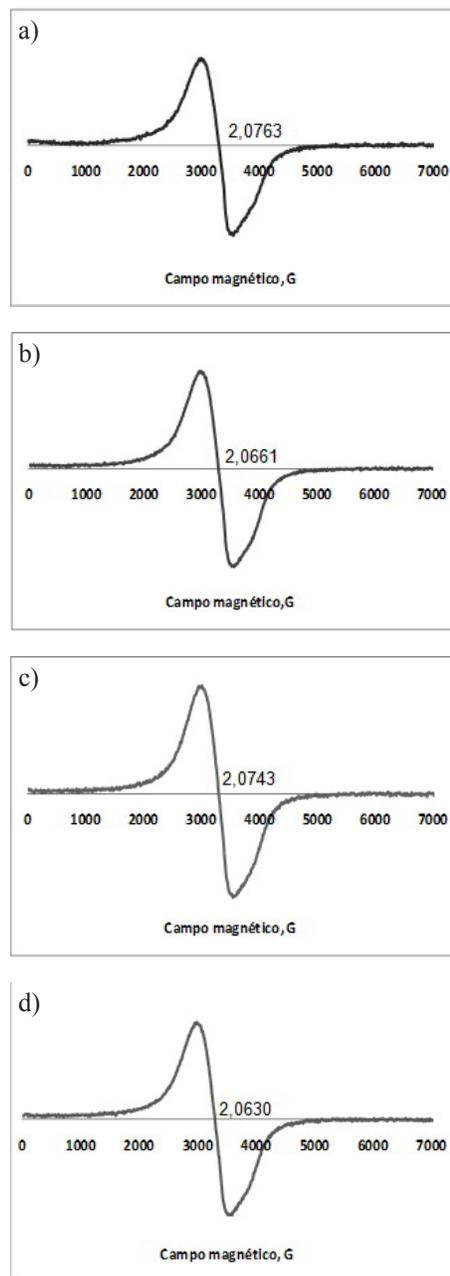


Figura 4. Espectros por RPE de: (a) Cnorit, (b) V/Cnorit, (c) Cnorit-O₃ y (d) V/Cnorit-O₃

En la Figura 5 se muestran los espectros obtenidos a temperatura ambiente por RPE de los sistemas oxidicos, después de reacción.

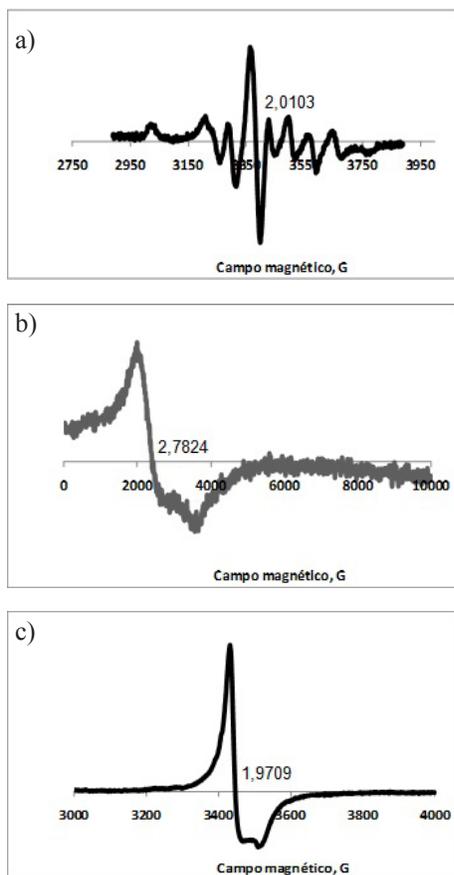


Figura 5. Espectros generados por Resonancia Paramagnética Electrónica después de reacción para los sistemas: (a) V/Al_2O_3 -PVA (b) V/SiO_2 -PVA y (c) V/TiO_2 -PVA

En la Figura 5-a, se observa como después de reacción se obtiene un espectro bien resuelto que puede ser atribuido a un electrón desapareado en el ion V^{4+} con una distorsionada simetría axial (Eon et al. 1994), este cambio en el comportamiento magnético puede ser generado por una modificación del entorno químico, presentando las especies soportadas en la γ -alúmina una menor interacción con el soporte al ser expuesto a las condiciones de reacción, así las partículas metálicas se encontrarían más dispersas en la superficie del soporte.

En la Figura 5-b se muestra un corrimiento en el campo de resonancia, variando el factor de g de 1,96 a 2,78, además se genera una pérdida en la simetría de la señal. Esto podría deberse a una modificación en el entorno químico del ion vanadilo, pudiendo encontrarse sustituciones de átomos de azufre en la estructura (Ledoux et al. 1987; Bresgunov et al. 1990; Silbernagel et al. 1993; Rehder et al. 2008; Dinse et al. 2008).

Al evaluar la señal generada al emplear titanía como soporte (figura 5-c), se observa que la señal correspondiente a V^{4+} se mantiene prácticamente inalterada al finalizar las reacciones de hidrotatamiento catalítico, lo que sustentaría el hecho de que las fases metálicas se encuentra fuertemente enlazada a los grupos hidroxilos de la superficie, manteniéndose estables durante el transcurso de la reacción, por lo que la desactivación del catalizador se generaría por efecto del taponamiento de los poros del soporte debido a la rápida formación de coque (Ng et al. 1985; Nishijima et al. 1986; Daly et al. 1987).

En la Figura 6 se presentan los espectros obtenidos por RPE para los sistemas: Ni-V/C(1) (Figura 6-a) y V-Mo/C(13) (Figura 6-b), los cuales son representativos de la mayoría de los sistemas sintetizados. Solo se observa una señal, que se corresponde con el soporte (g ~ 2,0023).

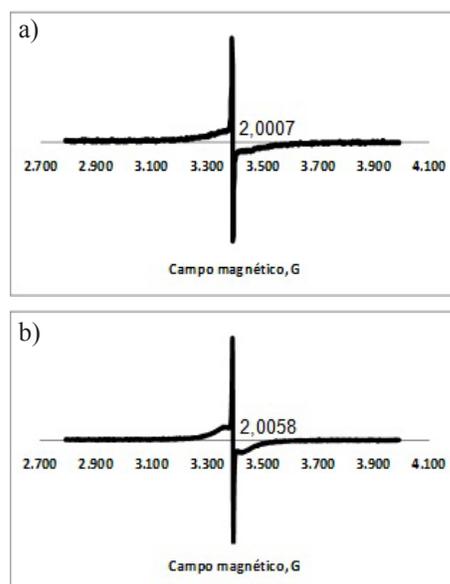


Figura 6. Espectros por RPE de: (a) Ni-V/C(1) y (b) V-Mo/C(13)

Sin embargo, se encuentra un cambio en el número de especies paramagnéticas al sintetizar los diferentes sistemas al variar tanto el contenido como la incorporación de las fases metálicas (Figura 7). Así se tiene, que independientemente del contenido metálico, al reducir en un primer paso el níquel y luego vanadio, se genera una mayor cantidad de centros paramagnéticos en el catalizador (Figura 7-a). En los sistemas constituidos por las fases metálicas de vanadio y molibdeno, se observa que a bajas concentraciones de V, se pasa a través de un máximo al reducir en un primer paso el molibdeno y luego el vanadio (Figura 7-b). Al incorporar alrededor de 0,75% en vanadio, no se observa una variación importante, sin embargo cuando la relación atómica se iguala se encuentra una marcada disminución de los centros paramagnéticos al modificar las condiciones de síntesis.

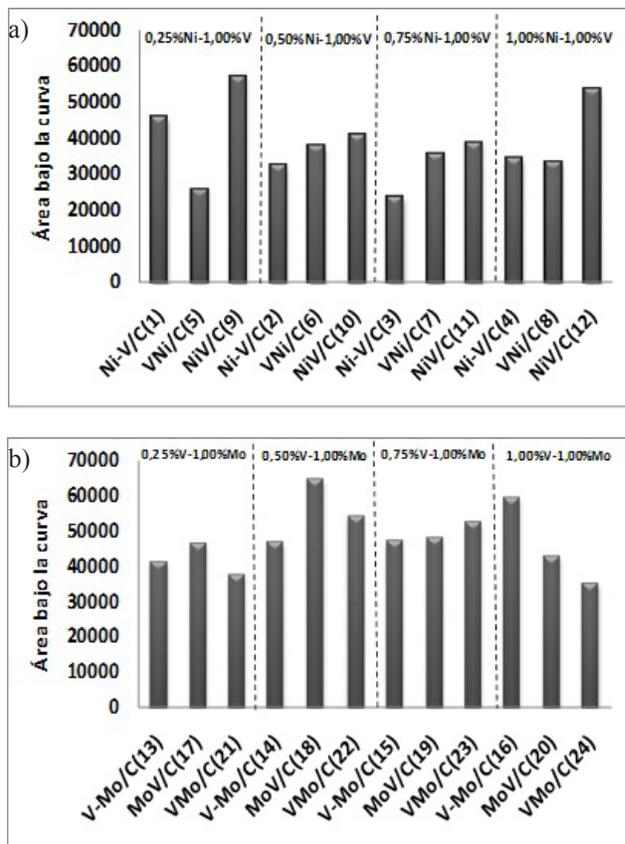


Figura 7. Cantidad de especies paramagnéticas, obtenidas por análisis de RPE de los catalizadores: (a) NiV y (b) VMo.

Ahora bien, los sistemas MoV/C(19), MoV/C(20), VMo/C(23) y VMo/C(24) mostraron adicionalmente una señal de alto campo correspondiente al V^{4+} (Tabla 5).

Tabla 5. Valores correspondientes al factor g y la cantidad de especies paramagnéticas para las señales de V^{4+} .

Catalizador	Factor g	Área bajo la curva
MoV/C(19)	1,9800	51.269
MoV/C(20)	1,9775	120.283
VMo/C(23)	1,9794	61.140
VMo/C(24)	1,9794	25.319

Además, se encuentra que al reducir el vanadio en un segundo paso de la reacción e igualando las relaciones atómicas entre los metales (sistema MoV/C(20)), se tiene una gran cantidad de especies paramagnéticas relacionadas con la presencia del ion vanadilo. En la Figura 8 se muestran dos de estos espectros y sus ampliaciones, lo que facilita la evaluación de las señales generadas.

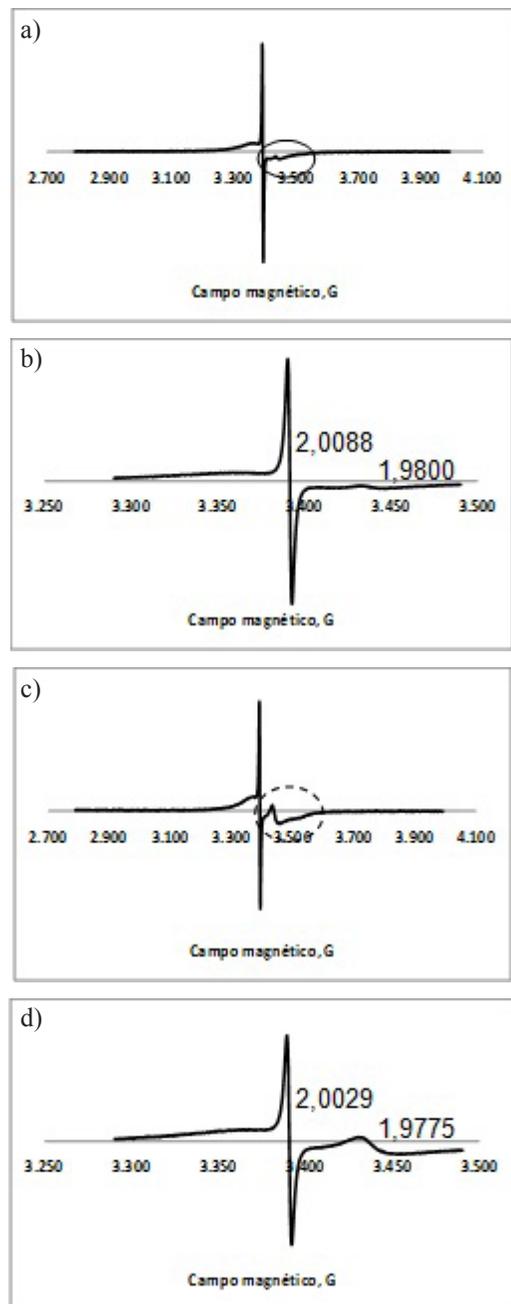


Figura 8. Espectros por RPE de: (a) MoV/C(19) (b) Ampliación del espectro MoV/C(19), (c) MoV/C(20) y (d) Ampliación del espectro MoV/C(20)

Al analizar los resultados obtenidos por RPE, puede observarse una tendencia entre la cantidad de especies paramagnéticas que estarían presentes en el soporte y el comportamiento catalítico, encontrándose que para las reacciones de HDS e HYD en los sistemas NiV, al contar con una mayor cantidad de estas especies, se tiene que los catalizadores son menos activos. Lo contrario ocurre con los sistemas VMo, donde se favorece la actividad de los sistemas. Para las reacciones de hidrodesnitrogenación, puede apreciarse como los sistemas de Ni y V mantienen

la misma tendencia pero en el caso de los de molibdeno, se tiene que hay una situación desfavorable al contar con una mayor cantidad de estas especies paramagnéticas.

Las mismas tendencias pueden encontrarse al evaluar los sistemas monometálicos soportados sobre carbón, donde el sistema V/Cnorit-O₃, no solo muestra la mayor cantidad de estas especies, sino también es el menos activo.

CONCLUSIONES

Los análisis realizados por RPE indicaron la presencia de especies de V⁴⁺ en los sistemas oxídicos (γ -Al₂O₃, sílice o titania), las cuáles podrían estar distribuidas como especies mononucleares o formando clusters metálicos dependiendo del soporte. Aunque estas especies se vanadio se mantuvieron presentes una vez realizados los ensayos catalíticos, se evidenció la modificación del entorno químico de las especies metálicas. Al determinar la cantidad de especies paramagnéticas en los sistemas soportados sobre carbón Norit, se encontró un aumento en el número de radicales al someter el carbón al proceso de ozonización y se incrementó aun más al incorporar el vanadio, lo que podría implicar la formación de nuevos centros paramagnéticos. En los sistemas bimetalicos, solo se observó una señal generada por el soporte, sin embargo se evidenció un cambio en el número de especies paramagnéticas al sintetizar los diferentes sistemas. Se sugiere que pudiera existir una relación entre la cantidad de especies paramagnéticas generadas en el soporte al realizar la síntesis de los sólidos y la respuesta catalítica. Encontrándose en general, que estos desfavorecen la actividad de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

A los Proyectos FONACIT G-2005000450 y G-2005000444 por el soporte económico para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

AUGUSTINE, R.L. (1996). Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist. New York: Marcel Dekker. Capítulo 15.

BETANCOURT, P., RIVES, A., SCOTT, C.E., HUBAUT, R. (2000). Hydrotreating on mixed vanadium–nickel sulphides: A study of the synergetic effect. *Catal. Today*. 57(3-4); pp. 201-207.

BOGOMOLOVA, L.D., JACHKIN, V.A., KRASIL'NIKOVA, N.A. (1998). EPR study of vanadium-containing amorphous silica formed by sol–gel method. *J. Non-Crystalline Solids*, 241(1); pp. 13-26.

BÖNNEMANN, H., BRAUN, G., BRIJOUX, W., BRIKMANN, R., SCHULZE, A., SEEVOGEL, K., SIEPEN, K. (1996). Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors. *J. Organomet. Chem.* 520(1-2); pp. 143-162.

BRESGUNOV, A.YU., POLUEKTOV, O.G., LEBEDEV, YA.S., BARRA, A.L., BRUNEL, L.C., ROBERT, J.B. (1990). Very high field and multifrequency ESR study of a coal sample. *Chem. Phys. Lett.* 175(6); pp. 621-623.

BRÜCKNER, A., BENTRUP, U., ZANTHOFF, H., MASCHMEYER, D. (2009). The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions. *J. Catal.* 266(1); pp. 120-128.

DALY F.P., ANDO H., SCHMITT J.L., STURM E.A. (1987). Hydrodesulfurization over a TiO₂/ZrO₂-supported CoO/MoO₃ catalyst. *J. Catal.* 108(2); pp. 401-408.

DINSE, A., OZAROWSKI, A., HESS, C., SCHOMÄCKER, R., DINSE, K-P. (2008). Potential of high-frequency epr for investigation of supported vanadium oxide catalysts. *J. Phys. Chem. C*. 112: pp. 17664-17671.

EON, J.G., OLIES, R., VOLTA, J.C. (1994). Oxidative dehydrogenation of propane on γ -Al₂O₃ supported vanadium oxides. *J. Catal.* 145(2); pp. 318-326.

FURIMSKY, E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Appl. Catal. A Gen.* 240(1-2); pp. 1-28.

GUILLARD, C., LACROIX, M., VRINAT, M., BREYSE, M., MOCAER, B., GRIMBLLOT, J., DES COURIERES, T., FAURE, D. (1990). Preparation, characterization and catalytic properties of unsupported vanadium sulphides. *Catal. Today*. 7(4); pp. 587-600.

JANSSENS, J-P., DICK VAN LANGEVELD, A., MOULIJN, J.A. (1999). Characterisation of alumina- and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reactions. *Appl. Catal. A Gen.* 179(1-2); pp. 229-239.

- KONINGS, A.J.A., BRENTJENS, L.J., KONINGSBERGER, D.C., DE BEER, V.H.J. (1981). ESR studies on hydrodesulfurization catalysts: Nickel- or cobalt-promoted sulfided tungsten- or molybdenum-containing catalysts. *J. Catal.* 67(1); pp. 145-158.
- LEDoux, M.J., MICHAUX, O., HANTZER, S., PANISSOD, P., PETIT, P., ANDRE, J.-J., CALLOT, H.J. (1987). Hydrodesulfurization (HDS) poisoning by vanadium compounds: EPR and metal solid NMR analysis. *J. Catal.* 106(2); pp. 525-537.
- Ng, K.Y.S., GULARI, E. (1985). Molybdena on titania: I. Preparation and characterization by Raman and Fourier Transform Infrared spectroscopy. *J. Catal.* 92(2); pp. 340-354.
- NISHIJIMA A., SHIMADA H., SATO T., YOSHIMURA Y., HIRAIISHI J. (1986). Support effects on hydrocracking and hydrogenation activities of molybdenum catalysts used for upgrading coal-derived liquids. *Polyhedron.* 5(1-2); pp. 243-247.
- OCCHIUZZI, M., CORDISCHI, D., DRAGONE, R. (2005). Reactivity of some vanadium oxides: An EPR and XRD study. *J. Solid State Chem.* 178(5); pp. 1551-1558.
- PINTO, S., D'ORNELAS, L., BETANCOURT, P. (2008). Synthesis and characterization of vanadium nanoparticles on activated carbon and their catalytic activity in thiophene hydrodesulfurization. *Appl. Surf. Sci.* 254(17); pp. 5390-5393.
- RAMIREZ, J., CEDEÑO, L., BUSCA, G. (1999). The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts. *J. Catal.* 184(1); pp. 59-67.
- REHDER, D. (2008) *Bioinorganic Vanadium Chemistry. Inorganic Chemistry.* England: Wiley. 67-74.
- RODRÍGUEZ, P., BRITO, J., ALBORNOZ, A., MASADÍ, M., PFAFF, C., MARRERO, S., MORONTA, D., BETANCOURT, P. (2004). Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for Hydrotreating. *Catal. Communications.* 5(2); pp. 79-82.
- SARAEV, V.V. & SHMIDT, F.K. (2000). EPR for catalysts based on nickel and cobalt complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158(1); pp. 149-154.
- SHRIVER, D.F. & DREZDZON, M.A. (1986). *The manipulation of air-sensitive compounds (Second ed.)* New York: Wiley. 30-40.
- SILBERNAGEL, B.G. (1979). Metals chemistry on hydrotreating catalysts: NMR and EPR surveys of vanadium on spent catalyst materials. *J. Catal.* 56(3); pp. 315-320.
- SILBERNAGEL, B. G., BERNARDO, M., THOMANN, H. (1993). Advanced electron paramagnetic resonance techniques for the study of coal structure. *Fuel.* 72(8); pp. 1219-1223.
- VON BENDERLEBEN, H.J., CANTIN, J.L., ZELLAMA, K., ZEINERT, A. (2003). Spins and microstructure of amorphous carbon. *Diam. Relat. Mater.* 12(2); pp. 124-129.
- WANG, X.-H., ZHANG, M.-H., LI, W., TAO, K.-Y. (2008). Synthesis and characterization of cobalt– molybdenum bimetallic carbides catalysts. *Catal. Today.* 131(1-4); pp. 111-117.