

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO
“ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO
DE SULFURACIÓN EN EL CATALIZADOR γ -Mo₂N SOBRE LA REACCIÓN DE
HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO”**

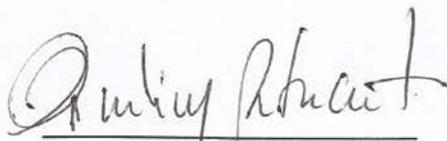
Presentado por: IZAGUIRRE BRACAMONTE, Luis C.

Tutores: Dr. BETANCOURT FIGUEROA, Paulino J.

Dra. VIDAL SANDREA, Alba B.

Caracas, Octubre 2014

Yo Profesor, Paulino J. Betancourt F., Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado: **ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO DE SULFURACIÓN EN EL CATALIZADOR γ -Mo₂N SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO** ha sido revisado por mí y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizo su presentación.



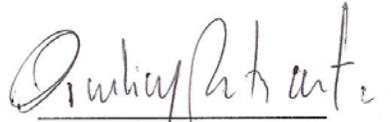
Prof. Paulino Betancourt Figueroa

(TUTOR)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "**Estudio Teórico y Experimental del Efecto del Pre-tratamiento de Sulfuración en el Catalizador γ - Mo₂N Sobre la Reacción de Hidrosulfuración de Tiofeno**". Presentado por el Br. Luis Carlos Izaguirre Bracamonte, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dra. Alba B. Vidal S.
(Tutora)



Dr. Paulino J. Betancourt F.
(Tutor)



Dr. Joaquín Brito
(Jurado)



Dra. Virginia Sazo
(Jurado)

DEDICATORIA

A mi padre por creer siempre en mí y darme las bases necesarias para mi desarrollo y a mi madre por enseñarme todo lo que he aprendido hasta ahora, por su apoyo constante, sacrificio, lucha y por todo su amor incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A mi tutora, Dra. Alba Vidal quien me brindó toda su ayuda, apoyo constante, motivación, asesoría y comprensión durante la realización de toda la tesis.

A la Dra. Raquel de Toro por ser acceder a ser mi tutora y por todo su apoyo y enseñanza en la parte experimental.

Al Dr. David Coll por abrirme las puertas del laboratorio y por su apoyo constante.

Al Dr. Paulino Betancourt por su apoyo como tutor académico.

A las Licenciada María Tosta y Verónica González por su apoyo en la realización de los experimentos.

A todos los científicos del IVIC que participaron de una manera u otra para la realización de esta tesis.

A Lille por todo su apoyo y motivación para seguir adelante y esforzarme siempre más.

A mi familia y amigos que son los que me dan la fuerza para seguir cada día.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas por ofrecerme este tema de tesis y proporcionarme toda la ayuda, intelectual y material, necesaria para culminarla satisfactoriamente.

A la Universidad Central de Venezuela, por su infinita fuente de enseñanza académica, así como las lecciones de vida aprendidas a lo largo de mi estadía en esta casa de estudios

RESUMEN

Con el fin de estudiar el efecto de la presulfuración en la reacción de HDS de tiofeno en el catalizador de γ - Mo_2N a nivel experimental y teórico, se sintetizó éste catalizador másico mediante el método de reacción a temperatura programada (TPR). Seguidamente al catalizador se le aplicó la técnica de difracción de rayos X para confirmar la fase cristalina, además de análisis de IR. Luego el catalizador fue sometido a dos procesos de pretratamientos, el de prerreducción utilizando un gas de H_2 y el de presulfuración utilizando un gas de CS_2/H_2 . Seguidamente el catalizador fue sometido al proceso de HDS de tiofeno donde se obtuvo que la actividad catalítica del catalizador con el pretratamiento de reducción fue de 28% mientras que con el pretratamiento de sulfuración fue 44,5%. Luego de la reacción de HDS, los dos sólidos fueron analizados mediante la técnica de análisis elemental (AE). Con los resultados obtenidos experimentalmente se realizó un modelaje computacional con el fin de proponer una explicación a escala atómica de los procesos que ocurren en la superficie del catalizador γ - Mo_2N . Por medio de una aproximación termodinámica se obtuvo que la superficie más estable era la proveniente del corte (100), en la cual se realizó la adsorción de tiofeno en una superficie prerreducida y en una superficie presulfurada, arrojando como resultado una energía de adsorción mucho más exotérmica para la primera, alrededor de -41kcal/mol y de aproximadamente -7 kcal/mol para la segunda. La energía de adsorción de la molécula a desulfurar es un factor importante ya que una fuerte adsorción conllevaría a la desactivación del catalizador. Con los resultados obtenidos experimentalmente y a través de cálculos teóricos se observa que la sulfuración es un paso primordial en la activación del catalizador, además se propone que la presencia de azufre sobre la superficie conlleva a cambios electrónicos y estructurales que juegan un papel muy importante en la reacción de HDS de tiofeno.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| II. MARCO TEÓRICO | 3 |
| 2.1 Hidrodesulfuración. | 3 |
| 2.1.1 Condiciones y mecanismos de la hidrodesulfuración. | 3 |
| 2.2 Compuestos organosulfurados en el petróleo y su reactividad | 4 |
| 2.2.1 Modos de adsorción del tiofeno en la superficie del catalizador. | 7 |
| 2.3 Catalizador. | 7 |
| 2.3.1 Propiedades de un catalizador. | 8 |
| 2.3.2 Fenómenos de desactivación del catalizador. | 8 |
| 2.3.3 Catalizadores en sistemas heterogéneos y homogéneos. | 10 |
| 2.3.4 Activación del catalizador. | 11 |
| 2.4 Nitruros metálicos. | 12 |
| 2.4.1 Propiedades de los nitruros. | 13 |
| 2.4.2 Preparación de nitruros intersticiales. | 15 |
| 2.5 Técnicas de caracterización de catalizadores. | 15 |
| 2.5.1 Difracción de rayos x (DRX). | 15 |
| 2.5.2 Análisis Elemental. | 16 |
| 2.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT). | 17 |
| 2.6 Aspectos computacionales. | 17 |
| 2.6.1 Sólidos cristalinos. | 17 |
| 2.6.2 Aproximación termodinámica. | 19 |
| 2.6.3 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). | 26 |

| | |
|--|----|
| III. ANTECEDENTES | 36 |
| 3.1 Experimentales. | 36 |
| 3.2 Computacionales. | 39 |
| IV. OBJETIVOS | 40 |
| 4.1 Objetivo general. | 40 |
| 4.2 Objetivos específicos. | 40 |
| 4.2.1 Parte experimental. | 40 |
| 4.2.2. Parte computacional. | 41 |
| V. METODOLOGÍA | 42 |
| 5.1 Metodología experimental. | 42 |
| 5.1.1 Síntesis de γ - Mo ₂ N. | 42 |
| 5.1.2 Ensayos de actividad catalítica en hidrodeshulfuración de tiofeno. | 43 |
| 5.1.3 Caracterización de los catalizadores. | 44 |
| 5.2 Metodología computacional. | 44 |
| VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 47 |
| 6.1. Resultados experimentales. | 47 |
| 6.1.1. Caracterización de catalizadores. | 47 |
| 6.1.2 Actividad catalítica. | 52 |
| 6.2. Resultados computacionales. | 57 |
| 6.2.1. Nitruro de molibdeno γ -Mo ₂ N. | 58 |
| VII. CONCLUSIONES | 75 |
| VIII. BIBLIOGRAFÍA | 77 |
| IX. ANEXOS | 85 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Algunos compuestos de azufre presentes en el petróleo. | 6 |
| Tabla 2. Etapas y condiciones de activación del catalizador de nitruro de molibdeno (Mo_2N). | 43 |
| Tabla 3. Cálculo del porcentaje de nitrógeno teórico presente en el nitruro de molibdeno $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ | 51 |
| Tabla 4. Análisis elemental del nitruro de molibdeno $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fresco | 51 |
| Tabla 5. Análisis elemental del catalizador $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ con la activación de presulfuración antes y después de la reacción de HDS de tiofeno. | 55 |
| Tabla 6. Análisis elemental del catalizador $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ con la activación de prereducción antes y después de la reacción de HDS de tiofeno. | 56 |
| Tabla 7. Energías de adsorción y parámetros estructurales para los modelos I y II | 70 |
| Tabla 8. Energías de adsorción y parámetros estructurales para los modelos III y IV | 73 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Mecanismos de reacción propuestos para la reacción de HDS de tiofeno. | 4 |
| Figura 2. Modos de enlace del tiofeno en complejos metálico. | 7 |
| Figura 3. Estructura cristalina de nitruros de metales de transición. | 13 |
| Figura 4. Modelo de una red de Bravias. | 18 |
| Figura 5. Modelo de estructura cristalina. | 18 |
| Figura 6. Modelo de celda primitiva. | 19 |
| Figura 7. Celdas unitarias más comunes de los sólidos cristalinos. | 19 |
| Figura 8. Representación esquemática de las regiones en contacto en el equilibrio químico. | 20 |
| Figura 9. Difractogramas de rayos X del A: MoO ₃ másico y B: γ -Mo ₂ N másico | 48 |
| Figura 10. Espectro IR del precursor oxídico MoO ₃ másico. | 49 |
| Figura 11. Espectro IR del catalizador nitruro de molibdeno γ -Mo ₂ N | 50 |
| Figura 12. Porcentaje de conversión A) en función del tiempo y B) en estado estacionario, de la reacción de HDS del catalizador γ -Mo ₂ N pre-reducido con H ₂ , y sulfurado con CS ₂ /H ₂ . | 53 |
| Figura 13. A) Vista lateral. B) Vista desde arriba de la superficie (111) del γ -Mo ₂ N después de la optimización geométrica. | 59 |
| Figura 14. A) Vista lateral. B) Vista desde arriba de la superficie (111) del γ -Mo ₂ N después de la optimización geométrica. | 60 |

- Figura 15. A)** Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la superficie (110) del γ -Mo₂N después de la optimización geométrica. 61
- Figura 16. A)** Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la superficie (100) del γ -Mo₂N después de la optimización geométrica. 62
- Figura 17.** Variación de la energía superficial γ en función de la variación del potencial químico de nitrógeno para el γ -Mo₂N. 63
- Figura 18.** Vista desde arriba de la superficie (100) del γ -Mo₂N con **A)** una monocapa de azufre **B)** la remoción de un átomo de azufre. 65
- Figura 19. A)** Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la superficie del catalizador de los sitios Mo₂ y Mo₃ 66
- Figura 20. A)** Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de superficie prereducida (100) de γ -Mo₂N. La molécula de tiofeno fue absorbida paralela al plano (100) Mo₂ 68
- Figura 21. A)** Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de superficie prereducida (100) de γ -Mo₂N. La molécula de tiofeno fue absorbida paralela al plano (100) Mo₃ 69
- Figura 22. A)** Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de la superficie presulfurada con una vacancia de azufre. Mo₂ 71
- Figura 23. A)** Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de la superficie presulfurada con una vacancia de azufre. Mo₃ 72

I. INTRODUCCIÓN

La refinación del petróleo es una etapa primordial ya que mediante este proceso se producen gasolinas, naftas, destilados, asfaltos, lubricantes, entre otros. La remoción de impurezas tales como S, N, O y metales como V y Ni, dentro de las distintas fracciones de destilación del petróleo es de suma importancia debido a dos factores, uno ambiental y otro industrial, ya que la generación de óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x) en los procesos de conversión del petróleo en sus diferentes derivados y por emisiones de vehículos de combustión interna, traen consecuencias negativas como la lluvia ácida y corrosión ^[1,2]. Durante los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos para cumplir con las regulaciones ambientales que a nivel mundial exigirán un contenido de azufre menor a 10 ppm en los combustibles, como se está realizando en la mayoría de los países desarrollados ^[3].

El proceso comercial a través del cual se lleva a cabo la remoción de azufre en presencia de hidrogeno y de un catalizador se denomina hidrodeshulfuración (HDS). En general, los catalizadores utilizados en la industria de la refinación se basan en sulfuro de molibdeno (MoS_2) promovidos con níquel y/o cobalto soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[4]. Sin embargo, se ha encontrado que algunas moléculas organosulfuradas presentes en el crudo son difíciles de desulfurar, por lo que en la actualidad muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de catalizadores más eficientes. En la literatura se ha reportado que los catalizadores de nitruros de metales de transición exhiben una alta actividad y selectividad en muchas reacciones como Fischer-Tropsch, síntesis de amoníaco, síntesis de alcoholes, así como en procesos de hidrodeshnitrogenación (HDN). Es por ello, que estos catalizadores tienen el potencial de reemplazar los catalizadores convencionales utilizados en las reacciones de HDS.

Bussell y colaboradores ^[5,6,7] estudiaron la reacción de HDS de tiofeno sobre catalizadores de nitruros y carburos de molibdeno soportados sobre alúmina, y reportaron la presencia de una fase de tipo sulfuro de molibdeno sobre estos catalizadores formada durante el proceso de activación con una mezcla de H_2S/H_2 . Este grupo de investigadores plantean que la fase activa puede ser vista como una capa delgada de sulfuro de molibdeno soportada sobre los catalizadores de $\gamma-Mo_2N$ y $\beta-Mo_2C$.

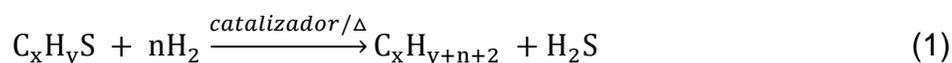
Por otra parte, a nivel atómico no está muy claro cómo la reacción de HDS se lleva a cabo sobre el catalizador de $\gamma-Mo_2N$. Muy poco se conoce de las propiedades químicas de la superficie de $\gamma-Mo_2N$ y el rol de los átomos de azufre presentes en la fase activa. Las investigaciones en HDS han conducido al desarrollo de nuevas aproximaciones y métodos para una mejor comprensión de las fases activas de los catalizadores de hidrotratamiento. El modelaje molecular de primeros principios basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), ha propuesto nuevos conceptos útiles para los catalizadores de HDS. Entre estos conceptos están, estructura a escala atómica de la fase activa, mecanismo de la reacción de HDS sobre los sitios activos y los efectos del soporte ^[8].

Dada la necesidad de desarrollar catalizadores altamente eficientes que satisfagan los requerimientos de los niveles mínimos de azufre en los combustibles y ante la perspectiva de procesar crudos pesados y extra pesados en el futuro en nuestro país debido que contamos con las reservas más grandes de petróleo del mundo, se plantea el estudio teórico y experimental del proceso de hidrodesulfuración de tiofeno en el catalizador no soportado de $\gamma-Mo_2N$.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración es una reacción de hidrotratamiento que consiste en la remoción del azufre en presencia de hidrógeno y un catalizador. Mediante dicha reacción catalítica los compuestos orgánicos sulfurados son transformados en hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno como se muestra en la siguiente ecuación ^[9]:



2.1.1 Condiciones y mecanismos de la hidrodesulfuración.

Las reacciones de HDS se caracterizan por ser exotérmicas y se realizan en un rango de temperaturas entre 300 y 450°C, con calores de reacción del orden de 41,9 a 83,7 kJ/mol ^[10]. Durante la reacción de HDS, el hidrógeno se encuentra en una proporción mayor a la estequiometricamente necesaria para efectuar la eliminación de azufre y la posterior hidrogenación total de los hidrocarburos, lo que hace que las condiciones del medio sean altamente reductoras, con presiones parciales de hidrógeno generalmente altas que se encuentran en un rango de 100-200 atmósferas ^[11].

En general no se ha establecido un mecanismo único para la reacción de HDS. Una de las rutas propuestas para obtención de los productos consiste en la hidrogenólisis del enlace C-S para dar lugar al 1,3-butadieno y la eliminación de H₂S, seguida de la hidrogenación de los dobles enlaces para la formación de *n*-butano. Otra ruta propuesta es la hidrogenación de los dobles enlaces del anillo con la subsecuente eliminación del azufre para formar tetrahidrotiofeno, seguida de la hidrogenólisis del enlace C-S para dar lugar al 1-buteno y/o 2-buteno con la sucesiva hidrogenación de los dobles enlaces para la formación de *n*-butano ^[12].

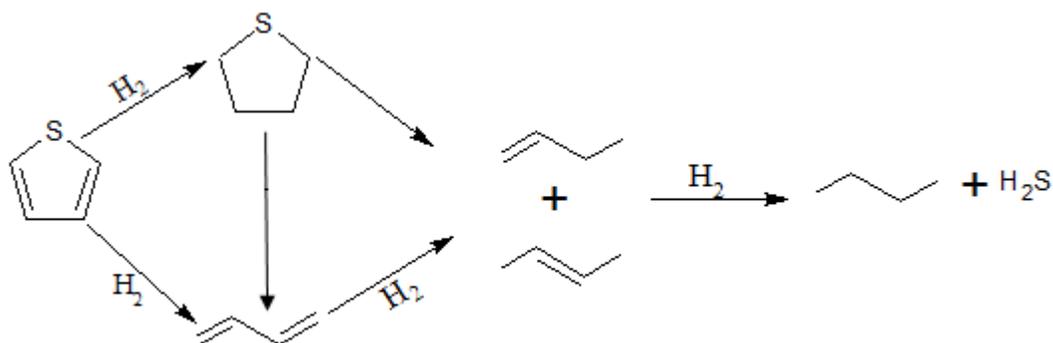


Figura 1. Mecanismos de reacción propuestos para la reacción de HDS de tiofeno.

2.2 Compuestos organosulfurados en el petróleo y su reactividad.

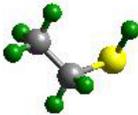
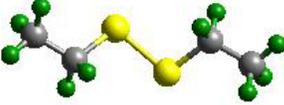
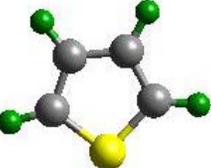
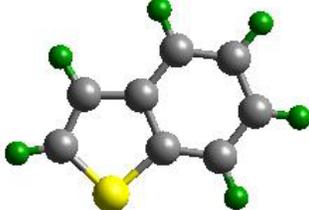
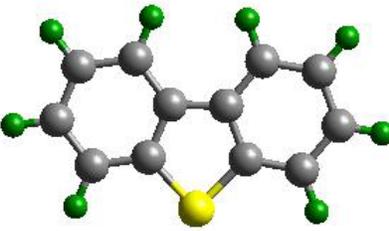
La reactividad de los compuestos que contienen azufre depende básicamente de factores como: estructura, ambiente químico y de los efectos estéricos que acompañan al átomo de azufre. Como se puede observar en la Tabla 1, a medida que va aumentando el tamaño la molécula disminuye su reactividad ^[9].

Las moléculas más simples como los tioles y sulfuros son más fáciles de desulfurar ya que al no tener anillos aromáticos como sustituyentes sus pares de electrones libres no entran en resonancia con los electrones π de los sistemas aromáticos y podrán interactuar de manera efectiva con el catalizador y con el hidrógeno. Además, en este tipo de moléculas los efectos estéricos resultan prácticamente despreciables y esto también contribuye a la desulfuración ^[13].

Por otra parte, en moléculas tipo tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, la presencia de sistemas aromáticos, evita que ocurra una interacción adecuada entre estos compuestos y el catalizador debido a los efectos estéricos y de resonancia. La reactividad de este tipo de moléculas también depende de la posición de los

sustituyentes. Moléculas con grupos alquilo cerca del átomo de azufre son más difíciles de desulfurar debido a efectos estéricos, sin embargo, en moléculas que presentan dichos grupos distantes al átomo de azufre se observa un ligero incremento de la reactividad a causa de un aumento de la densidad electrónica sobre el átomo azufre por efecto inductivo lo que debilita el enlace C-S^[14-17]. La variedad en el comportamiento de los distintos compuestos organosulfurados ha sido motivo de numerosos estudios sobre su reactividad hacia la reacción de HDS, siendo el tiofeno uno de los compuestos comúnmente empleado como un reactante modelo^[9,12].

Tabla 1. Algunos compuestos de azufre presentes en el petróleo.

| TIPOS DE COMPUESTOS REACTIVIDAD | ESTRUCTURAS | ESTRUCTURAS |
|------------------------------------|---|---|
| Tioles (mercaptanos) |  |  |
| Disulfuros |  | |
| Sulfuros |  | |
| Tiofeno |  | |
| Benzotiofeno |  | |
| Dibenzotiofeno |  | |
| | |  |

2.2.1 Modos de adsorción del tiofeno en la superficie del catalizador.

La distribución de los productos en la reacción de HDS de tiofeno se ha relacionado con los modos de adsorción de la molécula sobre la superficie del catalizador ^[18]. En los complejos de los metales de transición, se conoce que el tiofeno puede coordinarse de varias formas, por medio del átomo de azufre y/o a través los enlaces carbono-carbono. Los modos de coordinación más comunes del tiofeno en las superficies catalíticas se presentan en la Figura 2 ^[19].

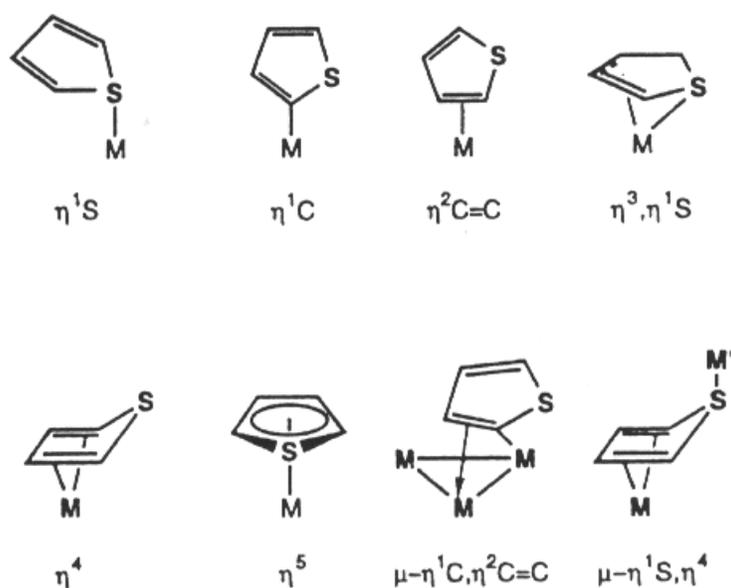


Figura 2. Modos de enlace del tiofeno en complejos metálico.

2.3 Catalizador.

La catálisis es una rama de la química que estudia los fenómenos que están relacionados con las reacciones químicas donde interviene un catalizador ^[20]. Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de reacción química y que pueden recuperarse al final sin sufrir modificación ^[21]. La velocidad de reacción

depende de las constantes cinéticas en las etapas elementales que componen el mecanismo de la reacción. Un catalizador suministra un mecanismo alternativo más rápido que el que tendría lugar en ausencia del mismo. No obstante, aunque el catalizador participe en el mecanismo, debe regenerarse ^[22].

2.3.1 Propiedades de un catalizador.

Los catalizadores pueden ser evaluados según sus propiedades catalíticas:

- **Actividad:** es el incremento que se observa en la velocidad de reacción cuando se utiliza un catalizador en comparación a la velocidad observada en su ausencia, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, entre otros. Cuantitativamente se puede expresar como el número de moles o moléculas convertidas por unidad de tiempo ^[23,24].
- **Selectividad:** es una medida de la extensión en la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de productos colaterales ^[23,25].
- **Estabilidad:** es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador ^[26].

2.3.2 Fenómenos de desactivación del catalizador.

- **Sinterización de la fase activa:** la desactivación por sinterización se produce por el crecimiento o aglomeración de los cristales metálicos (centros

activos) durante la reacción debido a la exposición del catalizador a condiciones extremas (altas temperaturas). El arreglo estructural que se observa en la sinterización conlleva a una disminución del número de sitios activos que se detecta como una disminución del área activa en el catalizador.

- **Sinterización del soporte:** se manifiesta por medio de la reducción de la estructura porosa del soporte, es decir ocurre una reducción de la superficie específica por estrechamiento o cierre de los poros
- **Envenenamiento:** la desactivación por envenenamiento se produce cuando ciertas moléculas presentes en el medio de reacción (impurezas y/o especies que se generan durante la reacción) se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos, disminuyendo el número sitios disponibles para la reacción.
- **Fouling o ensuciamiento:** puede ocurrir por la deposición de materiales no deseados sobre la superficie del catalizador, estos materiales pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica. La forma más conocida de ensuciamiento de los catalizadores es la deposición de coque. Hay muchas reacciones y mecanismos de formación de coque en función de la naturaleza del catalizador, por tanto, no está claramente definido. Pero se puede decir que para la formación de coque, la mayor parte surge como resultado de residuos carbonosos que cubren los sitios activos de una superficie de catalizador heterogéneo, lo que conlleva posteriormente a la disminución de la superficie activa del catalizador.

2.3.3 Catalizadores en sistemas heterogéneos y homogéneos.

El catalizador puede encontrarse en la misma fase que los reactantes o no, de acuerdo a ello la catálisis se puede clasificar en homogénea (misma fase) o heterogénea (diferentes fases), ésta última es de suma importancia ya que se utiliza en aproximadamente el 80% de los procesos catalíticos a nivel industrial [27]. Entre las ventajas de la catálisis heterogénea se encuentra su bajo costo en la fabricación del catalizador además de su fácil separación de los productos ya que comúnmente éste se encuentra en fase sólida mientras que los reactantes se encuentran en fase líquida o gaseosa.

Entre los catalizadores utilizados en un sistema heterogéneo se tienen:

- **Catalizadores másicos o no soportados:** están constituidos exclusivamente por sustancias activas responsables de la catálisis y presentan una menor área superficial que los catalizadores metálicos soportados. Se pueden clasificar en monometálicos o bimetálicos, estos últimos se diseñan para seguir el efecto de la sinergia entre dos metales sin tomar en cuenta la interacción ofrecida por el soporte [28].
- **Catalizadores con soporte:** generalmente los soportes son sustancias poco activas en la reacción, de gran área superficial específica y porosidad, cuya finalidad es incrementar el área de la fase activa. Un catalizador soportado incrementa su estabilidad ya que evita la unión o sinterización de los centros activos por efecto de la alta temperatura, además facilita la transferencia de calor en reacciones exotérmicas, evitando así el aumento de temperatura dentro del catalizador. Estos catalizadores pueden ser preparados por el método de impregnación que busca la interacción de los metales contenidos en la solución de impregnación con el soporte.

Otra forma de modificar y mejorar las características de los catalizadores es mediante el uso de promotores, los cuales se definen como elementos o compuestos químicos agregados en pequeñas cantidades con el objetivo de mejorar la actividad y selectividad (promotores químicos) o la estabilidad (promotores texturales) del catalizador, así como también estabilizar el área específica del material o incrementar su resistencia mecánica^[27].

2.3.4 Activación del catalizador.

Los catalizadores antes de ser utilizados en la reacción de HDS son sometidos a una etapa llamada pretratamiento, ésta es una de las etapas fundamentales y más importantes en la realización de la reacción de HDS ya que consiste en tratamientos físico-químicos que dan origen a cambios en los catalizadores, que comúnmente, son significativos e involucran la reducción de alguna de las especies presentes, en consecuencia, se generan fases activas estables y se obtiene la eliminación de contaminantes presentes en la superficie. Algunas de estas etapas son:

- **Reducción con hidrógeno:** se realiza la activación del catalizador por medio de un tratamiento reductivo que genera sitios activos por pérdida de oxígeno, obteniéndose generalmente formas más activas cuando se generan especies con estados de oxidación más bajos^[18].
- **Sulfuración y sulfuración-reducción:** en esta etapa la fase precursora se transforma en la fase activa sulfurada, eliminando las capas de óxido adheridas al catalizador resultante del proceso de pasivación. Este tratamiento puede ser realizado con la carga que ha de ser convertida (mezcla de H_2 e hidrocarburos que contienen azufre) o con compuestos sulfurados puros como CS_2 o H_2S en presencia de hidrógeno. El tratamiento

más común es el uso de un flujo de concentraciones aproximada de 10% de H_2S en H_2 a temperaturas entre 300 y 500°C ^[29,30].

2.4 Nitruros metálicos.

En los últimos años se han realizado avances en el desarrollo de nuevas fases metálicas como carburos, nitruros, fosfuros y otros compuestos metálicos intersticiales. El estudio de los nitruros de metales de transición es de especial interés ya que este tipo de materiales pueden presentar superficies catalíticamente estables en diversas condiciones de reacción en procesos industriales ^[31].

La formación de un nitruro se lleva a cabo por la incorporación de átomos de nitrógeno dentro de la red cristalina de un metal de transición dando lugar a la formación de diversos tipos de materiales con carácter metálicos, los cuales presentan propiedades físicas tales como alto punto de fusión, extrema dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión ^[31]. Además, la incorporación de un no-metal dentro de la red cristalina produce un cambio en las propiedades electrónicas del metal, en consecuencia los nitruros de los metales de transición de los grupos 4-6, presentan propiedades similares a las de los metales del grupo del platino ^[32,33].

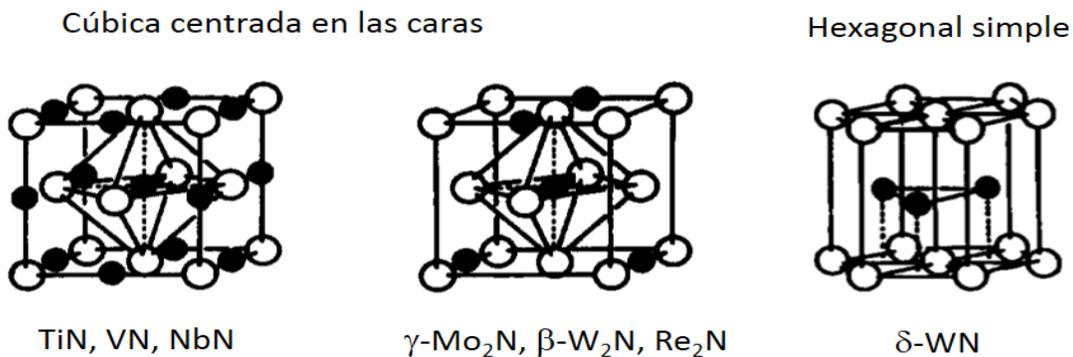
La disminución de la alta actividad de los metales de transición por la incorporación de nitrógeno en sus redes cristalinas se debe a un efecto ensamblaje (ensemble effect) que limita el número de átomos metálicos en la superficie, y/o a través del efecto ligando (ligand effect) que hace que se produzca una reducción del nivel Fermi modificando su estructura electrónica ya que ocurre una transferencia de carga del metal al nitrógeno que lo hace menos reactivo que el metal que lo compone y mejor catalizador según el principio de Sabatier ^[34,35]. Es por ésta razón que los metales de transición logran alcanzar o superar niveles de reactividad presentados por metales como Ir, Os, Rh, Ru, Pt y Pd ^[36].

2.4.1 Propiedades de los nitruros.

2.4.1.1 Propiedades estructurales.

Los nitruros de metales de transición se caracterizan por adoptar estructuras cristalinas simples, que forman redes del tipo hexagonal (hex), cúbica simple (cs) y cúbica centrada en las caras (fcc). En general los átomos de nitrógeno ocupan los sitios intersticiales disponibles como se muestra en la Figura 3 ^[36].

Figura 3. Estructura cristalina de nitruros de metales de transición.



Las estructuras de los nitruros monometálicos están determinadas por un factor geométrico y otro electrónico:

- **Factor geométrico:** se basa en la regla de Hagg, la cual postula que los compuestos intersticiales adoptan estructuras simples cuando la relación entre los radios iónicos del no-metal y del metal (r_x/r_m) es menor que 0,59 ^[37].
- **Factor electrónico:** explica las diferencias entre las estructuras cristalinas que adopta un nitruro dado y el metal que lo compone. El enlace en estos compuestos se debe a la mezcla de los orbitales s-p del no metal y la banda s-p-d del metal. Según la teoría de Engel-Brewer, la estructura que adopta un

metal o aleación metálica depende de la cantidad de electrones s-p. Esta cantidad está determinada por la configuración electrónica obtenida espectroscópicamente. Con el incremento de la cantidad de electrones la estructura se transforma de bcc a hcp a fcc.

2.4.1.2 Propiedades electrónicas.

Mediante cálculos basados en la teoría de bandas se observó que el enlace de los nitruros involucra simultáneamente un carácter del tipo: metálico, relacionado con el arreglo metal-metal; iónico, por la transferencia de carga entre los átomos metálicos y los átomos del no-metal; y covalente, debido a la formación del enlace covalente entre los átomos metálicos y no-metálicos. Se pueden destacar dos aspectos importantes en las propiedades electrónicas de los nitruros:

En primer lugar, la dirección y cantidad de la transferencia de carga, lo cual ha sido un tema de gran debate. Se ha encontrado que el enlace metal-no metal tiene principalmente un carácter iónico, es decir, la transferencia de carga ocurre del metal al no metal ^[31]. Dichos resultados se realizaron mediante cálculos basados en la teoría de bandas utilizando el método de onda plana aumentada (AWP).

En segundo lugar, el efecto de la modificación de la banda *d* del metal después de la formación del nitruro, en el cual se da una modificación en la red metálica, haciendo que la misma se expanda y las distancias de enlace metal-metal se hagan más grandes. Esto trae como consecuencia que los nitruros presenten propiedades catalíticas diferentes a las del metal puro, haciéndolas similares a las propiedades mostradas por los metales nobles del grupo VIII ^[36].

2.4.2 Preparación de nitruros intersticiales.

Los métodos de síntesis utilizados inicialmente fueron los metalúrgicos, con temperaturas que podían llegar hasta los 2000°C, pero los productos que resultan de éstos métodos se caracterizan por tener áreas específicas muy bajas e inadecuadas para su uso en la catálisis.

El desarrollo de nuevas rutas de síntesis de nuevos sólidos con mejores áreas para procesos catalíticos se hizo necesario, es por ello que surgen reacciones en fase gaseosa de compuestos metálicos volátiles, reacciones en fase gas-sólido, pirolisis de complejos metálicos y reacciones en solución ^[36]. No obstante, el método desarrollado por Boudart y colaboradores, llamado método de Reacción a Temperatura Programada (TPR_x) es el más utilizado para la síntesis de nitruros, en el cual se utiliza una corriente de gas que actúa como agente nitrificante como (NH₃, N₂/H₂) y permite obtener sólidos con áreas específicas de interés ^[38,39].

2.5 Técnicas de caracterización de catalizadores.

2.5.1 Difracción de rayos x (DRX).

Los rayos X son una radiación electromagnética de onda corta que se generan acelerando electrones a muy alta velocidad y dejándolos luego chocar con un blanco metálico. La interacción entre la radiación y los electrones de la materia, da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, hay una interferencia entre los rayos dispersados, en consecuencia, ocurre el fenómeno de difracción. Siendo la ecuación central para analizar los resultados de un experimento de difracción, la ecuación de Bragg: ^[40,41]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

donde:

λ : Longitud de onda de rayos X.

d : Distancia entre los planos reticulares.

θ : Ángulo.

n : Orden de reflexión.

El registro obtenido en el análisis, llamado patrón de difracción, contiene toda la información estructural del material estudiado, en forma de distancias interplanares. Con el patrón de difracción, se puede obtener información de las fases cristalinas, para identificar y diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra, y para estimar el tamaño de partículas. Estas distancias interplanares son características de cada cristal y vienen dadas por el tamaño y posición de átomos. Cada compuesto posee su propia serie de ángulos de difracción de rayos X, lo que constituye una huella digital que permite la identificación de la sustancia estudiada ^[42].

2.5.2 Análisis Elemental.

El análisis elemental se fundamenta en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura alrededor de 950°C; con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas o inorgánicas oxidables de la muestra que contengan átomos como C, N, H ó S en gases simples (CO₂, CO, H₂O, N₂, entre otros). Una vez producidos, los gases se presurizan y son transportados por medio de un gas de arrastre inerte (He), luego se pasan por separado a través del detector de conductividad térmica. Finalmente se mide la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en una muestra, gracias a sus diferentes conductividades térmicas ^[42].

2.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT).

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0,78 y 1000 μm . La mayoría de las aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 2,5 y los 25 μm (de 4000 a 400 cm^{-1}). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda λ (μm) o el número de onda ν (cm^{-1}).

Durante el proceso de absorción de radiación infrarroja, la molécula experimenta un cambio neto en su momento dipolar, debido a su movimiento de vibración y de rotación. La identificación de compuestos mediante esta técnica se lleva a cabo en dos etapas. La primera implica la determinación de grupos funcionales en la región de frecuencias de grupo, que abarca la zona 3600 a 1200 cm^{-1} . La segunda etapa consiste en la comparación del espectro desconocido con espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. Así, la región de la huella digital entre 1200 y 600 cm^{-1} es útil ya que las diferencias en la estructura molecular generan cambios importantes en la distribución de picos en el espectro. En su forma de uso más frecuente, se trata de una técnica destructiva, puesto que, en general, la muestra debe ser mezclada con KBr, Csl o nujol ^[42].

2.6 Aspectos computacionales.

2.6.1 Sólidos cristalinos.

Los sólidos cristalinos tienen la propiedad que sus átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica. Esta ordenación y periodicidad son la clave fundamental para poder describirlos de manera sencilla, centrando el estudio en una porción del sólido, la cual repetida traslacionalmente en el espacio reproduce la totalidad del sólido. A nivel atómico, se puede aproximar que el sólido macroscópico es

un sólido infinito. La porción mínima del sólido que se repite infinitamente en el espacio es llamado celda unitaria y es un modelo adecuado para estudiar las propiedades del interior del sólido o bulk. La serie de átomos contenida dentro de la celda es llamada base atómica de la celda unidad. El arreglo o patrón periódico se llama red cristalina o red de Bravias como se observa en la Figura 4 ^[43].

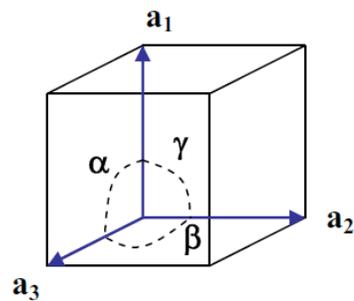


Figura 4. Modelo de una red de Bravias.

La red cristalina viene definida por los tres vectores ortogonales de la celda unidad a_i , sobre los que se construye el operador traslacional T de la siguiente forma:

$$T = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (3)$$

La combinación de la base atómica con la red cristalina definida por los vectores de la celda de la red de Bravias, forma lo que se llama estructura cristalina, como se observa en la Figura 5 ^[43].

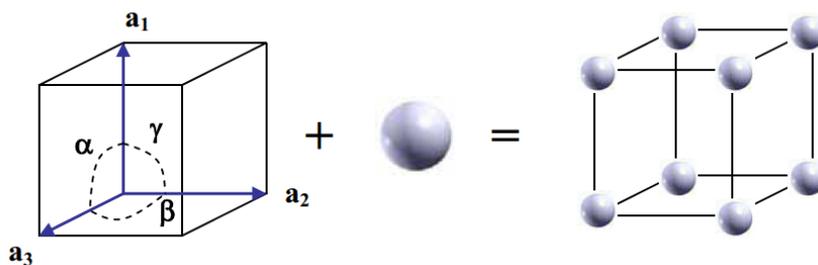


Figura 5. Modelo de estructura cristalina.

Existen muchas posibilidades en las que se puede construir una celda unitaria que describa un sólido, pero sólo hay una que sea la celda unidad más pequeña e irreducible llamada celda primitiva. Ver figura 6 ^[43]

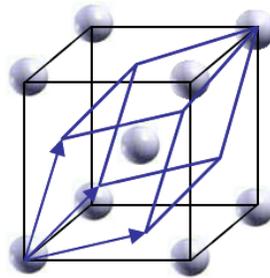


Figura 6. Modelo de celda primitiva.

Las celdas unitarias más comunes de los sólidos cristalinos son las que se muestran en la Figura 7:

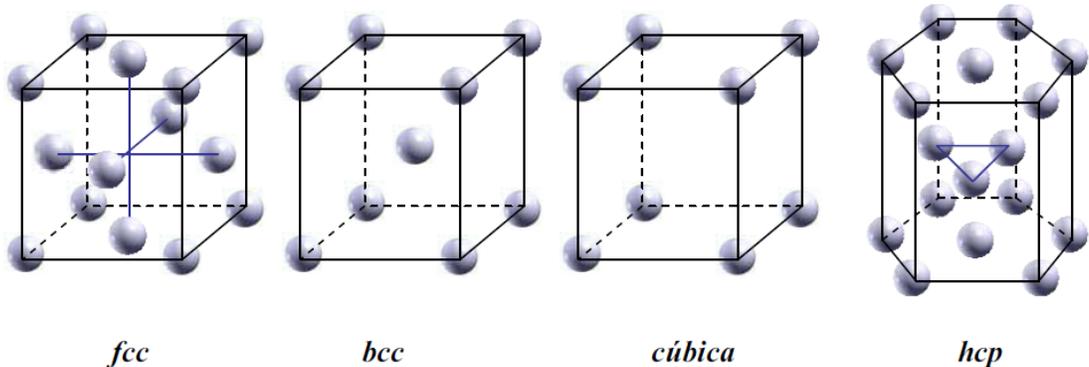


Figura 7. Celdas unitarias más comunes de los sólidos cristalinos.

2.6.2 Aproximación termodinámica.

La termodinámica permite determinar la superficie más estable que puede existir bajo las condiciones experimentales de temperatura T y de presión p . Conceptualmente estos sistemas consisten en tres regiones, una primera región que corresponde a la

fase gaseosa a la presión p , que está en contacto con una segunda región condensada que se define como la superficie, ésta última a su vez está en contacto con una tercera región condensada con la estructura y estequiometría del bulk ^[44] (Figura 8).

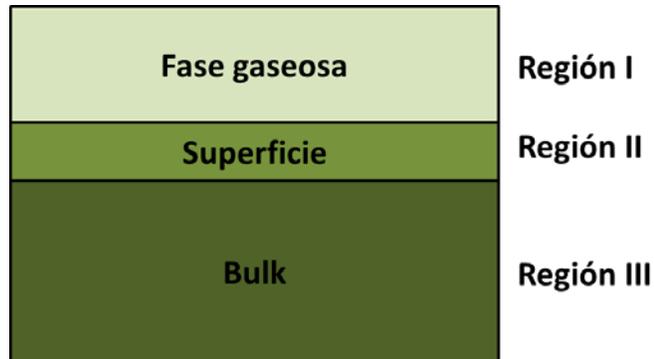


Figura 8. Representación esquemática de las regiones en contacto en el equilibrio químico.

La estabilidad de superficies con diferentes estequiometrías en equilibrio químico con la fase gaseosa y con el bulk, se calcula con la energía libre de la superficie Ω . Esta energía libre de la superficie a la temperatura T y presión p viene dada por

$$\Omega(T,p) = G - \sum_i N_i \mu_i(T,p) \quad (4)$$

donde G es la energía libre de Gibbs de la región de la superficie y N_i es el número de i tipos de átomos en la superficie y μ_i es el potencial químico de estos átomos a una temperatura y presión dada. El estado de equilibrio de la superficie como una función de la composición es determinada por la minimización de Ω ^[45].

La energía libre de Gibbs de la región de la superficie está relacionada con la energía libre de Helmholtz, F , por

$$G(T, p, N_i) = F(T, p, N_i) + pV(T, p, N_i) \quad (5)$$

En general, la energía libre de Helmholtz puede escribirse como

$$F(T, V, N_i) = E_{\text{DFT}}^{\text{total}}(V, N_i) + F^{\text{vib}}(T, V, N_i) \quad (6)$$

con

$$F^{\text{vib}}(T, V, N_i) = E^{\text{vib}}(T, V, N_i) - TS^{\text{vib}}(T, V, N_i) \quad (7)$$

Esta ecuación contiene todas las contribuciones que dependen de los modos vibracionales del sistema. Aquí E^{vib} y S^{vib} son la energía vibracional (que incluye la energía del punto cero) y la entropía vibracional, respectivamente. El término pV es un término despreciable^[46] ($\sim 10^{-3}$ meV/Å²) comparado con la energía libre F , la cual es del orden de 10^2 meV/Å². Así, la contribución adicional a G aparte de la energía total DFT son los términos vibracionales,

$$E^{\text{vib}} = \frac{R}{k} \frac{1}{2} \sum_i \hbar v_i + \frac{R}{k} \sum_i \frac{(\hbar v_i) e^{(-\hbar v_i/kT)}}{[1 - e^{(-\hbar v_i/kT)}]} \quad (8)$$

$$S^{\text{vib}} = R \sum_i \frac{(\hbar v_i/kT) e^{(-\hbar v_i/kT)}}{[1 - e^{(-\hbar v_i/kT)}]} - R \sum_i \text{Ln}[1 - e^{(-\hbar v_i/kT)}] \quad (9)$$

Normalmente, las contribuciones vibracionales a la energía libre de Gibbs son similares para las diferentes terminaciones de las superficies por lo que se cancelan. Si F^{vib} es despreciable completamente, el término dominante es la energía total DFT.

Dividiendo Ω por el área de la superficie, se obtiene una energía superficial normalizada por unidad de área, γ .

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A} \left[E - \sum_i N_i \mu_i(T, p) \right] \quad (10)$$

Esta energía superficial, γ , permite comparar la estabilidad entre diferentes tipos de superficies en función de las mismas condiciones experimentales de temperatura y presión.

2.6.2.1 Energía superficial para una superficie Mo_xN_y .

La energía superficial, γ , de una superficie de nitruro de molibdeno bajo una atmósfera de nitrógeno se puede escribir como

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A} \left[E_{\text{Mo}_x\text{N}_y}^{\text{Superficie}} - x\mu_{\text{Mo}}(T, p) - y\mu_{\text{N}}(T, p) \right] \quad (11)$$

donde $E_{\text{Mo}_x\text{N}_y}^{\text{Superficie}}$ es la energía total DFT de la superficie, μ_{Mo} y μ_{N} son los potenciales químicos de los átomos de molibdeno y nitrógeno, respectivamente. Si el sólido de Mo_xN_y es modelado por una supercelda periódica que expone dos superficies equivalentes, γ viene dada por,

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{Mo}_x\text{N}_y}^{\text{Superficie}} - x\mu_{\text{Mo}}(T, p) - y\mu_{\text{N}}(T, p) \right] \quad (12)$$

En el equilibrio termodinámico para todas las especies el potencial químico respectivo es igual en cada región. Para los átomos de molibdeno en el sistema, la región del bulk de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ determina su potencial químico. El equilibrio entre el bulk y sus componentes es,

$$2\mu_{\text{Mo}}(T, p) + \mu_{\text{N}}(T, p) = \mu_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}}(T, p) = G_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} \cong E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} \quad (13)$$

donde $E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}}$ es la energía total DFT por unidad de fórmula para el cristal de γ - Mo_2N . Por lo tanto, μ_{Mo} viene dado por

$$\mu_{\text{Mo}}(T, p) = \frac{1}{2} E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{N}}(T, p) \quad (14)$$

Con estas aproximaciones se obtiene

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{Mo}_x\text{N}_y}^{\text{Superficie}} - \frac{x}{2} E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} + \left(\frac{x}{2} - y \right) \mu_{\text{N}}(T, p) \right] \quad (15)$$

donde $\left(\frac{x}{2} - y \right)$ indica el exceso o la falta de átomos de nitrógeno comparado con la estequiometría del bulk. Todos los términos de la ecuación (12) están definidos y se puede estudiar la dependencia de la energía superficial en función del potencial químico del nitrógeno para diferentes modelos de superficies. De acuerdo con esta ecuación para un valor dado de $\left(\frac{x}{2} - y \right)$, γ varía linealmente como una función de μ_{N} . La superficie con el valor mínimo de γ a un valor fijo de μ_{N} será la superficie más estable.

El potencial químico, μ_{N} , no puede tomar valores arbitrarios. Para calcular el límite de variación del potencial químico de nitrógeno es necesario conocer el rango de μ_{N} donde el catalizador es estable. Si μ_{N} se hace muy bajo, todo el nitrógeno podría dejar el sólido (descomposición en nitrógeno gaseoso y molibdeno sólido). La reducción de Mo_2N en molibdeno metálico puede ser considerada como el límite mínimo para μ_{N} . Por otra parte, la condición para un máximo en el valor de μ_{N} se toma como el punto en el cual la fase gaseosa de N comienza a condensarse sobre el sólido. Una fase

condensada de N no existe por lo que un valor apropiado y bien definido puede ser tomado como,

$$\left[E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} - 2E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}} \right] \leq \mu_{\text{N}} \leq \frac{1}{2} E_{\text{N}_2} \quad (16)$$

donde $E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}}$ y $E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}}$ son las energías totales DFT usando las estructuras cristalográficas y E_{N_2} es la energía de una molécula de N_2 en fase gaseosa.

Una forma equivalente de expresar el rango permitido de μ_{N} es

$$\Delta H_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{f}} \leq \mu_{\text{N}} - \frac{1}{2} E_{\text{N}_2} \leq 0 \quad (17)$$

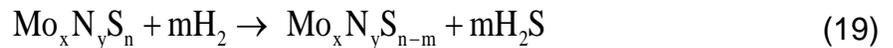
donde

$$\Delta H_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{f}} = E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} - 2E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}} - \frac{1}{2} E_{\text{N}_2} \quad (18)$$

$\Delta H_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{f}}$ es el calor de formación del $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ y $E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}}$ la energía total DFT calculada usando la estructura cristalográfica de molibdeno metálico. Estos límites teóricos de μ_{N} son un buen estimado para los límites experimentales reales.

2.6.2.2 Cambio en la energía libre de Gibbs por la adsorción de azufre.

En condiciones de HDS está presente una atmosfera reactiva que contiene H_2 y varias moléculas que contienen azufre como H_2S , tiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados. El cambio en la energía de Gibbs asociado a la formación de una vacancia de azufre sobre la superficie puede ser calculado mediante la siguiente reacción



$$\Delta G(T, p) = G_{\text{Mo}_x\text{N}_y\text{S}_{n-m}}^{\text{Superficie}}(T, p) - G_{\text{Mo}_x\text{N}_y\text{S}_n}^{\text{Superficie}}(T, p) + mG_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{Molécula}}(T, p) - mG_{\text{H}_2}^{\text{Molécula}}(T, p) \quad (20)$$

Por lo tanto,

$$\Delta G(T, p) = E_{\text{Mo}_x\text{N}_y\text{S}_{n-m}}^{\text{Superficie}} - E_{\text{Mo}_x\text{N}_y\text{S}_n}^{\text{Superficie}} + m\mu_{\text{S}}(T, p) \quad (21)$$

donde $\text{Mo}_x\text{N}_y\text{S}_n$ es la estequiometría global de la supercelda periódica, donde x es el número total de átomos molibdeno, y es el número total de átomos de nitrógeno y n es el número total de átomos de azufre.

El potencial químico de azufre, μ_{S} , es determinado por el equilibrio químico con la mezcla en fase gaseosa ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$),

$$\mu_{\text{S}}(T, p) = \mu_{\text{H}_2\text{S}}(T, p) - \mu_{\text{H}_2}(T, p) \quad (22)$$

Para la fase gaseosa, la dependencia del potencial químico con la temperatura y la presión no puede ser ignorada, por lo que se asume un comportamiento de gas ideal

$$\mu_{\text{S}}(T, p) = [E_{\text{H}_2\text{S}}(0) - E_{\text{H}_2}(0)] + [H_{\text{H}_2\text{S}}(T) - H_{\text{H}_2}(T)] - T[S_{\text{H}_2\text{S}}(T) - S_{\text{H}_2}(T)] + RT \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}\right) \quad (23)$$

donde $E_{\text{H}_2\text{S}}(0)$ y $E_{\text{H}_2}(0)$ son las energías totales obtenidas del cálculo DFT, $H_{\text{H}_2\text{S}}(T)$ y $H_{\text{H}_2}(T)$ son las entalpías y $S_{\text{H}_2\text{S}}(T)$ y $S_{\text{H}_2}(T)$ son las entropías a T para el H_2S y H_2 , respectivamente. La disminución del potencial químico de azufre a una temperatura fija T corresponde a la disminución de la presión de H_2S o al aumento de la presión de H_2 .

2.6.3 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

2.6.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn (HK).

En 1964 Hohenberg y Kohn ^[47] (HK) determinaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado: la energía del estado fundamental E_0 , la función de onda electrónica y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x,y,z)$; que es una función de sólo tres variables. Los mismos autores establecieron que la E_0 es un funcional de $\rho_0(x,y,z)$ y se puede escribir como:

$$E_0 = E_0(\rho_0) \quad (24)$$

La demostración del teorema de Hohenberg es como sigue. La función de onda electrónica del estado fundamental $\psi_0(\vec{r})$, de una molécula de n electrones es función propia del hamiltoniano puramente electrónico \hat{H} :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (25)$$

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (26)$$

La cantidad $v(\vec{r}_i)$, es la energía de potencial de interacción entre el electrón i y los núcleos, que depende de las coordenadas (x_i, y_i, z_i) del electrón i y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables. En la

DFT, $v(\vec{r}_i)$ es el potencial externo que actúa sobre el electrón i , y su nombre se debe a que es producido por las cargas externas al sistema electrónico.

Una vez especificado el potencial externo $v(\vec{r}_i)$ y el número de electrones n , se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de las moléculas como las soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica. HK mostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, determina al potencial externo (excepto por una constante arbitraria) y al número de electrones. Por lo tanto, la función de onda del estado fundamental y su energía (y, en este caso, todas las funciones de onda y energías de estados excitados) están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Se utilizará la notación $E_0 = E_v[\rho]$ que significa que la energía electrónica del estado fundamental, E_0 , es un funcional de la $\rho_0(\vec{r})$, y el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 con el potencial externo $v(\vec{r}_i)$ característico de cada molécula.

Para comprobar que $\rho_0(\vec{r})$ determina el número de electrones basta con evaluar la integral la siguiente expresión:

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (27)$$

El hamiltoniano puramente electrónico se representa como la suma de los términos: energía cinética electrónica, atracciones electrón núcleo y repulsiones electrón-electrón. Cada una de estas cantidades es una propiedad molecular

determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$; que a su vez está determinada por $\rho_0(\vec{r})$, según la relación funcional:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{N\cdot e}[\rho_0] + V_{e\cdot e}[\rho_0] \quad (28)$$

Es fácil mostrar que el término de potencial electrón-núcleo $V_{N\cdot e}[\rho]$ se expresa como:

$$V_{N\cdot e}[\rho] = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (29)$$

Así, $V_{N\cdot e}[\rho]$ se conoce; pero los funcionales $T[\rho]$ y $V_{e\cdot e}[\rho]$ son desconocidos. Tenemos que:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + T[\rho_0] + V_{e\cdot e}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + F[\rho_0] \quad (30)$$

Donde el funcional $F[\rho_0]$ es independiente del potencial externo. La ecuación (30) no proporciona información de la energía del estado fundamental E_0 , a partir de $\rho_0(\vec{r})$, ya que funcional de la densidad electrónica $F[\rho_0]$ es desconocido.

2.6.3.2 Teorema variacional de Hohenberg y Kohn.

Para transformar la ecuación (30) en una herramienta práctica HK mostraron que para toda función densidad de prueba $\rho_{pr}(\vec{r})$ que satisfaga la condición $\int \rho_{pr}(\vec{r}) = n$ y $\rho_{pr}(\vec{r}) \geq 0$ para todo \vec{r} , es válida la siguiente desigualdad:

$$E_v[\rho_o] \geq E_o \quad (31)$$

De forma que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$, minimiza al funcional de energía $E_v[\rho_o]$, al igual que la verdadera función de onda normalizada del estado fundamental minimiza la integral variacional.

$$T[\rho_{pr}(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho_{pr}(\vec{r})] + \int \rho_{pr}(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) d\vec{r} \geq E_v[\rho_o] \quad (32)$$

La ecuación (32) difiere de (30) sólo por el reemplazo de $\rho_o(\vec{r})$ por $\rho_{pr}(\vec{r})$.

Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$ el teorema de HK establece que, en principio, es posible calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de esta $\rho_o(\vec{r})$, sin necesidad de conocer la forma explícita de la función de onda molecular. Sin embargo, este teorema no establece la forma de cómo calcular E_o a partir de $\rho_o(\vec{r})$, ya que el funcional $F[\rho_o(\vec{r})]$ es desconocido. Por otra parte, los teoremas de HK tampoco establecen cómo obtener a $\rho_o(\vec{r})$ sin conocer previamente a la función de onda. Un paso clave a estos objetivos se realizó en 1965 cuando Kohn y Sham (KS) ^[48] propusieron un método práctico para obtener $\rho_o(\vec{r})$ y luego obtener E_o a partir de $\rho_o(\vec{r})$.

KS consideraron un sistema de referencia ficticio o sistema de n electrones no interactuante (sn), que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial ($v_s(\vec{r}_i)$), donde la función $v_s(\vec{r}_i)$, es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental ($\rho_s(\vec{r})$) del sistema de referencia, sea igual a la

densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental exacta ($\rho_0(\vec{r})$), de la molécula objeto de estudio:

$$\rho_0(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) \quad (33)$$

HK demostraron que la función de densidad de probabilidad del estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(\vec{r})$ está definida por el sistema de referencia, el potencial externo del sistema de referencia está unívocamente determinado por ($v_s(\vec{r}_i)$), a pesar de que podría no saberse como obtenerlo realmente. Los electrones del *sni* no interactúan entre sí, de forma que el hamiltoniano del sistema de referencia puede escribirse como una suma de hamiltonianos mono-electrónicos:

$$\hat{H}_i = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_i^n \hat{h}_i^{\text{KS}} \quad (34)$$

donde \hat{h}_i^{KS} es el hamiltoniano mono-electrónico de KS y tiene la forma siguiente:

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}_i) \quad (35)$$

Como el sistema de referencia *sni* es un sistema de electrones no interactúan; sus funciones de onda deben ser un producto de funciones mono-electrónicas y sus energías deben ser suma de las energías de un electrón. Por otra parte, para estos casos el principio de exclusión de Pauli requiere productos anti-simétricos de funciones mono-electrónicas. Por lo tanto, las ecuaciones de KS deben tener como solución un determinante tipo Slater de los espín orbitales de KS de más baja energía (u_i^{KS}); donde

la parte espacial, $(\theta_i^{\text{KS}}(\vec{r}_i))$, de los orbitales de HK y son funciones propias del operador mono-electrónico \hat{h}_i^{KS} .

$$\Psi_{s,0} = |u_1 u_2 \cdots u_n| \quad u_i = \theta_i^{\text{KS}}(\vec{r}_i) \sigma_i \quad (36)$$

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}}(\vec{r}_i) \quad (37)$$

Donde σ_i es una función de espín (α o β) y las $\varepsilon_i^{\text{KS}}$ son las energías orbitales de KS. Con todo esto, KS describieron la ecuación (32) como:

$$\Delta \bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (38)$$

Por conveniencia, de aquí en adelante el subíndice cero de ρ será omitido en el resto de las ecuaciones. El término $\Delta \bar{T}[\rho]$ es la diferencia entre la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia *sin* con densidad electrónica igual a la de la molécula.

$$\Delta \bar{V}_{e-e}[\rho] = \bar{V}_{e-e}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (39)$$

La variable (r_{12}) es la distancia entre los puntos de coordenadas (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) la cantidad dada por la integral de la ecuación (39) es la expresión clásica en unidades atómicas de la energía de repulsión electrostática inter-electrónica si los

electrones están dispersos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ .

Utilizando las expresiones (38) y (39), la (30) se convierte en:

$$E_o = E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (40)$$

Los funcionales $\Delta\bar{T}[\rho]$ y $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ son desconocidos. Definiremos al “funcional de la energía de la correlación de intercambio”, ($E_{ci}[\rho]$), como:

$$E_{ci}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (41)$$

De esta forma la expresión (42) puede simplificarse de la siguiente manera:

$$E_o = E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (42)$$

El motivo del procedimiento de obtención de la (42) es expresar a la $E_v[\rho]$ en términos de tres cantidades fáciles de calcular a partir de la densidad electrónica y que constituyen las contribuciones principales a la energía del estado fundamental, más una cuarta cantidad $E_{ci}[\rho]$, que a pesar, de no ser fácil de evaluar con precisión, es un término con una contribución pequeña a la energía.

El método (KS) antes de evaluar los términos independientes debe conocer la densidad electrónica del estado fundamental, a estos fines utiliza la relación antes expuesta ($\rho_o(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r})$) y es fácil demostrar que la densidad electrónica puede conocerse

entonces mediante las componentes espaciales de los orbitales de KS según la expresión:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{\text{KS}}(\vec{r}_i)|^2 \quad (43)$$

Entonces puede establecerse que; conocidos los orbitales de KS pueden obtenerse los tres primeros términos de la expresión (42), y si adicionalmente se conoce el funcional $E_{\text{ci}}[\rho]$ puede obtenerse entonces la E_0 tal como lo expone el DFT.

2.6.3.3 Funcional de la energía de correlación de intercambio.

De la ecuación (42) sólo se desconoce el término funcional $E_{\text{ci}}[\rho]$. De la elección cuidadosa de este funcional dependerá el éxito del método y para ello se manejan algunas aproximaciones:

(a) La aproximación de la densidad local (LDA) se utiliza cuando la ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición y entonces, $E_{\text{ci}}[\rho]$, está dada con precisión por la expresión:

$$E_{\text{ci}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{\text{ci}}(\rho) \cdot d\vec{r} \quad (44)$$

El procedimiento LDA permite que la ε_{ci} puede ser escrita en términos de una componente de correlación y una de intercambio, entonces la $E_{\text{ci}}[\rho]$ puede escribirse como:

$$E_{\text{ci}}[\rho] = E_i[\rho] + E_c[\rho] \quad (45)$$

Despreciando la contribución de correlación, la parte de intercambio se escribe como:

$$E_i^{\text{LDA}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} \cdot d\vec{r} \quad (46)$$

(b) La aproximación de la densidad de espín local (LSDA) se utiliza para moléculas de capa abierta y para geometrías moleculares próximas a la disociación. La LSDA da mejores resultados que la LDA, debido a que en el LDA los electrones con espín opuesto y apareados tienen el mismo orbital espacial KS, mientras que en la LSDA se permite que tales electrones tengan diferentes orbital espacial KS.

$$E_i^{\text{LSDA}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] \cdot d^3r \quad (47)$$

(c) Aproximación mediante funcionales de gradiente corregido e híbridos.

Las aproximaciones LDA y LSDA están basadas en el modelo del gas uniforme de electrones, que funciona bien para sistemas donde la densidad electrónica varía suavemente con la posición. Nótese que las expresiones de funcionales de las ecuaciones (46) y (47) sólo dependen de la densidad electrónica. Para corregir esta falla se han diseñado una serie de aproximaciones denominadas aproximaciones del gradiente generalizado (GGA) o funcionales del gradiente corregido. Con estos funcionales las partes de intercambio y de correlación se modelan separadamente:

$$E_{ci}^{\text{GGA}}[\rho] = E_i^{\text{GGA}}[\rho] + E_c^{\text{GGA}}[\rho] \quad (48)$$

Un funcional del tipo $E_i^{\text{GGA}}[\rho]$ fue desarrollado por Becke^[49] en 1988 y su forma es:

$$E_i^{\text{Becke88}} = E_i^{\text{LDA}} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} \chi^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (49)$$

$$\chi = \frac{\nabla \rho}{(\rho)^{4/3}} \quad (50)$$

El factor γ es una constante ajustada a las energías de intercambio de HF, las cuales están muy cercanas a las energías de intercambio de KS.

Un funcional de correlación de gradiente corregido típico es el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP) ^[50], el cual presenta la forma explícita siguiente:

$$E_c^{\text{LYP}} = -\alpha \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_f \rho^{-5/3} - 2tw + \frac{1}{9} \left(tw + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-2c\rho^{-1/3}} \right\} \quad (51)$$

$$tw = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right) \quad (52)$$

Partiendo del hecho de que cualquier funcional puede ser combinado con otro funcional, es que nace el concepto de funcionales híbridos. Por ejemplo el popular funcional híbrido B3LYP; donde el 3 indica un funcional de tres parámetros, está definido como:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = (1 - a_0 - a_i) E_i^{\text{LSDA}} + a_0 E_i^{\text{exacto}} + a_i E_i^{\text{Becke88}} + (1 - a_c) E_c^{\text{LDA}} + a_c E_c^{\text{LYP}} \quad (53)$$

El funcional E_i^{exacto} utiliza la definición de HF para las energías de intercambio, además estos tres parámetros fueron ajustados de manera de obtener buenos ajustes con las energías de atomización molecular.

III. ANTECEDENTES

3.1 Experimentales.

- **1983 Boudart** ^[51].

Las investigaciones y avances desarrollados en el tema de carburos y nitruros de metales de transición en la década de los años 80 por Michael Boudart y colaboradores produjeron gran interés, ya que este grupo de investigación logró obtener materiales con alta área específica mediante el uso de un nuevo método de síntesis llamado reacción a temperatura programada (TPR_x).

Volpe, Oyama y Boudart trabajaron en lo que para la época significaban nuevas rutas para la síntesis de catalizadores no soportados de γ -Mo₂N con valores de área específica altas (190-224m²/g), medias (50m²/g), y bajas (12m²/g). La síntesis de los nitruros de molibdeno con mayor superficie fue llevada a cabo por la reacción a temperatura programada de 1 g de trióxido de molibdeno (MoO₃) con una corriente de amoníaco (NH₃) a una velocidad de flujo de 70μmol/s. El programa temperatura-tiempo consistió de dos incrementos lineales consecutivos de temperatura, seguido de un pequeño tramo isotérmico. Luego de un rápido calentamiento a 690 K, la temperatura del reactor fue incrementada a 740 K a una velocidad de 0,01 K/s y luego hasta 979 K a una velocidad de 0,05 K/s. Posteriormente, ésta última temperatura fue mantenida por 30 minutos.

- **1992 Oyama** ^[34].

A principios de los años 90 Oyama y colaboradores confirmaban que las aleaciones intersticiales que son formadas por la incorporación de carbón, nitrógeno y oxígeno dentro de red cristalina de metales de transición producían compuestos con carácter metálico, alta área superficial y mostraban una excelente actividad catalítica en

una amplia variedad de reacciones, tales como la síntesis de amoníaco, la hidrogenación de ciclohexeno, hidrodesulfuración de tiofeno, entre otras.

- **1996 Bussell** ^[7].

Bussell y colaboradores sintetizaron catalizadores de MoS_2 , Mo_2C y Mo_2N soportados en alúmina, los cuales fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR), entre otras. La actividad hacia la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno de los catalizadores fue evaluada, y se observó un incremento de la actividad como sigue a continuación: Mo sulfurado < Mo_2N < Mo_2C . Por otra parte, del análisis de los catalizadores de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante difracción de rayos X se obtuvo como resultado que la estructura de los cristales se mantenían, mientras que por medio de la caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) y adsorción de CO se encontró que la superficie de las partículas de los carburos y nitruros se sulfuraban bajo condiciones de reacción. Estos investigadores propusieron un modelo para la estructura de la superficie de la fase activa, en el cual una capa delgada de molibdeno sulfurado altamente dispersado estaba presente sobre la superficie de las partículas de los nitruros y carburos de Mo.

- **2003 Bussel** ^[5].

Bussell y colaboradores realizaron la síntesis de catalizadores Mo_2N , MoC_{1-x} , Mo_2N , Co- Mo_2C , $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ y CoMo_3C , soportados sobre alúmina y comparó sus propiedades catalíticas con catalizadores convencionales sulfurados que tenían la misma carga del metal para la reacción de HDS. Los catalizadores soportados $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mostraron ser más activos que el catalizador sulfurado de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, además se observó por medio de difracción de rayos X, quimisorción de CO y otros estudios que el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exhibía una fuerte resistencia a la sulfuración profunda. Al igual que sus estudios anteriores (cita 1996) propusieron el modelo de la capa delgada de Molibdeno sulfurado sobre la superficie de las partículas

de los catalizadores bajo condiciones de reacción, con la formación de una alta densidad de sitios activos.

- **2007 Mckay** ^[52].

Mckay logró sintetizar Mo_2N másico por medio del método de Reacción a Temperatura Programada usando una primera rampa que iniciaba desde una temperatura ambiente hasta 357°C en una 1h, luego un segundo tramo desde 357°C hasta 447°C en 3h, seguidamente de un calentamiento hasta 785°C en 2h 40 minuto. Posteriormente mantenía la temperatura por aproximadamente 5 h dando como resultado un catalizador con área superficial de $85 \text{ m}^2/\text{g}$ por un estudio de B.E.T. En este estudio Mckay destacó la importancia de una velocidad lenta en el incremento de la temperatura durante la nitruración y una alta velocidad espacial del amoníaco para lograr la obtención de catalizadores con alta área superficial.

- **2011 Afanasiev** ^[53].

Afanasiev y colaboradores sintetizaron nitruros binarios y ternarios de (Co,Ni)Mo por medio de la descomposición de hexametilentetraamina (HMTA). La actividad catalítica fue evaluada en las reacciones de HDS de tiofeno y HDN de la quinolina. Tres modos de pre- tratamientos diferentes fueron aplicados: preparación in situ de los nitruros en el reactor, pre-sulfuración con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y una oxidación suave seguida por una sulfuración. Se encontró que los nitruros bimetálicos puros eran altamente activos en la reacción de HDN en ausencia de azufre y mostraron un efecto de sinergia sustancial entre el Ni o Co con el Mo. Por el contrario, no se observó el mismo efecto de sinergia en la reacción de HDS de tiofeno, en donde se encontró que las tasas de superficie específica para los nitruros binarios y terciarios eran similares a las de MoS_2 sin soportar. Luego de la caracterización de los catalizadores mediante las técnicas XRD, XPS y microscopia de transmisión, se observó que la agregación de MoS_2 sobre la superficie ocurre durante la reacción de HDS o sulfuración con H_2S . La introducción

de un paso adicional como el de la oxidación-sulfuración en la secuencia de preparación del catalizador conllevó a un incremento considerable en la actividad catalítica de HDS en los catalizadores bimetálicos. La presulfuración de los nitruros con la mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ resultó en un decrecimiento drástico en el área superficial específica y una muy baja actividad de HDS. Por otra parte, la sulfuración suave con tiofeno bajo condiciones de reacción conllevó a una alta área superficial específica y una buena actividad de HDS por unidad de masa.

3.2 Computacionales.

- **2006 Ren** ^[54].

Ren y colaboradores se plantearon como objetivo entender cómo se realizaba la activación del tiofeno sobre la superficie de los catalizadores en estudio, para ello calcularon la adsorción y disociación del tiofeno en superficies como MoP (001) y γ - Mo_2N (100) usando los métodos de la Teoría del Funcionalidad de la Densidad. Los cálculos se llevaron a cabo mediante el programa DMol en Materials Studio of Accelrys Inc. Se utilizó la aproximación generalizada de gradiente (GGA) y (6x6x6) como K-points para la superficie de γ - Mo_2N (100). En la superficie de γ - Mo_2N , los átomos de Mo formaban un cristal cubico centrado en las caras mientras que los átomos de N ocupaban los sitios octaédricos intersticiales. Para el bulk de γ - Mo_2N los parámetros de celda calculado fue de $a=4,196 \text{ \AA}$ que estaba en concordancia con el valor experimental de $4,163 \text{ \AA}$. Ren y colaboradores estudiaron dos modos de adsorción (η^1 y η^3) y se encontró que el proceso de adsorción es exotérmico y que la configuración más favorecida corresponde a la molécula de tiofeno paralela a la superficie (modo η^3). Por otra parte, la energía de disociación para la ruptura del enlace C-S fue endotérmica con una barrera de activación de 1,58 eV. Estos resultados están en acuerdo con las observaciones experimentales ya que el tiofeno adsorbido presento una fuerte interacción con el catalizador sin sulfurar.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general.

Estudiar el efecto del pre-tratamiento de sulfuración en el catalizador de γ - Mo_2N sobre la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a nivel teórico y experimentalmente.

4.2 Objetivos específicos.

4.2.1 Parte experimental.

- Sintetizar la fase precursora del óxido de molibdeno.
- Sintetizar el nitruro de molibdeno másico mediante la nitruración de la fase precursora, utilizando el método convencional de TPRx propuesto por Boudart.
- Caracterizar el nitruro de molibdeno empleando las técnicas analíticas de difracción de rayos X de polvo y análisis elemental.
- Evaluar las actividades catalíticas en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno utilizando el nitruro de molibdeno másico bajo previa activación: la presulfuración y reducción sin presulfuración del catalizador.

4.2.2. Parte computacional.

Para realizar el estudio teórico del catalizador γ -Mo₂N y el efecto de la incorporación de átomos de azufre sobre la adsorción de tiofeno, se plantean los siguientes objetivos:

- Determinar la estabilidad termodinámica de las superficies de γ -Mo₂N.
- Estudiar la adsorción de tiofeno sobre la superficie más estable del catalizador.
- Evaluar la adsorción de azufre sobre la superficie más estable del catalizador.
- Estudiar la adsorción de tiofeno sobre la superficie sulfurada, fase MoNS.

V. METODOLOGÍA

5.1 Metodología experimental.

5.1.1 Síntesis de γ - Mo₂N.

En la síntesis de γ - Mo₂N, inicialmente se preparó el precursor oxídico de MoO₃, pesando 14,4493g de la sal precursora de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O) que luego se llevó a la estufa a 82°C donde se mantuvo por 24h, posteriormente el compuesto se introdujo en la mufla donde se calcinó siguiendo una rampa de calentamiento la cual comenzó con una temperatura inicial de 80°C la cual se mantuvo por 10 minutos, seguidamente se aumentó la temperatura hasta alcanzar los 500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, la temperatura se mantuvo constante por 5 h y luego se procedió con el enfriamiento del horno descendiendo la temperatura hasta 80°C en 3 h, alcanzada esta última temperatura se programó al apagado del horno. Posteriormente, el óxido precursor se transformó en Mo₂N empleando el método de reducción a temperatura programada (TPRx), se introdujeron 3,7534 g de MoO₃ en un reactor de cuarzo de 2,5 cm de diámetro que se colocó dentro de un horno (Thermolyne modelo 21100). Luego se hizo pasar un flujo de NH₃ de 150mL/min mientras se aumentaba la temperatura desde 21°C hasta alcanzar los 750°C a una velocidad de 2°C/min, alcanzada ésta última temperatura, la misma se mantuvo constante por 1 hora. Finalmente se procedió con el apagado del horno y el enfriamiento del compuesto. Luego de alcanzar la temperatura ambiente, el compuesto se pasivo con un flujo de 50ml/min de 1% O₂/Ar por 45 minutos.

5.1.2 Ensayos de actividad catalítica en hidrodesulfuración de tiofeno.

Se evaluó la actividad catalítica del nitruro de molibdeno sintetizado, en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, mediante el estudio del efecto de dos diferentes etapas de activación descritas en la tabla 2:

Tabla 2. Etapas y condiciones de activación del catalizador de nitruro de molibdeno (Mo_2N).

| Catalizador | Etapas | Corriente | Flujo (ml/min) | Tiempo (h) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) |
|-----------------------|---------------------|--------------------------|----------------|------------|------------------------------------|
| Mo_2N | Pre-sulfuración | CS_2/H_2 | 100 | 2 | 350 |
| Mo_2N | Sin pre-sulfuración | H_2 | 100 | 2 | 350 |

Se tomaron 250 mg del catalizador para los dos diferentes pretratamientos que se realizaron, los mismos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio, aumentando la temperatura desde 25°C hasta 350°C a una velocidad de calentamiento de $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ haciendo pasar por 2h un gas de H_2 para realizar la prerreducción o un gas de CS_2/H_2 para realizar la presulfuración.

La reacción de HDS de tiofeno se realizó a una temperatura de 350°C luego de transcurrir las 2h previas de pretratamiento, bajo corriente de hidrógeno saturado de tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$) con un flujo de 100mL/min. La conversión de tiofeno del catalizador se determinó mediante un cromatógrafo de gases Varian 3700, provisto de una columna empacada Porapak 80/100 de 0,91 m de largo y un detector de ionización a la llama (FID) .El cálculo de la conversión de tiofeno se llevó a cabo tomando una muestra de efluente del sistema de reacción cada 15 minutos por 2h que

posteriormente era inyectada en el cromatógrafo para obtener el cromatograma que posteriormente era analizado.

5.1.3 Caracterización de los catalizadores.

5.1.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

Mediante el análisis de difracción por rayos X, se estudió la formación de las fases cristalinas presentes en el material de partida, oxídico y nitrurado, así como su grado de cristalinidad. Este análisis se realizó en un difractómetro SIEMENS 5005D utilizando la radiación $K\alpha_{1,2}$ del Cu (1.54247\AA) y para la determinación de las fases cristalinas se empleó la base de datos: Power Diffraction File, 1995.

5.1.3.2 Análisis Elemental.

Por medio de éste análisis se determinó el contenido de S, N, C, H utilizando un analizador elemental, además del contenido de Mo por ICP.

5.1.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT).

Esta técnica permitió la caracterización preliminar del precursor oxídico MoO_3 y del nitruro de molibdeno fresco $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ con el objetivo de constatar las señales correspondientes a estiramientos de enlace metal-metal, metal-O y metal-N. La realización de dicha técnica se llevó a cabo por medio de un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo MAGNA 560.

5.2 Metodología computacional.

Los cálculos se llevaron a cabo mediante el programa VASP (Viena Ab-Initio Simulation Package) ^[55] basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los

efectos de correlación e intercambio fueron considerados usando la aproximación generalizada del gradiente (GGA) y el funcional PBE [56]. Para simular la interacción de los electrones de valencia con los núcleos atómicos y los electrones del core se utilizaron pseudo-potenciales. Se empleó un cutoff de energía de 450eV y el método de smearing de Gaussian de 0,05 eV. La integración sobre la primera zona de Brillouin se realizó sobre una red de puntos k empleando el método de Monkhorst-Pack. Se utilizó como criterio de convergencia para la optimización geométrica una diferencia de energías entre dos interacciones sucesivas menor que 10^{-6} eV.

Para construir las superficies que se utilizaron como modelos de las fases activas de los catalizadores, fue necesario identificar primero el tipo de cristal que formaba la celda unitaria del bulk, es decir, el valor experimental de sus parámetros de red y la posición de los átomos. Se optimizaron los parámetros de red con la intención de determinar la distancia interatómica que corresponde a la mínima energía antes de realizar el corte para obtener la superficie. La fase más estable del nitruro de molibdeno a las condiciones de reacción fue γ -Mo₂N que pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con los parámetros de red experimentales $a = b = c = 4,21\text{Å}$. [Frappet] La estructura del bulk fcc de γ -Mo₂N se derivó de una estructura fcc perfecta por eliminación del 50% de los átomos de nitrógeno en la dirección 100/010 con el fin de obtener una relación $Mo:N = 2:1$. Se utilizó una malla de puntos k de 10x10x10 para la estructura cristalina del γ -Mo₂N.

Para estudiar estos cristales se construyeron superficies provenientes de los cortes en los planos de bajo índice de Miller (100), (110) y (111) ya que se esperaba que las superficies más estables correspondían a índices con valores bajos. Para estudiar las superficies de los sólidos se realizaron cortes en la dirección del plano de interés, dejando un vacío suficientemente grande para evitar interacciones entre la superficie y su vecino periódico en la dirección del vacío. Se utilizó un vacío de 18 Å

para simular las condiciones de contorno periódicas. Se utilizaron modelos con seis capas atómicas para una correcta descripción de las propiedades electrónicas y estructurales. Se utilizó una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 1$, $4 \times 3 \times 1$, $3 \times 3 \times 1$ para las superficies (100), (110) y (111), respectivamente.

Se estudió la estabilidad de diferentes superficies de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ utilizando una aproximación termodinámica con la que se calculó la energía superficial, γ , Ec (15) como función del potencial químico de nitrógeno, μ_{N} , para determinar cuál era la estructura más estable para un índice de Miller dado. Se estudió la adsorción de azufre sobre la superficie más estable obtenida para evaluar la formación de una monocapa de azufre sobre el catalizador. Luego se realizó la adsorción de tiofeno sobre la superficie limpia y con azufre para evaluar el efecto en la energía de adsorción y determinar el modo de adsorción más favorecido de la molécula.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Resultados experimentales.

6.1.1. Caracterización de catalizadores.

6.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

En la figura 9 se muestran los difractogramas de rayos X de polvo (DRX) del precursor oxídico y el nitruro de molibdeno. La figura 9A muestra el difractograma correspondiente al sólido precursor no soportado, donde se puede observar la fase del trióxido de molibdeno, la cual posee los planos más representativos a valores $2\theta=27,36^\circ$, $23,37^\circ$, $25,73^\circ$, $39,00^\circ$, y $12,76^\circ$, los cuales coinciden con la tarjeta número 76-1003 de la base de datos de difracción del programa PCPDFWIN y corresponde a la fase cristalina MoO_3 . Asimismo en la figura 9B se presenta el difractograma de la muestra no soportada del nitruro de molibdeno sintetizado, donde sus señales coinciden con las de la tarjeta número 25-1366 donde se reporta una estructura cúbica, con parámetros de celda $a=4,163$. La fase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ es claramente detectable, con señales características a $2\theta=37,27^\circ$, $43,33^\circ$, $62,90^\circ$, $75,19^\circ$ y $79,01^\circ$ lo cual confirma la obtención de la fase deseada ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$). No obstante, en dicha figura se puede observar un pico en el ángulo $2\theta=49,03^\circ$ que probablemente pertenezca a la fase de MoN , pues coincide con su segundo pico más intenso en la tarjeta número 77-1999, mientras que el primero con mayor intensidad aparece a $2\theta=36,24^\circ$ y pudiera estar solapado con los picos del $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

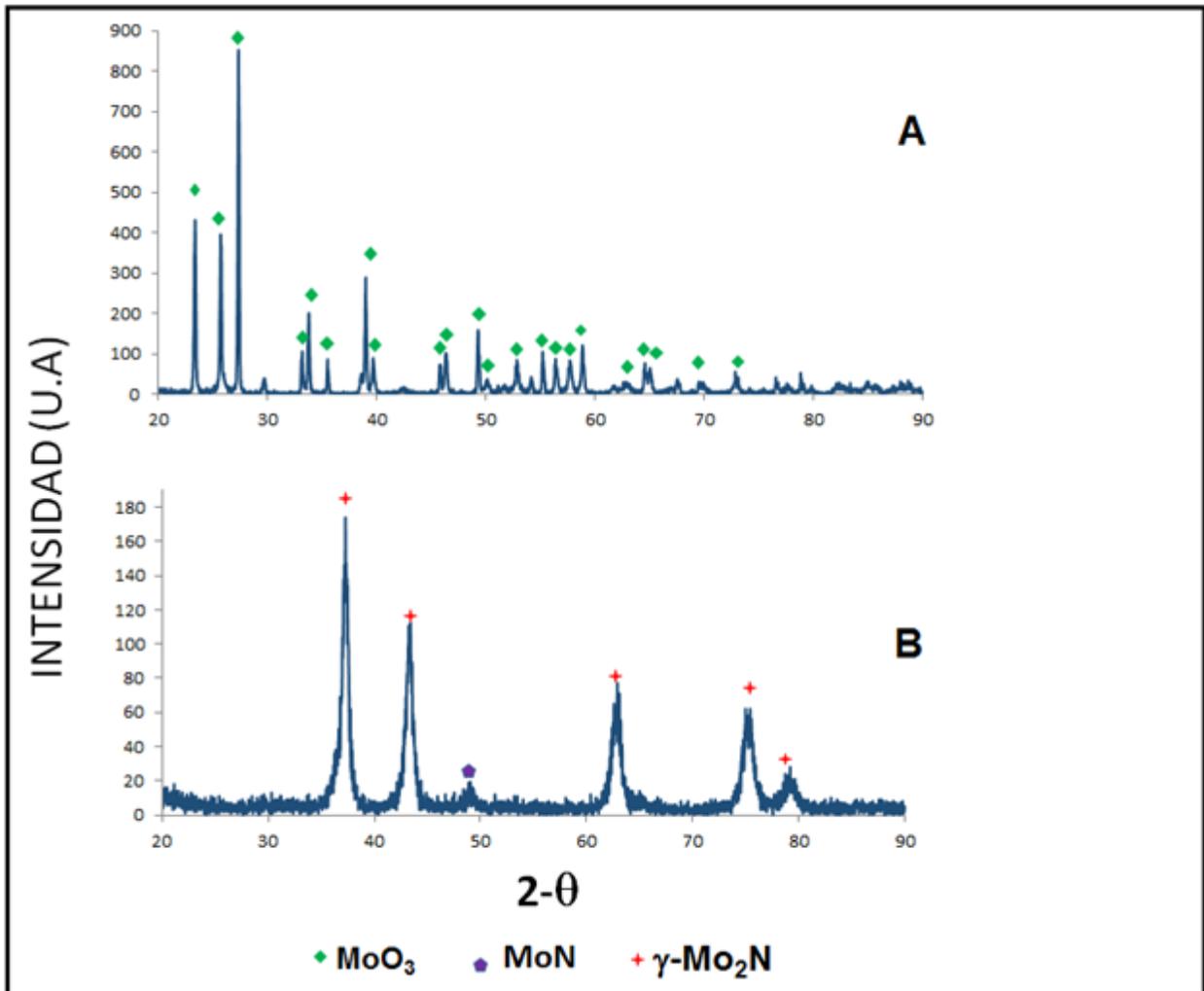


Figura 9. Difractogramas de rayos X del **A:** MoO_3 másico y **B:** $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ másico

6.1.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT).

En la figura 10 se muestra el espectro IR del precursor oxídico MoO_3 . La región con bandas de absorción entre 3000 y 3500 cm^{-1} se encuentran asociadas al estiramiento de los enlaces y grupos O-H de moléculas de agua en hidratación, por lo tanto ésta se puede asociar con la cantidad de agua o humedad que se encuentra presente en el precursor.

Adicionalmente la presencia de la banda de 1120 cm^{-1} es atribuida a modos de OH superficial ^[58] e indica que la superficie del precursor oxídico aún posee un número significativo de grupos OH. El óxido metálico presenta las bandas 991 y 869 cm^{-1} asignables a estiramientos $\text{Mo}=\text{O}$ y vibraciones de enlace $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ debidas a especies MoO_3 ^[59]

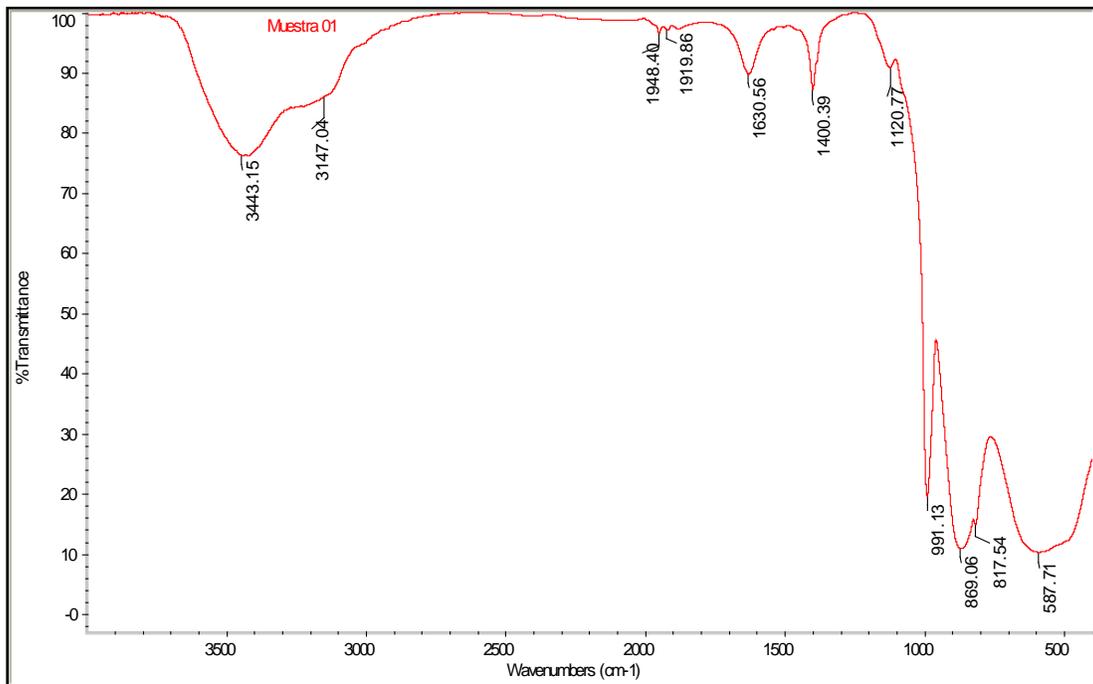


Figura 10. Espectro IR del precursor oxídico MoO_3 másico.

En la figura 11 se muestra el espectro IR del catalizador γ -Mo₂N, al igual que para el precursor oxídico este catalizador presenta bandas de absorción entre 3000 y 3500 cm⁻¹ pero esta vez la forma de los dos picos se definen mejor y con intensidades mayores, por lo que se presume que además de estiramientos de enlaces y grupos O-H de moléculas de agua en hidratación, también hay estiramientos de media intensidad debido a la presencia de aminas sobre la superficie, consecuencia del proceso de nitruración para la formación del catalizador γ -Mo₂N. En este sentido, la banda de absorción alrededor de 1628 cm⁻¹ puede ser asignada a las deformaciones en aminas primarias como consecuencia de su presencia en la superficie del catalizador. Por otra parte, la banda de 1400 cm⁻¹ es debida al KBr utilizado para realizar el análisis de IR. Adicionalmente, el espectro del nitruro de molibdeno muestra una banda en 838 cm⁻¹ que puede ser atribuida a óxidos presentes en la superficie del catalizador como consecuencia del proceso de pasivación.

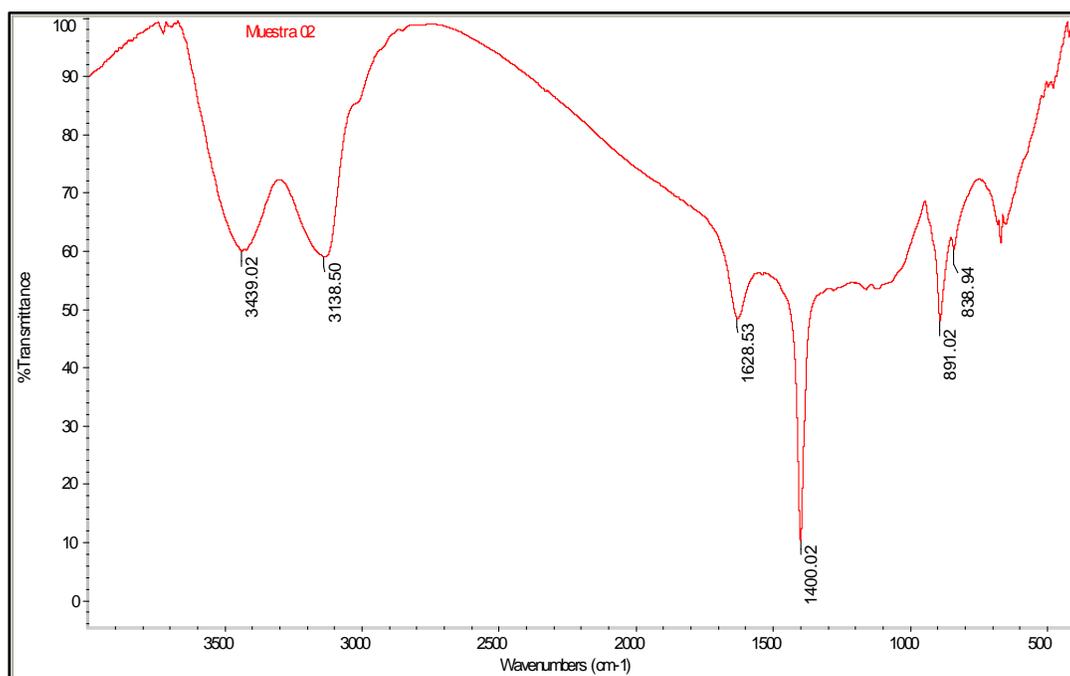


Figura 11. Espectro IR del catalizador nitruro de molibdeno γ -Mo₂N

6.1.1.3 Análisis Elemental.

Tabla 3. Cálculo del porcentaje de nitrógeno teórico presente en el nitruro de molibdeno γ -Mo₂N,

| Catalizador | % Peso/Peso |
|-----------------------------|-------------|
| γ -Mo ₂ N | N |
| | 6,790 |

Tabla 4. Análisis elemental del nitruro de molibdeno γ -Mo₂N fresco

| Catalizador | % Peso/Peso | | | |
|-----------------------------|-------------|----------|----------|----------|
| γ -Mo ₂ N | N | C | H | S |
| | 9,892 | 0,025 | 0,184 | 0,000 |

En la tabla 3 se presenta el porcentaje de nitrógeno teórico para el catalizador de nitruro de molibdeno calculado con la estequiometría de la fase γ -Mo₂N. La tabla 4 presenta los resultados de análisis elemental del catalizador fresco. Se observa que el catalizador muestra un contenido de nitrógeno superior al calculado teóricamente lo cual puede ser atribuido a dos posibles causas: 1) el exceso de nitrógeno puede estar asociado a que el catalizador γ -Mo₂N no se logró sintetizar completamente puro y existe la presencia de la fase MoN, como se evidencia en la figura 9B. 2) Otra posible causa del origen del exceso de nitrógeno puede deberse a la presencia de aminas primarias en la superficie del catalizador proveniente del gas nitrurante, esta especie fue confirmada en el espectro de IR. Además, el análisis elemental del catalizador arrojó la presencia de hidrógeno en un pequeño porcentaje el cual puede provenir de los posibles grupos superficiales NH₂ y NH.

6.1.2 Actividad catalítica.

Antes de realizar los ensayos catalíticos de HDS de tiofeno, el catalizador de γ - Mo_2N fue sometido a dos procesos de pretratamiento distintos y se calcularon sus porcentajes de conversión, respectivamente. La figura 12A presenta el porcentaje de conversión en función del tiempo de la reacción de HDS de tiofeno correspondiente al catalizador γ - Mo_2N sometido a un proceso de presulfuración con CS_2/H_2 y al pretratamiento de prereducción con H_2 . En esta figura se puede observar como en el pretratamiento de sulfuración, el catalizador muestra una conversión bastante alta, cercana al 100% al momento de iniciar la reacción, la cual va disminuyendo gradualmente hasta alcanzar el estado estacionario. Por otra parte se puede observar que la conversión del catalizador es alrededor del 60% en el minuto 15 cuando sólo se le aplica la prereducción con H_2 , la cual fue disminuyendo a través del tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. Las líneas de tendencia que describen los comportamientos del pretratamiento de sulfuración y reducción son polinómica de grado 2 y polinómica de grado 4, respectivamente.

En la figura 12B se muestra el porcentaje de conversión del catalizador en estado estacionario con el pretratamiento de sulfuración y con el pretratamiento de reducción, se puede evidenciar que la conversión del catalizador en la reacción de HDS de tiofeno con el pretratamiento de sulfuración es de 44,5% y supera casi en el doble al valor de la conversión mostrada por el catalizador cuando sólo se le aplicó el pretratamiento de reducción con hidrógeno, el cual fue de 28%. Este resultado sugiere que la sulfuración es un paso primordial en la activación del nitrato de molibdeno para la reacción de HDS de tiofeno. Este resultado permite presumir que la fase activa para este tipo de reacción puede ser del tipo nitrosulfuros, como fue reportado por Oyama y Ramanathan, para reacciones de HDS y HDN ^[57]

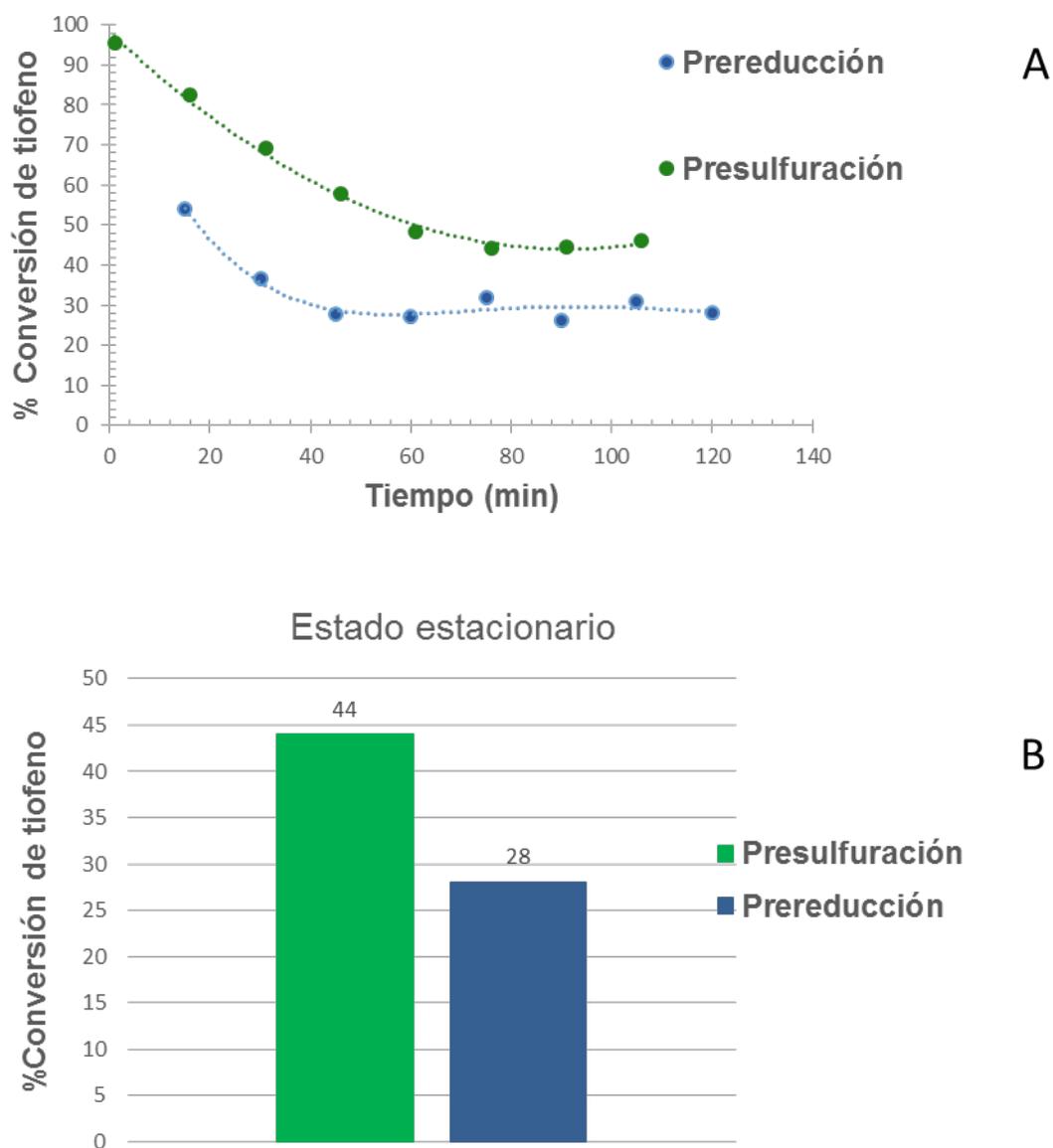


Figura 12. Porcentaje de conversión **A)** en función del tiempo y **B)** en estado estacionario, de la reacción de HDS del catalizador $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ pre-reducido con H_2 , y sulfurado con CS_2/H_2 .

En la tabla 5 se muestra el análisis elemental del catalizador γ -Mo₂N con la activación de presulfuración antes y después de la reacción de HDS de tiofeno. Se observa que el contenido de nitrógeno para el catalizador antes y después de la reacción es muy similar y se encuentra alrededor de 8,7%, es decir se evidencia una diferencia de alrededor de 1,1% por debajo del valor mostrado en la tabla 4 para el catalizador fresco. Esta disminución en el porcentaje de nitrógeno puede ser atribuido a la desorción de las aminas presentes sobre la superficie en forma de amoníaco, como consecuencia de la aplicación de la corriente de hidrógeno sobre el catalizador en el proceso de presulfuración. También se puede observar que el catalizador antes de la reacción muestra un contenido de carbono de 0,322 % el cual es diferente del presentado por el catalizador fresco con un valor de 0,025 %. Se presume que dicho carbón provenga de la deposición de este elemento por consecuencia de la corriente de CS₂/H₂ para la presulfuración del catalizador. Además se observa que el catalizador post reacción muestra un incremento hasta 0,492% en el contenido de carbón, lo que sugiere que este aumento sea a causa de la deposición de carbón en la superficie proveniente del tiofeno. Por otro lado, cuando se evalúa el contenido de azufre, se puede observar que el catalizador antes de la reacción muestra un valor de 2,977% el cual proviene de la corriente de CS₂/H₂ aplicada, mientras que el porcentaje mostrado luego de la reacción de HDS de tiofeno es de 3,058%. Esta similitud en los contenidos de azufre sugiere que el azufre proveniente del tiofeno se adsorbe sobre la superficie del catalizador pero al mismo tiempo existe un contenido de azufre que se desorbe, es decir no existe acumulación de azufre sobre la superficie, lo cual hace suponer que se está llevando un ciclo catalítico.

Por otra parte en la tabla 6 se muestra el análisis elemental del catalizador γ -Mo₂N con la activación de prerreducción antes y después de la reacción de HDS de tiofeno. Al igual que para el catalizador activado con presulfuración, este catalizador muestra una diferencia significativa en el contenido de nitrógeno, esta disminución que

se observa en el catalizador luego de la reacción puede ser como consecuencia de la desorción de aminas superficiales en forma de amoníaco como consecuencia de la corriente de hidrógeno aplicado como se explica anteriormente. También es importante destacar la diferencia notable en el contenido de carbono antes y después de la reacción, donde se evidencia un aumento desde 0,025% hasta 0,486%, el cual puede ser atribuido a la deposición de carbón proveniente únicamente de la molécula de tiofeno.

Tabla 5. Análisis elemental del catalizador γ -Mo₂N con la activación de presulfuración antes y después de la reacción de HDS de tiofeno.

| Etapa de activación | Catalizador | % Peso/Peso | | | |
|---|--|-------------|-------|-------|-------|
| | | N | C | H | S |
| Presulfuración CS ₂ /H ₂ | γ -Mo ₂ N Antes reacción HDS | 8,754 | 0,322 | 0,000 | 2,977 |
| | γ -Mo ₂ N Post reacción HDS | 8,673 | 0,492 | 0,000 | 3,058 |

Tabla 6. Análisis elemental del catalizador γ -Mo₂N con la activación de prerreducción antes y después de la reacción de HDS de tiofeno.

| Etapa de activación | Catalizador | % Peso/Peso | | | |
|---------------------------------|--|-------------|-------|-------|-------|
| | | N | C | H | S |
| Prerreducción H ₂ | γ -Mo ₂ N Antes reacción HDS | 9,892 | 0,025 | 0,184 | 0,000 |
| | γ -Mo ₂ N Post reacción HDS | 8,830 | 0,486 | 0,000 | 2,398 |

6.2. Resultados computacionales.

Con los resultados obtenidos de la parte experimental se realizó un modelaje computacional con el fin de proponer una explicación a escala atómica de los procesos que ocurren en la superficie del catalizador. Los resultados obtenidos con la técnica de caracterización DRX confirmaron la presencia de la fase γ -Mo₂N por lo que los cálculos computacionales se realizaron con dicha estructura. Como propuesta inicial se planteó una aproximación termodinámica para calcular la energía superficial para los bajos índices de Miller y así determinar la superficie más estable lo cual se traduce en la superficie expuesta en mayor área por el catalizador en un ambiente de nitrógeno, que en este caso particular corresponde a las condiciones de nitruración. Luego de obtener la superficie más estable se procedió a evaluar la energía de adsorción de la molécula de tiofeno sobre la superficie del catalizador reducido, lo cual se simuló como la superficie proveniente del corte en el plano que presentó la menor energía superficial (100). De la metodología experimental se conoce que después del proceso de síntesis del catalizador a través de un proceso de nitruración se realiza un proceso de pasivación en el cual el catalizador es expuesto a una mezcla de oxígeno con argón para formar una capa delgada de óxido para proteger el catalizador. Cuando se realizó el proceso de reducción se planteó que todo ese oxígeno presente en la superficie se eliminó en forma de agua, por lo que la superficie del catalizador fue simulada como una superficie perfecta de γ -Mo₂N como aproximación inicial. Para el pretratamiento de sulfuración se planteó la adsorción de azufre sobre la superficie, sin la incorporación en las capas más internas del sólido. Muchos autores en la literatura plantean la formación de una capa tipo MoS₂ sobre la superficie ^[5,7,57] lo cual ha sido determinado con técnicas de caracterización como XPS y el estudio la frecuencia de adsorción de CO a través de espectroscopía de infrarrojo (IR). Con las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de grado, se logró determinar la incorporación de azufre en el material, sin embargo, no se conoce con certeza la forma en la que este elemento se enlazó a la superficie.

Con el fin de encontrar si existe una correlación entre la energía de adsorción de tiofeno sobre la superficie y la actividad catalítica medida experimentalmente se estudió la adsorción de tiofeno sobre el modelo de la superficie prereducida y la superficie presulfurada. En el modelo de la superficie presulfurada la adsorción de tiofeno se llevó a cabo en una vacancia de azufre ya que en la literatura se plantea que el sitio catalíticamente activo es un sitio metálico coordinativamente insaturado en donde se adsorbe la molécula de tiofeno y se produce el proceso hidrodesulfuración ^[4].

A continuación se explica en detalle los resultados obtenidos de los cálculos computacionales:

6.2.1. Nitruro de molibdeno γ -Mo₂N.

6.2.1.1 Modelos de las superficies γ -Mo₂N.

El nitruro de molibdeno es un cristal con simetría cúbica centrada en las caras y pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con los parámetros de red calculados $a = b = c = 4,19\text{\AA}$. Para estudiar este cristal se construyeron superficies provenientes de los cortes en los planos de bajo índice de Miller (111), (110) y (100) ya que se esperaba que las superficies más estables correspondiesen a índices de Miller con valores bajos.

El plano de índice de Miller (111) tiene una multiplicidad de ocho planos equivalentes $\{(111), (-111), (1-11), (11-1), (-1-11), (-11-1), (1-1-1), (-1-1-1)\}$. La superficie (111_Mo), es la superficie proveniente del corte del bulk en la dirección (111), consta de una celda unitaria hexagonal ($a=b= 5.94\text{\AA}$) que contiene una capa de 4 átomos de Mo externos y 2 átomos de N por debajo del plano de Mo. (Figura 13).

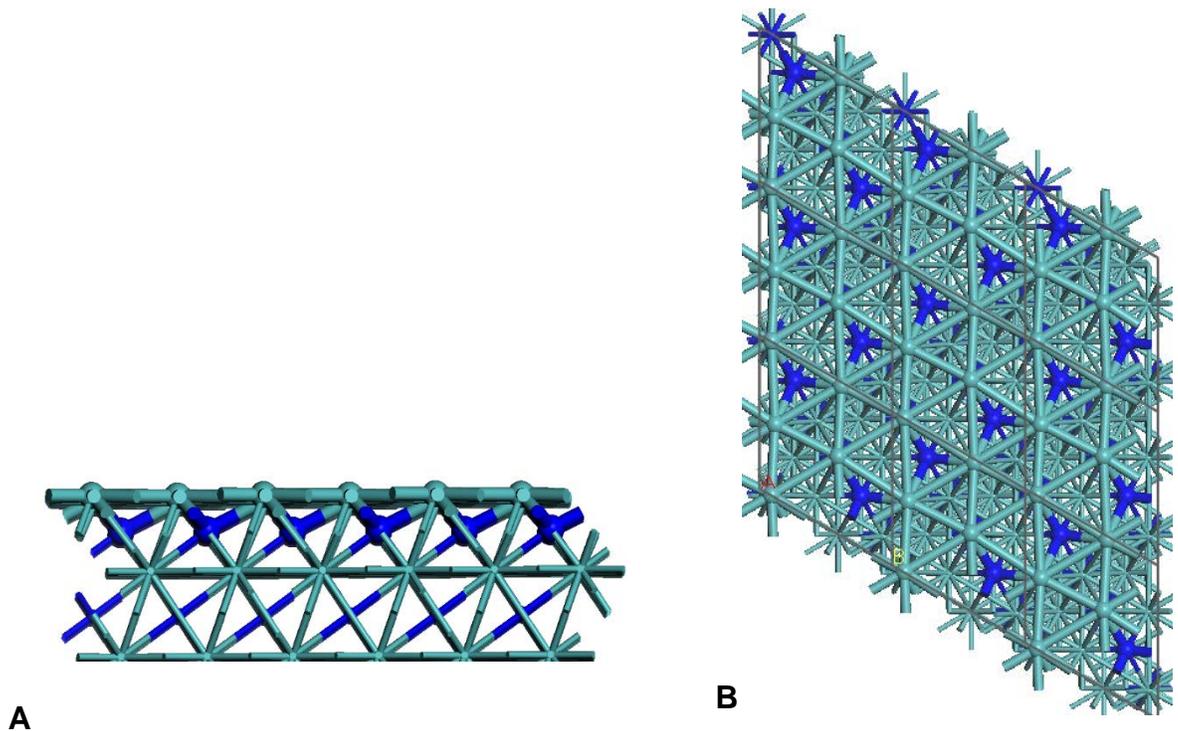


Figura 13. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la superficie (111) del $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ después de la optimización geométrica. Las esferas azul oscuro y verde claro son los átomos de nitrógeno y molibdeno respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

La superficie (111_N) contiene una capa externa de un átomo de nitrógeno seguida de una capa de 4 átomos de molibdenos, ésta superficie representa la superficie estequiométrica del plano (111). (Figura 14).

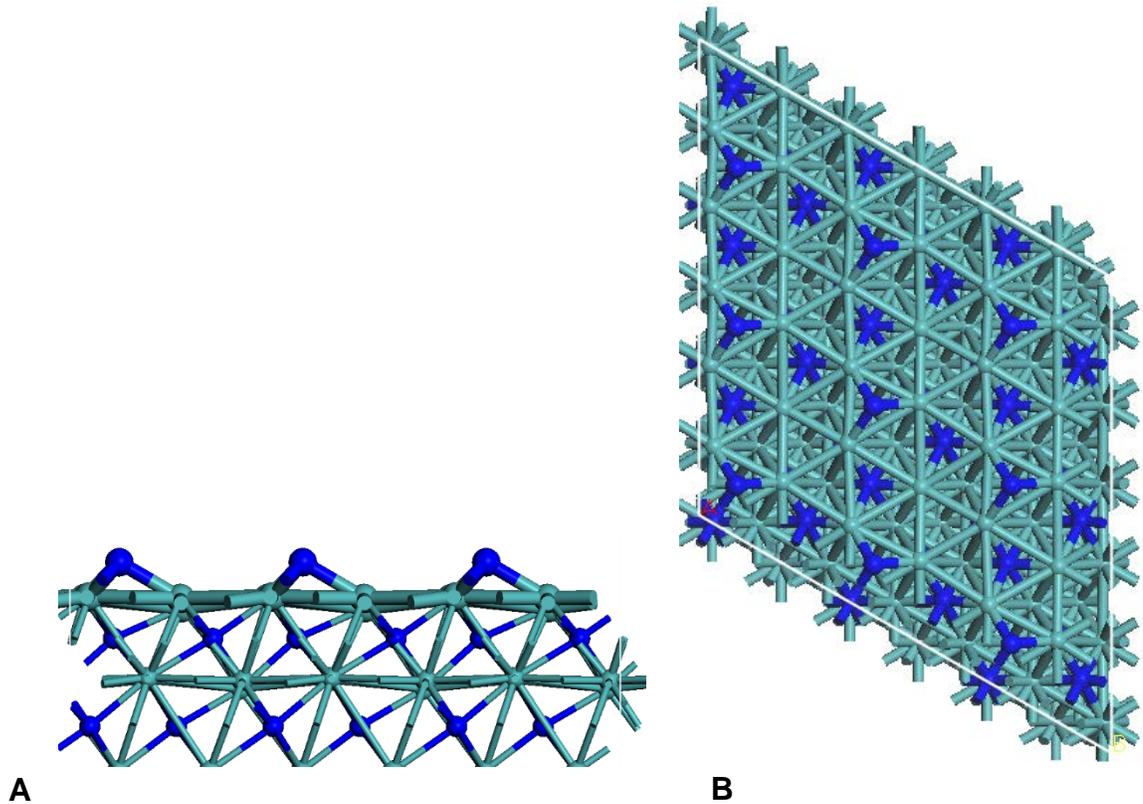


Figura 14. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la superficie (111) del γ -Mo₂N después de la optimización geométrica. Las esferas azul oscuro y verde claro son los átomos de nitrógeno y molibdeno respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

El plano de índice de Miller (110) tiene una multiplicidad de doce $\{(110), (-110), (1-10), (-1-10), (101), (-101), (10-1), (-10-1), (011), (0-1-1), (0-11) \text{ y } (01-1)\}$. La superficie (110) consiste de una celda unitaria rectangular ($a= 4.199\text{\AA}$, $b=5.938283\text{\AA}$) que contiene dos átomos de Mo externos y un átomo de N ligeramente desplazado a una altura mayor al plano de átomos de Mo (Figura 15).

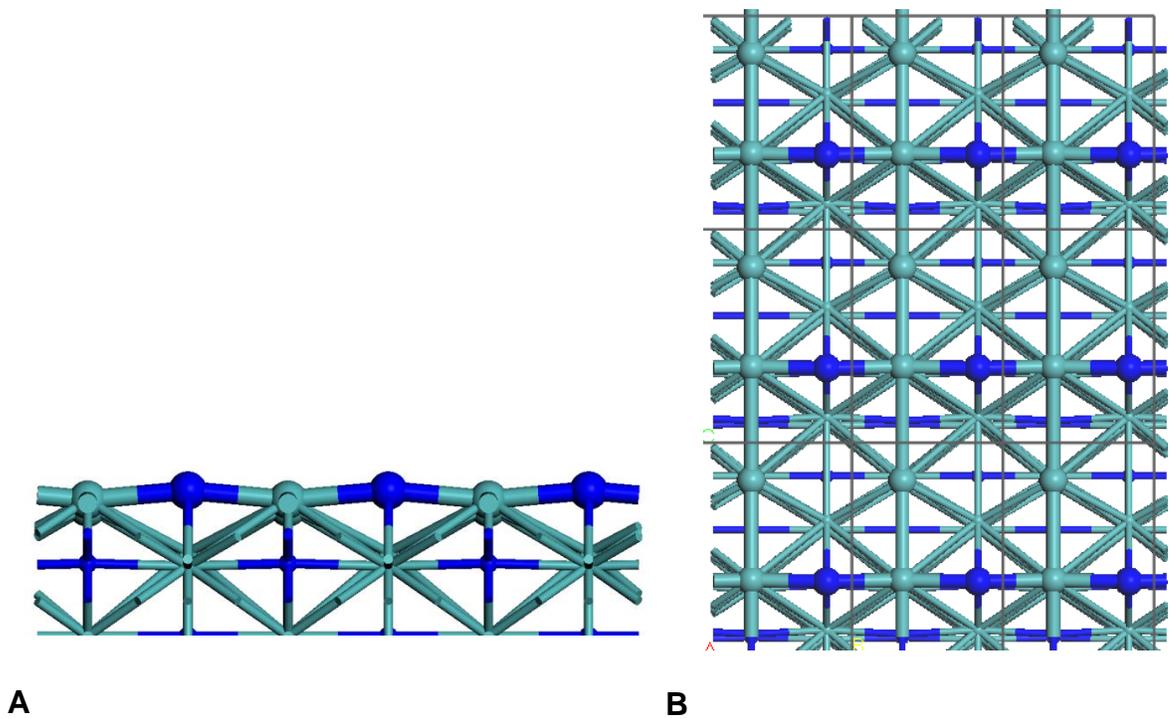


Figura 15. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la superficie (110) del $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ después de la optimización geométrica. Las esferas azul oscuro y verde claro son los átomos de nitrógeno y molibdeno respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

El plano de índice de Miller (100) tiene una multiplicidad de seis $\{(100), (-100), (010), (0-10), (001), (00-1)\}$. La superficie (100) consta de una celda unitaria cuadrada ($a=b=4.199 \text{ \AA}$). Esta superficie contiene dos átomos de Mo externos y un átomo de N ligeramente desplazado a una altura mayor al plano de átomos de Mo. (Figura 16).

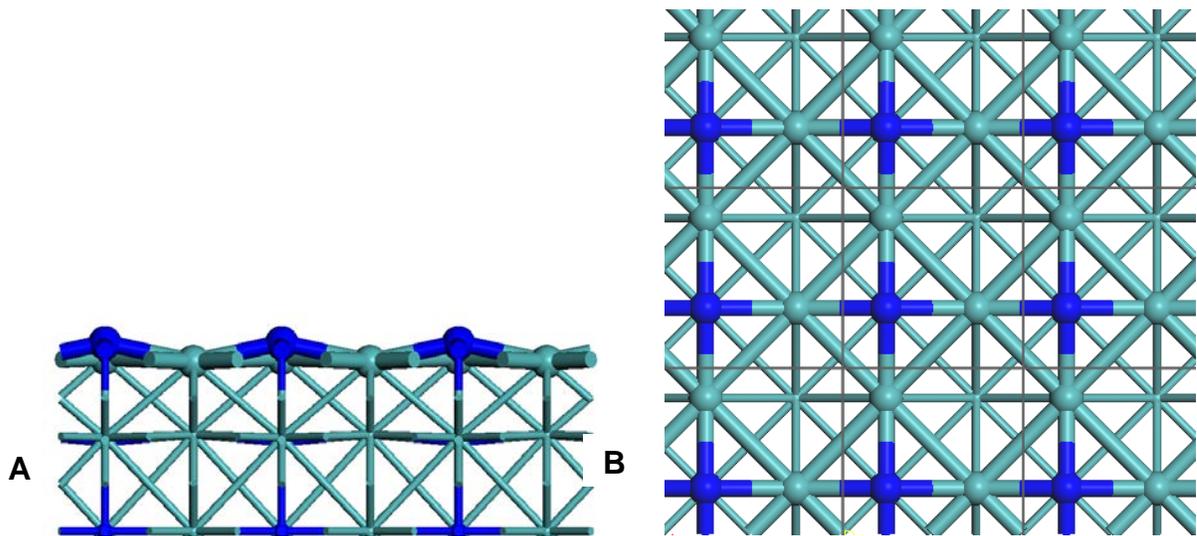


Figura 16. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la superficie (100) del $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ después de la optimización geométrica. Las esferas azul oscuro y verde claro son los átomos de nitrógeno y molibdeno respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

6.2.1.2 Estabilidad termodinámica de las superficies de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

Con el fin de estudiar la estabilidad de las superficies de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ se calculó la energía superficial γ . En la Figura 17 se presenta el gráfico de la energía superficial en función del potencial químico de nitrógeno, μ_{N} . Cada línea recta corresponde a una superficie con un recubrimiento de nitrógeno dado. Las líneas rectas con pendiente igual a cero corresponden a las superficies estequiométricas, es decir, superficies con la estequiometría del cristal de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ donde el término $(x/2-y)$ de la ecuación (15) es igual a cero.

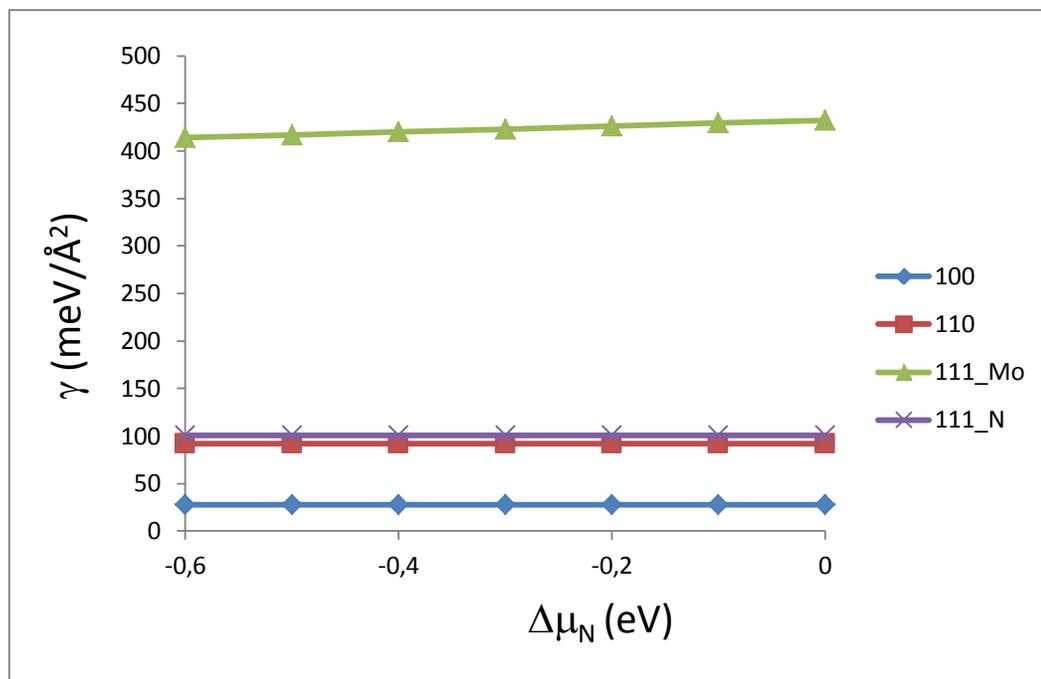


Figura 17. Variación de la energía superficial γ en función de la variación del potencial químico de nitrógeno para el $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Cada línea corresponde a un recubrimiento de nitrógeno para cada superficie.

En la figura 17 se puede observar que la superficie (100) fue la superficie más estable en todo el rango de potencial químico de nitrógeno estudiado, ya que presenta los valores más bajos en energía superficial. La superficie (110) fue la segunda más estable en todo el rango del potencial químico de nitrógeno, ligeramente por debajo de la superficie 111_N, la cual representa la superficie estequiométrica del plano (111). Sólo en la superficie 111_Mo, única superficie no estequiométrica, se puede observar que su estabilidad disminuye a medida que el potencial químico de nitrógeno aumenta. Debido a que la superficie (100) resultó ser la más estable, fue la utilizada para modelar la superficie reducida y la superficie presulfurada en el cálculo de la adsorción de tiofeno.

6.2.1.3 Adsorción de azufre sobre la superficie (100).

Se estudió la adsorción de azufre sobre la superficie más estable obtenida (100), para evaluar la formación de una monocapa de azufre sobre el catalizador. En la figura 18 se observa como a la izquierda se encuentra la superficie totalmente cubierta de azufre y a la derecha la superficie con la remoción de un átomo de azufre para la formación de un sitio coordinativamente insaturado, donde se realizó la posterior adsorción de tiofeno.

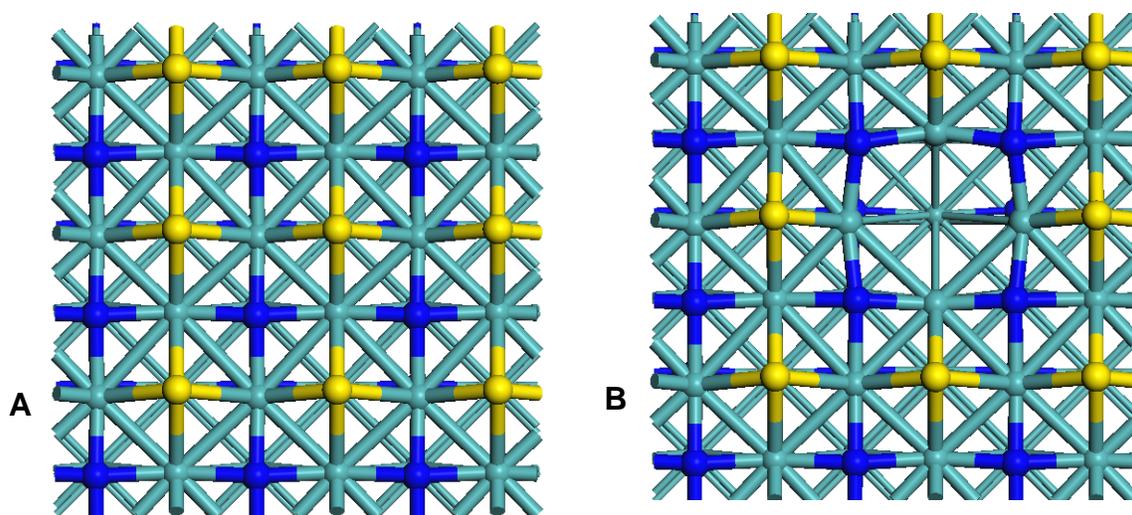


Figura 18. Vista desde arriba de la superficie (100) del γ -Mo₂N con **A)** una monocapa de azufre **B)** la remoción de un átomo de azufre después de la optimización geométrica. Las esferas azul oscuro, verde claro y amarilla son los átomos de nitrógeno, molibdeno y azufre, respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes.

6.2.1.4 Adsorción de tiofeno sobre la superficie reducida y presulfurada.

Con el fin de determinar la existencia de una correlación entre la energía de adsorción del tiofeno con la actividad catalítica del γ - Mo_2N se estudió la adsorción de tiofeno sobre los modelos de superficie prereducida y presulfurada para evaluar el efecto en la energía de adsorción y determinar el modo de adsorción más favorecido de la molécula.

Para estudiar la adsorción de tiofeno sobre el modelo de la superficie prereducida fue considerada la adsorción de la molécula paralela y perpendicular a la superficie. Sobre esta superficie hay dos tipos de átomos de molibdeno con diferentes números de coordinación con el átomo de nitrógeno, que son etiquetados como Mo2 y Mo3, figura 19. Mo2 que consiste en un átomo de molibdeno enlazado a dos átomos de nitrógeno y Mo3 que se encuentra enlazado a tres átomos de nitrógeno.

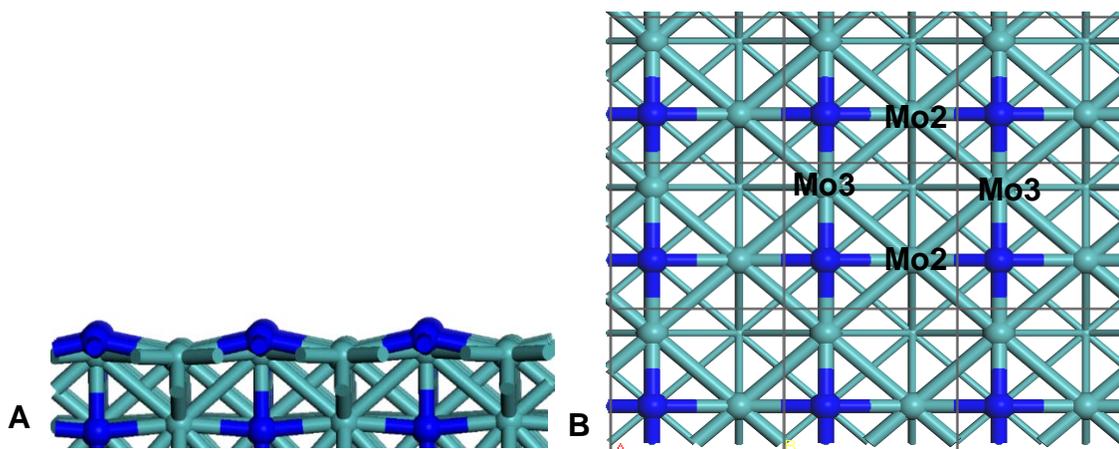


Figura 19. A) Vista lateral. B) Vista desde arriba de la superficie del catalizador. Sobre esta superficie hay dos tipos de átomos de molibdeno con diferentes números de coordinación con el átomo de nitrógeno, que son etiquetados como Mo2 y Mo3. Mo2 que consiste en un átomo de molibdeno enlazado a dos átomos de nitrógeno y Mo3 que se encuentra enlazado a tres átomos de nitrógeno.

En el caso de la adsorción perpendicular se encontró que este modo de adsorción no es favorecido ya que durante la optimización geométrica la molécula tiofeno se alejó de la superficie. Por otro lado, en las figuras 20 y 21 se muestran dos configuraciones para el modo de adsorción paralelo a la superficie. En la tabla 7 se resumen las energías de adsorción calculadas y sus parámetros estructurales.

En la figura 20 (modelo I) se muestra que la molécula se encuentra adsorbida sobre un sitio coordinativamente insaturado formado por cuatro átomos de molibdeno (dos sitios Mo2 y dos Mo3) adoptando un modo de adsorción del tipo η^3 . El átomo de azufre apunta a un sitio Mo2 con una distancia de 2,533 Å, y las distancias de enlace C-S fueron 1,837 y 1,837 Å. La interacción de los átomos C2 y C5 con dos sitios Mo3 resultó en la rehibridización y consecuentemente inclinación hacia afuera del plano del tiofeno en 45° de los enlaces C2-H y C5-H, y la distancia de enlace C3-C4 se convirtió en 1,372 Å como un doble enlace formal, el cual es más corto que en el tiofeno (1,423 Å). Las distancias de enlace entre C2-Mo3 y C5-Mo3 fueron de 2,266 Å para ambos.

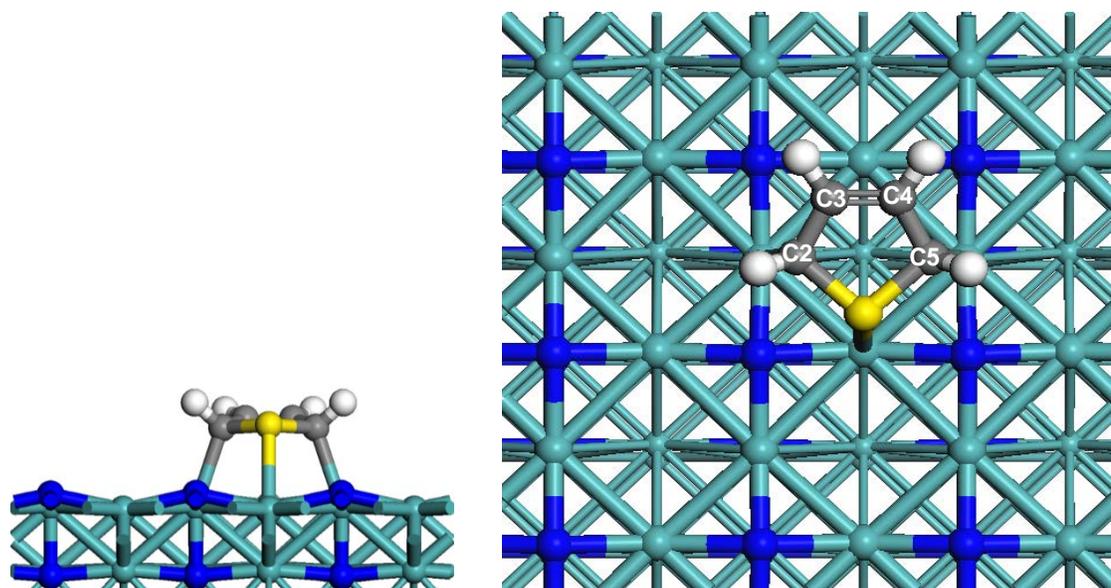
**A****B**

Figura 20. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de superficie prereducida (100) de γ -Mo₂N. La molécula de tiofeno fue absorbida paralela al plano (100) en un modo de enlace η^3 donde el átomo de azufre apunta a un sitio Mo₂ (modelo I). Las esferas azul oscuro, verde claro, amarilla, blancas y grises son los átomos de nitrógeno, molibdeno, azufre, hidrógeno y carbono, respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes.

En la figura 21 (modelo II) se muestra otra configuración con un modo de adsorción del tipo η_3 , que resulta de la rotación en 45° de la molécula tiofeno adsorbida en la figura 20. En esta estructura el átomo de azufre apunta a un sitio Mo3 a una distancia de 2,498 Å. Las distancias de enlace entre C-S son 1,841 y 1,839 Å y las distancias de C2-Mo2 y C5-Mo2 son 2,290 y 2,295 Å, respectivamente. Al igual que en el modelo reportado en la figura 20 existe una inclinación hacia afuera del plano del tiofeno en 45° de los enlaces C2-H y C5-H y la distancia de enlace entre C3-C4 se convirtió en 1,376 Å como un doble enlace formal.

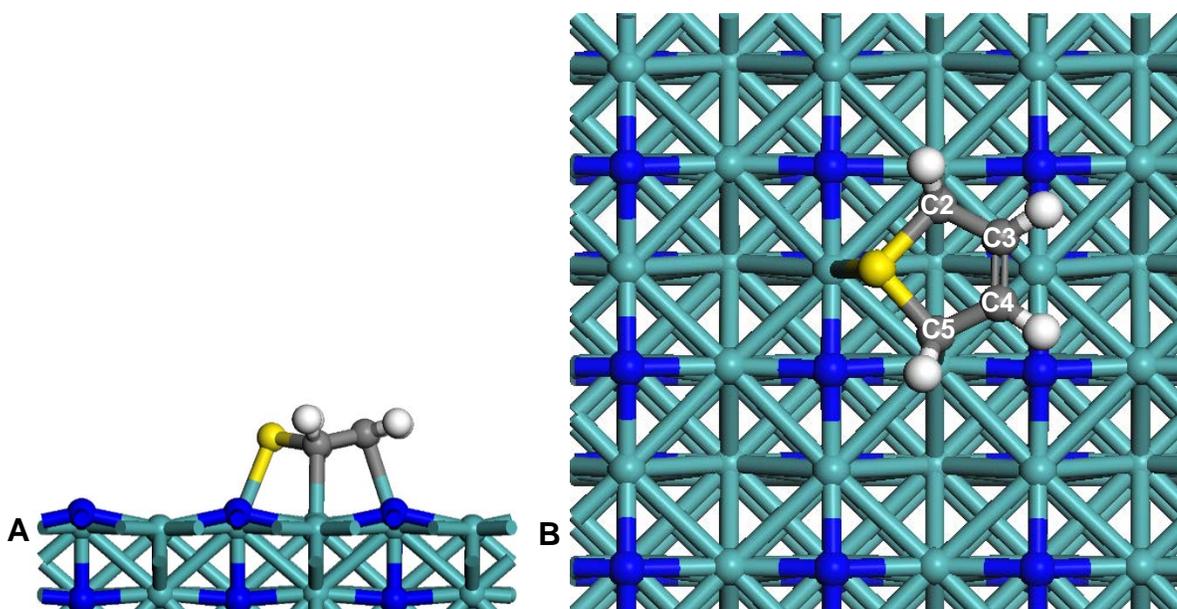


Figura 21. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de superficie prereducida (100) de γ -Mo₂N. La molécula de tiofeno fue absorbida paralela al plano (100) en un modo de enlace η_3 donde el átomo de azufre apunta a un sitio Mo3 (modelo II). Las esferas azul oscuro, verde claro, amarillas, blancas y grises son los átomos de nitrógeno, molibdeno, azufre, hidrógeno y carbono, respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes.

Como se puede observar en la tabla 7 las energías de adsorción fueron exotérmicas y no existe una diferencia significativa entre las dos estructuras (aprox. 0,16 kcal/mol), lo que sugiere que ambas configuraciones están igualmente favorecidas.

Tabla 7. Energías de adsorción y parámetros estructurales para los modelos I y II

| Modelo | Eads (kcal/mol) | d(S-C) Å | d(S-Mo) Å | d(C-Mo) Å |
|--------|-----------------|--------------|-----------|--------------|
| I | -41,14 | 1,837; 1,837 | 2,533 | 2,266; 2,266 |
| II | -41,33 | 1,841; 1,839 | 2,498 | 2,290; 2,295 |

Para la adsorción de tiofeno sobre el modelo de superficie presulfurada, dos modelos fueron construidos (III y IV) los cuales se muestran en la figura 22 y 23, respectivamente. En la tabla 9 se resumen las energías de adsorción calculadas y sus parámetros estructurales.

En el modelo III la molécula de tiofeno fue adsorbida en la vacancia de azufre y paralelo al plano de la un modo de enlace del tipo η^3 . El átomo de azufre apunta a un sitio Mo2 con una distancia de 2,493 Å, y las distancias de enlace C-S fueron 1,815 y 1,815 Å.

Al igual que en el caso de la adsorción de la molécula de tiofeno sobre el modelo de superficie prereducida se observó que la interacción de los átomos C2 y C5 con dos sitios Mo2 resultó en la rehibridización y consecuentemente inclinación hacia afuera del plano del tiofeno en 45° de los enlaces C2-H y C5-H y la distancia entre C3 y C4 se convirtió a 1,375 Å como un doble enlace formal, el cual es más corto que en el tiofeno (1,423 Å). Las distancias de enlace entre C2-Mo3 y C5-Mo3 fueron de 2,285 y 2,288, respectivamente.

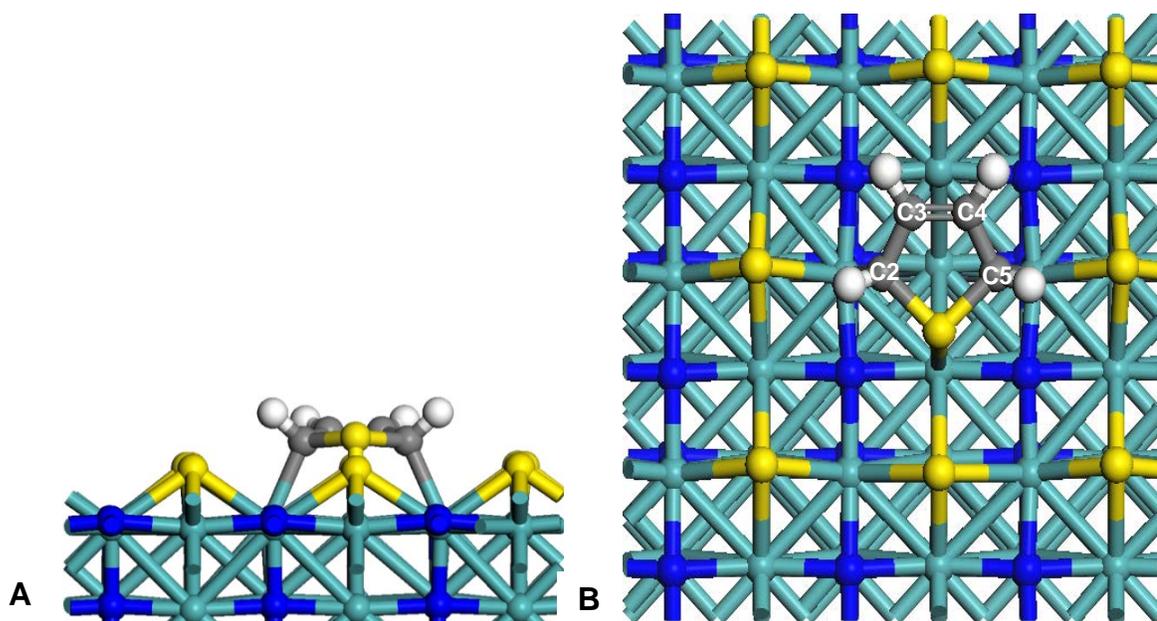


Figura 22. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de la superficie presulfurada con una vacancia de azufre. La molécula de tiofeno fue absorbida paralela al plano en un modo de enlace η^3 donde el átomo de azufre apunta a un sitio Mo2 (modelo III). Las esferas azul oscuro, verde claro, amarillas, blancas y grises son los átomos de nitrógeno, molibdeno, azufre, hidrógeno y carbono, respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes.

El modelo IV también presenta un modo de enlace del tipo η^3 . En esta configuración el átomo de azufre apunta a un sitio Mo3 con una distancia de 2,503 Å. Las distancias de enlace entre C-S son 1,819 y 1,812 Å y C2-Mo2 y C5-Mo son 2,281 y 2,274 Å respectivamente. También se observó la presencia de una inclinación hacia afuera del plano del tiofeno en 45° de los enlaces C2-H y C5-H en y la distancia de enlace entre C3-C4 se convirtió en 1,376 Å como un doble enlace formal al igual que en el modelo III.

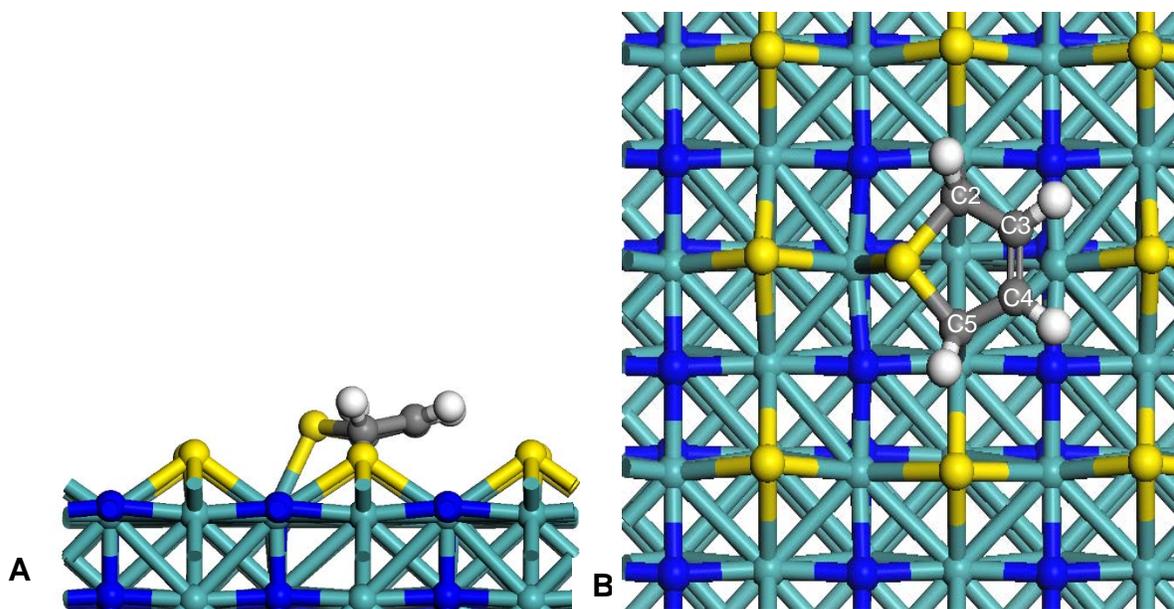


Figura 23. A) Vista lateral. **B)** Vista desde arriba de la adsorción de tiofeno sobre el modelo de la superficie presulfurada con una vacancia de azufre. La molécula de tiofeno fue absorbida paralela al plano en un modo de enlace η^3 donde el átomo de azufre apunta a un sitio Mo3 (modelo IV). Las esferas azul oscuro, verde claro, amarillas, blancas y grises son los átomos de nitrógeno, molibdeno, azufre, hidrógeno y carbono, respectivamente. Los átomos más externos son resaltados utilizando esferas grandes.

Tabla 8. Energías de adsorción y parámetros estructurales para los modelos III y IV

| Modelo | Eads (kcal/mol) | d(S-C) Å | d(S-Mo) Å | d(C-Mo) Å |
|--------|-----------------|--------------|-----------|-----------------|
| III | -5,63 | 1,815; 1,815 | 2,493 | 2,285; 2,288 |
| IV | -8,63 | 1,819; 1,812 | 2,503 | 2,281; 2,274 |

Como se puede observar en la tabla 8 las energías de adsorción fueron exotérmicas, siendo 3 kcal/mol más negativa para el modelo IV por lo que se sugiere que la adsorción sobre un sitio Mo3 está más favorecida con respecto a un sitio Mo2.

Por otra parte, desde los trabajos de Chianelli y colaboradores ^[35], se han planteado diversos estudios donde se expone que existe relación estructura/actividad en HDS. Estos autores basaron su interpretación de los resultados obtenidos de actividad catalítica en función de la fuerza de enlace metal-azufre de los máxicos de los sulfuros de metales de transición, determinando el calor de formación del sulfuro. Utilizaron el principio de Sabatier para describir como la fuerza del enlace metal-azufre influía en la actividad HDS, el cual establece que un catalizador con un calor de formación muy alto sería desactivado por la fuerte adsorción de azufre sobre su superficie, mientras que, un catalizador con un calor de formación muy bajo no sería lo suficientemente activo para promover la ruptura del enlace C-S del compuesto a hidrodesulfurar por la adsorción débil de azufre. La actividad óptima fue obtenida en un valor intermedio de calor de formación.

Al comparar las energía de adsorción de tiofeno de los cuatro modelos estudiados para las superficies prereducida (modelo I y II) y la superficie presulfurada (modelos III y IV) con la actividad catalítica medida experimentalmente se puede inferir que esta actividad puede estar relacionada con la fuerza del enlace metal-azufre que se refleja en los valores de energías de adsorción. Se observó una fuerte adsorción de la molécula de tiofeno en la superficie prereducida que fue aproximadamente 32 kcal/mol

más exotérmica que la adsorción sobre una vacancia de azufre sobre en el modelo de superficie de la superficie presulfurada.

Con los resultados obtenidos experimentalmente y a través de cálculos teóricos proponemos que la incorporación de átomos de azufre en la superficie del catalizador γ - Mo_2N produce un efecto positivo, incrementando la actividad catalítica de este tipo de catalizadores. La presencia de azufre sobre la superficie conlleva a cambios electrónicos y estructurales que juegan un papel muy importante en la reacción de HDS de tiofeno.

VII. CONCLUSIONES

Después de la discusión de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- La sulfuración es un paso primordial en la activación del catalizador de nitruro de molibdeno $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ para la reacción de HDS de la molécula de tiofeno.
- Se logró sintetizar el precursor oxídico MoO_3 el cual pudo ser confirmado mediante el análisis de difracción de rayos X (DRX).
- Se logró sintetizar el $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ por medio del método de Reacción a Temperatura Programada (TPR), la cual fue confirmada por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX).
- La actividad catalítica del catalizador $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ presulfurado fue superior a la actividad mostrada por el catalizador $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ prereducido. La incorporación de átomos de azufre en la fase activa del catalizador produjo un incremento en la actividad catalítica lo cual se evidencio en un mayor porcentaje de conversión de tiofeno.
- Se determinó mediante el cálculo teórico que la superficie (100) es la más estable termodinámicamente para el catalizador $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.
- Se determinó que el modo de adsorción η^3 de la molécula de tiofeno fue el más favorecido comparado con el modo de adsorción $\eta^1\text{S}$ tanto en el modelo de la superficie prereducida como en la superficie presulfurada.

- La energía de adsorción de la molécula de tiofeno en la superficie prereducida fue mucho más exotérmica en comparación con la energía de adsorción obtenida para la superficie presulfurada del catalizador γ -Mo₂N. La energía de adsorción de la molécula a desulfurar es un factor importante ya que una fuerte adsorción conllevaría a la desactivación del catalizador.
- Con los resultados obtenidos experimentalmente y a través de cálculos teóricos se propone que la presencia de azufre sobre la superficie conlleva a cambios electrónicos que juegan un papel muy importante en la reacción de HDS de tiofeno.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Katzer JR, Ramage MP, Sapre V. Petroleum refining: poised for profound changes. Chem Eng Prog. 2000;96(7):41-51.
2. Pinzón MC, Centeno A, Giraldo SA. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. [homepage on the Internet]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Centro de Investigaciones en Catálisis; c1997. Disponible en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-103.pdf>
3. Blumberg KO, Walsh MP, Pera C. Gasolina y diésel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares. [homepage on the Internet]. California: William and Flora Hewlett Foundation; c2003. Disponible en: http://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo_Azufre_ICCT_2003.pdf
4. Topsøe H, Clausen BS, Massoth FE. Hydrotreating Catalysis. In: Catalysis, Science and Technology, Vol 11. Anderson JR, John RA, Boudart M, editor Springer; 1996.
5. Diaz B, Sawhill SJ, Bale DH, Main R, Phillips DC, Korlann S, et al. Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts. Catal Today. 2003;86:191-209.
6. Korlann S, Diaz B, Bussell ME. Synthesis of Bulk and Alumina-Supported Bimetallic Carbide and Nitride Catalysts. Chem Mater. 2002;14(10):4049-4058.
7. Aegerter PA, Quigley WW, Simpson GJ, Ziegler DD, Logan JW, McCrea KR, et al. Thiophene Hydrodesulfurization over Alumina-Supported Molybdenum Carbide and

Nitride Catalysts: Adsorption Sites, Catalytic Activities, and Nature of the Active Surface. *J Catal.* 1996;164:109-121.

8. Raybaud P. Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling. *Appl Catal* 2007;322:76-91.

9. Ramos B. Estudio de las propiedades de tiorresistencia de catalizadores de hidrogenación profunda de aromáticos [tesis]. Cumaná: Universidad de Oriente. Departamento de Química; 1998.

10. Vivenes AA. Síntesis, caracterización y ensayo catalítico de carburos y nitruros de metales de transición soportados en sólidos mesoporosos para la hidrodesulfuración de tiofeno [tesis doctoral]. Caracas: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Estudios Avanzados; 2011.

11. Briceño A. Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales Híbridos Basados en Óxidos de Molibdeno y Tungsteno: Una Alternativa Para la Preparación de Precursores Catalíticos Para la Reacción de Hidrodesulfuración [tesis doctoral]. Caracas: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas; 2003.

12. Owens P, Amberg C. Characterization and HDS activity of cobalt molybdenum nitrides, *Advances in Chemistry Series*.1961;33:181.

13. Matos OL. Estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de Mo, Ni y Fe en reacciones de hidrodesulfuración de moléculas tipo dibenzotiofeno presentes en Diesel [tesis]. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2009.

14. Rabarihoela-Rokotovao V, Brunet S, Perot G, Diehl, F. Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal.* 2006;306:34-44.
15. Landau MV. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catal Today.* 20 1997;36(4):393-429.
16. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today.* 2003;86:211-263.
17. Ito E, van Veen R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catal Today.* 15 Sept 2006;116(4):446-460.
18. Kwart H, Schuit GCA, Gates BC. Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: The reaction mechanism. *J Catal.*1980;61(1):128-134.
19. Angelici RJ. Heterogeneous catalysis of the hydrodesulfurization of thiophenes in petroleum: an organometallic perspective of the mechanism. *Acc Chem Res.*1988;21(11):387-394.
20. Shriver D, Atkins P. *Inorganic Chemistry.* 3a ed. New York: Oxford University Press; 1999.
21. Blanco J, Linarte R. *Catálisis.* 3a ed. Mexico: Trillas; 1976.
22. Levine IN. *Fisicoquímica.* 2 vols. 5a ed. Madrid: Mc Graw-Hill/Interamericana de España; 2004.

23. Corma A, Kumar D. Possibilities of mesoporous materials in catalysis. *Stud Surf Sci Catal.* 1998;117:201-222.
24. Ramírez P. Estudio de catalizadores NiMo modificados con fósforo soportados sobre silicatos y aluminosilicatos del tipo MMS activos en reacciones de hidrodesulfuración [tesis]. Caracas: Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias; 2009.
25. Suarez GD. Síntesis y caracterización de carburos y nitruros de vanadio-molibdeno obtenidos mediante reacción a temperatura programada a partir de polioxometalatos, soportados en alúmina y sílica [tesis]. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad Ingeniería; 2009.
26. De Mendonca DFK. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en hidrodesulfuración, de nitruros de cobalto y vanadio soportados, por el método de reacción a temperatura programada [tesis]. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad Ingeniería; 2012.
27. Izquierdo JF, Cunill F, Tejero J, Iborra M, Fité C. Cinética de las Reacciones Químicas. Barcelona: Edicions Universitat Barcelona; 2004.
28. Ya G, Dreving V. Curso de Química Física. Tomo II. 3a ed. Moscú: Mir; 1980.
29. Barbosa L. Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de los molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodesulfuración de tiofeno [tesis de maestría]. Caracas: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química; 1993.
30. Ruete F. Modelaje de Agregados Metálicos, Curso Metropolitano de Catálisis Metálica. Caracas: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas; 1997.

31. Chen J. Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surface: Preparation, Characterization and Reactivities. *Chem Rev.* 1996;96:1477-1498.
32. Kapoor R, Oyama S. Synthesis of Vanadium Carbide Temperature Programmed Reaction. *J Solid. State Chem.* 1995;120:320-326.
33. Oyama S, Kapoor R, Fruhberger B, de Vries B, Chen J. Characterization of early transition-metal carbides and nitrides by NEXAFS. *Catal. Letters.* 1995;34:179-189.
34. Chianelli R, Berhault G, Raybaud P, Kasztelan S, Hafner J, Toulhoalt H. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *App Catal A:* 2002;227:83-96.
35. Percorato T, Chianelli R. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *J Catal.* 1981;67(2):430-445.
36. Oyama S. Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides. *Catal Today.* 1992;15:179-200.
37. Cotton F, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry.* 4a ed. New York: John Wiley & Sons; 1980.
38. Volpe L, Boudart M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: I. Nitrides. *J Solid State Chem.* 1985;59:332-347.
39. Lee J, Volpe L, Ribeiro M, Boudart M. Molybdenum Carbide Catalysts: II. Topotactic Synthesis of Unsupported Powders. *J Catal.* 1988;112:44-53.

40. Jenkins R, Snyder R. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. vol 138. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1996.
41. Atkins PW, Jones L. Principios de química: los caminos del descubrimiento. 3a ed. Buenos Aires: Medica Panamericana; 2006.
42. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Análisis Instrumental. 5a ed. Madrid: McGraw-Hill; 2001.
43. Solana F. Estudio de la Estructura y Reactividad de Superficies y Nano partículas de Carburos de Metales de Transición [Tesis Doctoral] Departamento de Química, Universidad de Barcelona, España (2008).
44. Quian GX, Martin RM, Chadi DJ. First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces. Phys Rev B. 1988;38(11):7649-7663.
45. Reif D. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. New York: McGraw-Hill; 1965.
46. Reuter K, Scheffler M. Reuter K, Scheffler M. Composition, structure, and stability of RuO₂ (110) as a function of oxygen pressure. Phys Rev B. 2001;65(3):1-12.
47. Hohenberg P, Khon W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. 1964;136(3B):B864-B871.

48. Khon W, Sham LS. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys* 1965;140(4A):A1133-A1138.
49. Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys*.1988;38(6):3098-3100.
50. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys*1988;37(2):785-789.
51. Volpe L, Oyama ST, Boudart. Synthesis, surface, and catalytic activity of high surface area molybdenum nitride powders. *Preparation of Catalysts III*. Department of Chemical Engineering, Stanford University, USA.1983
52. McKay D. *Catalysis over Molybdenum Containing Nitride Materials [dissertation]*. Glasgow, Escocia: University of Glasgow; 2007.
53. Chouzier S, Vrinat M, Cseri T, Roy-Auberger M, Afanasiev P. HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes. *Appl Catal A Gen*. 2011;400:82-90.
54. Ren J, Huo C-F, Wen X-D, Cao Z, Wang J, Li Y-W, et al. Thiophene Adsorption and Activation on MoP(001), γ -Mo₂N(100), and Ni₂P(001): Density Functional Theory Studies. *J Phys Chem B*. 2006;110(45):22563-22569.
55. Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys*. 1994;49:14251-14269.

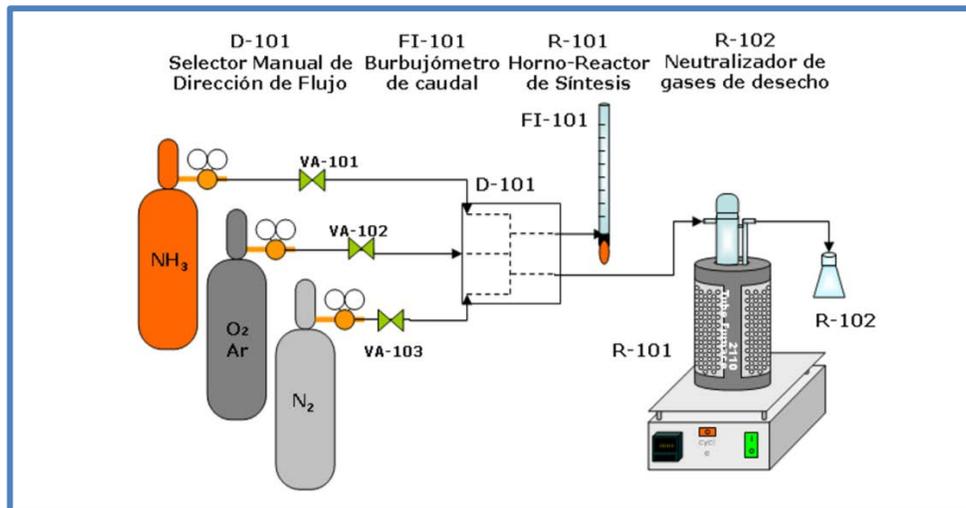
56. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett.* 1996;77(18):3865-3868.
57. Ramanatham S, Oyama ST. New Catalysts for hydroprocessing: transition metal carbides and nitrides. *J. Phys. Chem.* 1995. 99 16365-16372.
58. Dai Q, Robinson GN, Freedman A. Reactions of halomethanes with γ -alumina surfaces. 1. An infrared spectroscopic study, *J Phys. Chem.* 1997. B101.4940-4946.
59. Xiao TC, York AP, Al Megren H, Williams VC, Wang HT, Green ML. Preparation and Characterization of bimetallic cobalt and molybdenum carbides, *J Catal.* 2001. 202.100-109.

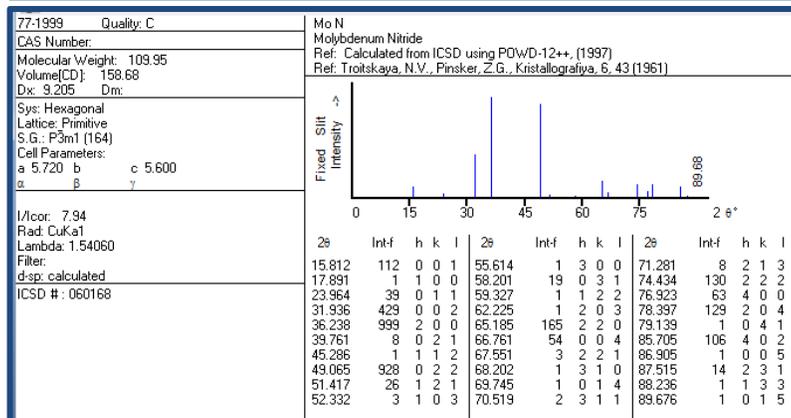
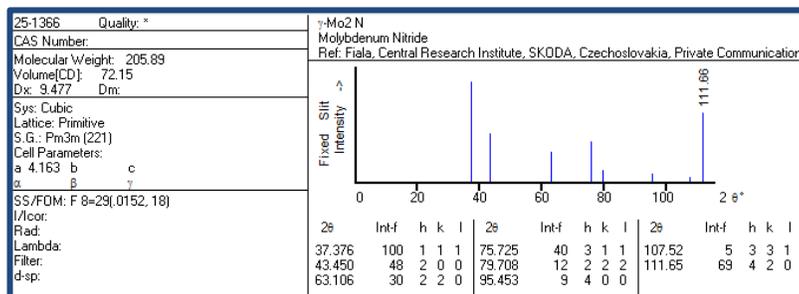
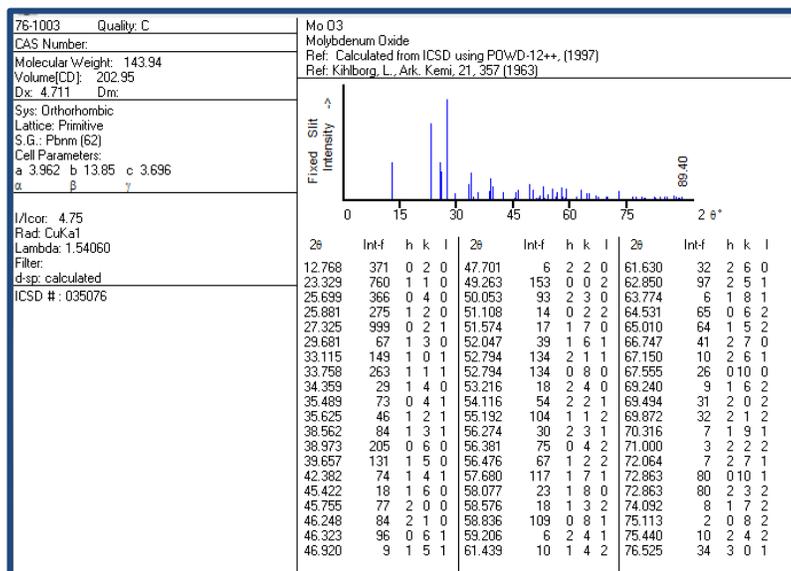
IX. ANEXOS

1) Cálculo del % teórico de nitrógeno en el catalizador fresco de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

$$g N = 2,80g Mo_2N \times \frac{1 \text{ mol } Mo_2N}{205,885 \text{ g } Mo_2N} \times \frac{1 \text{ mol } N}{1 \text{ mol } Mo_2N} \times \frac{14,00 \text{ g } N}{1 \text{ mol } N} = 0,190$$

$$\% N = \frac{0,190}{2,800} \times 100 = 6,79$$

2) Montaje experimental para la Nitruración del precursor oxídico MoO_3 

3) Difractogramas de MoO₃, Mo₂N y MoN

4) Calculo de la conversión de tiofeno

Se tiene que la proporción de área de tiofeno no convertido viene dado por:

$$\%Área_{TIOFENO\ NO\ CONVERTIDO} = \left(\frac{\%Área_{TIOFENO\ INICIAL} \times \%Área_{TIOFENO}}{100} \right)$$

Sustituyendo el valor de la proporción de tiofeno no convertido en la siguiente ecuación se tienen los moles tiofeno no convertidos vienen dados por:

$$n_{tiofeno\ no\ convertido} = (0,0000014484mol^{-1} \times \%Área_{TIOFENO\ NO\ CONVERTIDO}) + 0,0000023709mol$$

Finalmente, si se conocen los moles iniciales de tiofeno y los moles de tiofeno no convertidos, se puede determinar la proporción de conversión mediante:

$$\%Conversión_{TIOFENO} = \left(\frac{n_{iniciales\ tiofeno} - n_{tiofeno\ no\ convertido}}{n_{iniciales\ tiofeno}} \right) \times 100$$