

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



**“ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO
DE SULFURACIÓN EN EL CATALIZADOR DE NITRURO DE NiMo SOBRE LA
REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO”**

**Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la T.S.U. Karla G.
Martínez Figueredo, para optar por el
título de Licenciada en Química, opción
Tecnología.**

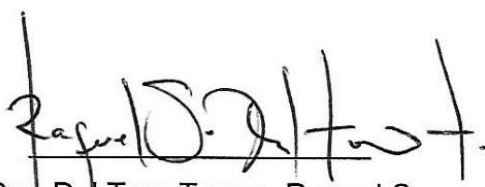
Yo Doctora Raquel S. del Toro Torres, Investigadora del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y el Doctor Paulino J. Betancourt Figueroa, Investigador del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

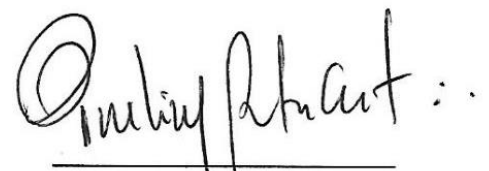
“ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO DE SULFURACIÓN EN EL CATALIZADOR DE NITRURO DE NiMo SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO”

Que presenta la T.S.U. Karla Geraldine Martínez Figueredo, para aspirar al título de Licenciada en Química, se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies y en el Laboratorio de Fisicoquímica Teórica de Materiales del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, bajo nuestra dirección, durante el año 2014 - 2015, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 20 de Marzo de 2015



Dra. Del Toro Torres, Raquel S.
(Tutor Externo)



Dr. Betancourt Figueroa, Paulino J.
(Tutor Interno)

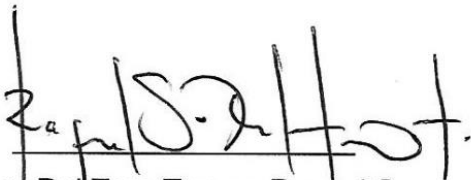
RESUMEN

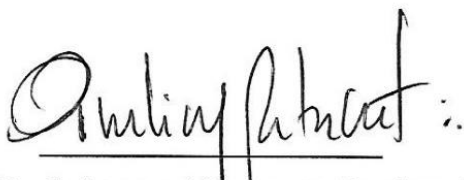
Con el fin de estudiar el efecto del pre-tratamiento de reducción con H_2 y del pre-tratamiento de sulfuración con una mezcla de CS_2/H_2 sobre el catalizador de Ni_2Mo_3N en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno a nivel teórico y experimental, se sintetizó el nitruro de NiMo másico utilizando el método convencional de reacción a temperatura programada (TPRx) del óxido precursor propuesto por Boudart. El catalizador obtenido fue caracterizado con las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR) y análisis elemental. Se evaluó la conversión de tiofeno y se comprobó que la sulfuración es un paso primordial para la activación del nitruro de NiMo, ya que la conversión de tiofeno fue de 20,9%, valor que representó el doble de la conversión mostrada por el catalizador sometido a un pre-tratamiento de reducción con H_2 , el cual fue de 10,4%. Con los resultados obtenidos experimentalmente se realizó un modelaje computacional basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el fin de proponer una explicación a escala atómica de los procesos que ocurren en la superficie del catalizador Ni_2Mo_3N . Por medio de una aproximación termodinámica se determinó que la superficie más estable fue la proveniente del corte en el plano (110), en la cual se realizó la adsorción de tiofeno en un modelo de superficie reducida y presulfurada. En el caso del modelo de la superficie reducida se consideró la adsorción de la molécula de tiofeno paralela y perpendicular a la superficie en dos sitios de adsorción diferentes, Ni^* y tri-coordinado, mientras que en la superficie presulfurada se seleccionó el sitio tri-coordinado para la adsorción de la molécula de tiofeno, siendo este sitio el más favorecido para la adsorción. Mediante 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 y se corroboró que efectivamente ambos metales (Ni y Mo) forman parte del sitio activo.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

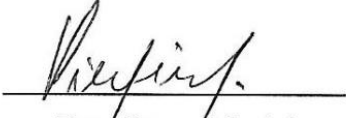
**“ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL EFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO
DE SULFURACIÓN EN EL CATALIZADOR DE NITRURO DE NiMo SOBRE LA
REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO”**

Presentado por la T.S.U. Karla Geraldine Martínez Figueredo, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.


Dra. Del Toro Torres, Raquel S.
(Director)


Dr. Betancourt Figuera, Paulino J.
(Director)


Dra. Pinto, Susana
(Jurado)


Dra. Sazo, Virginia
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS.

A Joselyn y Alfredo por haber aceptado el trabajo más difícil y hacerlo bien, el de ser padres; gracias por todos sus sacrificios, regalarme una linda familia y sobre todo por haberme dado la vida.

A mis hermanos, Waleska Carolina y Alfredo Alejandro por formar parte de mi vida, estar en todo momento y porque con ustedes aprendí el significado de la palabra amor.

A la Dra. Raquel del Toro por ser mi tutora, haber aceptado este reto, toda su organización y enseñarme que en nosotros mismos, muchas veces, está el cambiar las cosas para que vivamos en un mejor país.

A la Dra. Alba Vidal por ser más que mi tutora en la parte computacional, escucharme, apoyarme, encontrar soluciones, toda su dedicación y por todas sus enseñanzas tanto a nivel científico como de la vida, aplausos.

Al Dr. David Coll por brindarme su ayuda desde la primera vez que lo conocí, nunca imponer nada, más bien darme la oportunidad muchas veces de poder elegir, por todas sus sugerencias y estar siempre pendiente.

Al Dr. Paulino Betancourt por haber aceptado ser mi tutor interno, sus asesorías, disposición y apoyo.

A la Lic. María Tosta por toda su ayuda brindada en la realización de la parte experimental y estar en todo momento dispuesta a enseñar.

A la Lic. Verónica González por todo su apoyo y disposición en la realización de la parte experimental.

Al Lic. Luis Carlos Izaguirre por estar a mi lado durante estos dos últimos años de mi carrera, por estar para motivarme, enseñarme, entenderme y hacerme reír, gracias jefe.

A la Lic. Dubraska Vega por siempre estar pendiente de mí, ser incondicional, ayudarme y ser un ejemplo de esfuerzo y dedicación.

A la Lic. Liz Cubillan, el Lic. José Manuel Azócar y la T.S.U. Eleinne Severino por su apoyo en la realización del análisis de infrarrojo, análisis de DRX y análisis elemental, respectivamente.

A la M.Sc. Milagros Velázquez por ser el puente de enlace con el que se inició este camino en el IVIC.

A los compañeros del Laboratorio de Fisicoquímica Teórica de Materiales, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies y Laboratorio de Química-Física y Catálisis Computacional, del Centro de Química del IVIC por toda la ayuda brindada.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas por todo el apoyo brindado para culminar el trabajo especial de grado satisfactoriamente y ser una fuente constante de talento científico.

A la Universidad Central de Venezuela, la casa que vence la sombra por formarme como profesional e impartir entre sus aulas, pasillos y alrededores más que conocimientos.

A todos los que directa o indirectamente me han apoyado para llegar a esta etapa, a toda mi familia, profesores, a los amigos que están y a los que se han tenido que ir, es imposible nombrarlos a todos, pero se los agradezco sinceramente.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.	1
II. MARCO TEÓRICO.	4
2.1 PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO.	4
2.1.1 Hidrodesulfuración catalítica, HDS.	5
2.1.1.1 Reactividad de los compuestos organosulfurados.	5
2.1.1.2 Mecanismo de reacción para la HDS de compuestos tiofénicos.	7
2.1.1.3 Modos de adsorción del tiofeno sobre la superficie del catalizador.	8
2.1.1.4 Catalizadores.	8
2.1.1.5 Catalizadores para hidrodesulfuración.	10
2.1.1.6 Activación del catalizador.	12
2.2 NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADORES.	13
2.2.1 Propiedades estructurales de nitruros.	13
2.2.2 Propiedades electrónicas de los nitruros.	14
2.2.3 Preparación de nitruros.	15
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	16
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX).	16
2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).	17
2.3.3 Análisis Elemental.	17
2.4 ASPECTOS COMPUTACIONALES.	18
2.4.1 Sólidos cristalinos.	18
2.4.2 Aproximación termodinámica.	19
2.4.2.1 Energía superficial para una superficie $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z$.	22
2.4.2.2 Cambio en la energía libre de Gibbs por la adsorción de azufre.	25
2.4.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT).	26
2.4.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn (HK).	26
2.4.3.2 Teorema variacional de Hohenberg y Kohn.	29
2.4.3.3 Funcional de la energía de correlación de intercambio.	33
III. ANTECEDENTES.	37
IV. OBJETIVOS.	41

4.1 OBJETIVO GENERAL.	41
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	41
V. METODOLOGÍA.	42
5.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	42
5.1.1 Síntesis del nitruro de molibdeno promovido con níquel ($\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$).	42
5.1.2 Técnicas de caracterización de los catalizadores.	43
5.1.2.1 Difracción de rayos X (DRX).	43
5.1.2.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).	43
5.1.2.3 Análisis Elemental.	44
5.1.3 Evaluación de hidrodesulfuración de tiofeno.	44
5.1.3.1 Efecto de activación.	44
5.1.3.2 Conversión de hidrodesulfuración de tiofeno.	45
5.2 METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.	46
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	48
6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	48
6.1.1 Difracción de rayos X (DRX).	48
6.1.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).	52
6.1.3 Análisis elemental.	53
6.2 EVALUACIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO.	54
6.3 MODELOS COMPUTACIONALES DE LAS SUPERFICIES DE LA FASE $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.	58
6.4 ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE LAS SUPERFICIES DE LA FASE $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.	61
6.5 ADSORCIÓN DE TIOFENO SOBRE LA SUPERFICIE (110_3NiN) REDUCIDA.	63
6.6 ADSORCIÓN DE TIOFENO SOBRE LA SUPERFICIE (110_3NiN) PRESULFURADA.	68
VII. CONCLUSIONES.	74
VIII. BIBLIOGRAFÍA.	75
IX. ANEXOS.	84

9.1 CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE NITRÓGENO TEÓRICO EN EL CATALIZADOR DE $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.	84
9.2 CÁLCULO MODELO DE LA CONVERSIÓN DE TIOFENO.	84

ÍNDICE DE TABLAS

1. Algunos compuestos de azufre presentes en el petróleo.	6
2. Análisis elemental del catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.	53
3. Análisis elemental del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ sometido a la etapa de activación de presulfuración antes y después de la reacción de HDS de tiofeno.	57
4. Análisis elemental del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ sometido a la etapa de activación de reducción antes y después de la reacción de HDS de tiofeno.	58
5. Energías de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el sitio Ni^* , modelos I y II. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.	65
6. Energía de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el sitio tri-coordinado, modelo III y IV. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.	67
7. Energías relativas de las superficies 110_3NiN_5S1, 110_3NiN_5S2 y 110_3NiN_5S3 con respecto al modelo de superficie con la menor energía (110_3NiN_5S3).	70
8. Energías de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el sitio tri-coordinado, modelos V y VI. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Mecanismos de reacción propuestos para reacción de HDS de tiofeno.	7
2. Modos de adsorción del tiofeno en complejos metálicos.	8
3. Modelo de sinergia por contacto o de spill-over de hidrógeno.	11
4. Modelo de la fase Co-Mo-S.	12
5. Estructura cristalina de nitruros de metales de transición.	13
6. Estructuras cristalinas más comunes.	19
7. Representación esquemática de las regiones en contacto en el equilibrio químico.	20
8. Representación esquemática del proceso de nitruración.	43
9. Representación esquemática del proceso de evaluación de la conversión de HDS de tiofeno del nitruro de NiMo.	45
10. Difractograma de rayos X del precursor oxídico NiMoO ₄ .	48
11. Difractograma de rayos X del nitruro de NiMo reportado por A- Bem et al., B y C- Subramanya et al. D- Alconchel et al. E- Bussell et al. F- Hargreaves et al. G- nitruro de NiMo sintetizado.	51
12. Espectros IR del precursor oxídico NiMoO ₄ (---) y del catalizador de Ni ₂ Mo ₃ N (—).	52
13. Conversión de la reacción de HDS de tiofeno del catalizador Ni ₂ Mo ₃ N sometido a la etapa de activación de presulfuración y reducción en función del tiempo y en estado estacionario.	55

14. Vista desde arriba de diferentes terminaciones para la superficie (111) del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$
A- 111_4Ni3MoN_A **B-** 111_4Ni3MoN_B **C-** 111_5Ni3MoN después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 59

15. Vista desde arriba de diferentes terminaciones para la superficie (110) del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$
A- 110_3NiN **B-** 110_2Ni2MoN **C-** 110_Ni2MoN después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 60

16. Vista desde arriba de diferentes terminaciones para la superficie (100) del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$
A- 100_2Ni2MoN **B-** 100_2Ni3MoN **C-** 100_Ni2MoN después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 61

17. Variación de la energía superficial, γ , en función de la variación del potencial químico de nitrógeno para el $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. 62

18. Vista desde arriba del modelo de la superficie del catalizador reducido para el $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. Sobre esta superficie se presentan dos sitios de adsorción etiquetados como Ni^* y tri-coordinado. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 63

19. A- Vista lateral **B-** Vista desde arriba de la adsorción paralela de tiofeno sobre el sitio Ni^* del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo I). **C-** Vista lateral **D-** Vista desde arriba de la adsorción perpendicular de tiofeno sobre el sitio Ni^* del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo II) después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 64

20. A- Vista lateral **B-** Vista desde arriba de la adsorción paralela de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

(modelo III). **C-** Vista lateral **D-** Vista desde arriba de la adsorción perpendicular de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo IV) después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 66

21. Vista desde arriba de la superficie 110_3NiN con diferentes recubrimientos de azufre. **A-** 110_3NiN_6S **B-** 110_3NiN_5S1 **C-** 110_3NiN_5S2 **D-** 110_3NiN_5S3. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro y amarillas son los átomos de Ni, Mo, N y S respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 69

22. A- Vista lateral **B-** Vista desde arriba de la adsorción paralela de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie presulfurada 110_3NiN_5S3 del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo V). **C-** Vista lateral **D-** Vista desde arriba de la adsorción perpendicular de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie presulfurada 110_3NiN_5S3 del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo VI) después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias. 71

I. INTRODUCCIÓN.

Hoy en día, el petróleo es la principal fuente de energía no renovable, del cual se generan derivados de gran interés comercial como lo son la gasolina, diésel, keroseno, lubricantes y productos petroquímicos. No obstante, todo este proceso implica efectos negativos en el ambiente y la salud por las emisiones de óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales originan la lluvia ácida y corrosión [1,2]. Durante los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos para cumplir con las regulaciones ambientales implementadas por entes como la directiva del Parlamento Europeo y la Agencia de Protección Ambiental (EPA), que han limitado el contenido de azufre presente en la gasolina y el diésel a 10 ppm [3]. En este sentido, la hidrodesulfuración (HDS) es un proceso muy importante ya que permite disminuir el contenido de azufre de los combustibles en presencia de hidrógeno y un catalizador. En la actualidad las investigaciones en HDS están dirigidas a mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores, los cuales se basan en sulfuro de Molibdeno (MoS_2) promovidos con níquel y/o cobalto soportados en γ -alúmina [4].

Por otra parte, la búsqueda de mejores catalizadores para HDS es un tema de gran interés en la industria y en las instituciones académicas debido a que los catalizadores convencionales no son lo suficientemente activos y/o selectivos para enfrentar las exigencias impuestas en cuanto al contenido de azufre en los combustibles. Recientemente, los nitruros de metales de transición han demostrado un enorme potencial como catalizadores muy activos para este tipo de procesos [5]. En el presente, el interés en este tipo de materiales se ha centrado en sus propiedades catalíticas que son similares a los metales del grupo del platino, por lo que su uso se ha expandido a una gama de reacciones, registrándose así una serie de importantes avances en los últimos tiempos [6]. En esta búsqueda, el nitruro de níquel molibdeno ($\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$) ha atraído la atención como potencial catalizador.

En el pasado, el comportamiento catalítico de gran parte de los materiales a base de nitruro era desconocido debido a que la mayoría de los estudios estaban enfocados en los diversos procedimientos de preparación, en lugar de su desarrollo como catalizadores, pero en los últimos años la actividad catalítica de los nitruros ternarios ha comenzado a ser estudiada [6]. Bussell y colaboradores [5,7,8] estudiaron la reacción de HDS de tiofeno sobre catalizadores de β -Mo₂C, γ -Mo₂N y Ni₂Mo₃N soportados en γ -Al₂O₃ y reportaron la presencia de una fase tipo sulfuro de molibdeno sobre estos catalizadores formada durante el proceso de activación con una mezcla de H₂S/H₂. Este grupo de investigación plantea que la fase activa puede ser vista como una capa delgada de sulfuro de molibdeno soportada sobre β -Mo₂C, γ -Mo₂N y Ni₂Mo₃N.

Por otra parte, a nivel atómico no está muy claro como la reacción de HDS se lleva a cabo sobre el catalizador de Ni₂Mo₃N. Muy poco se conoce de las propiedades químicas de las superficies del Ni₂Mo₃N 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, la estructura a escala atómica de la fase activa, mecanismo de la reacción de HDS sobre los sitios activos y los efectos del soporte [9].

Por lo tanto, es evidente que en los últimos 30 años, instituciones de investigación en catálisis en todo el mundo realizan grandes esfuerzos, tanto a nivel experimental como teórico para desarrollar y producir nuevos catalizadores para la disminución de los niveles de azufre en los crudos pesados, lo cual es de gran interés en nuestro país, debido a que se considera que la Faja Petrolífera del Orinoco es la fuente de reservas de petróleo pesado y extrapesado más grande que existe en el

mundo, con una extensión de 55.314 km^2 [10-12]. Por tales razones, el presente trabajo tiene como objetivo el estudio teórico y experimental del efecto del pre-tratamiento de sulfuración en el catalizador no soportado de nitruro de NiMo sobre la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno. En función de esto, se evaluó la conversión de tiofeno del nitruro de NiMo másico bajo una activación previa de presulfuración y reducción, y se simularon dichas activaciones mediante el modelaje computacional con la finalidad de encontrar una correlación entre la energía de adsorción de tiofeno sobre la superficie y la conversión de tiofeno determinada experimentalmente.

II. MARCO TEÓRICO.

2.1 PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO.

El petróleo es una mezcla compleja de muchos hidrocarburos constituido esencialmente de carbón (76 a 87%) e hidrógeno (13 a 24%) y de diferentes tipos de impurezas tales como asfáltenos, sales y heterocompuestos con presencia de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales, cuyas concentraciones dependen de la clase de petróleo. Además, se caracteriza por presentar los tres estados físicos de la materia (sólido, líquido y gaseoso) ^[13].

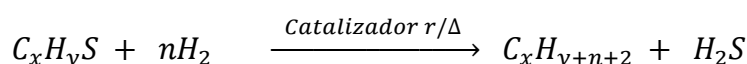
El proceso de refinación del petróleo es de gran importancia, debido a que los productos refinados generan ingresos significativamente mayores, en comparación con los ingresos obtenidos por la venta de crudo. No obstante, este proceso de refinación del crudo origina un incremento en la cantidad de óxidos contaminantes (SO_x y NO_x) responsables de la lluvia ácida y corrosión. Existiendo en la actualidad un impacto ambiental a nivel mundial aun mayor, debido a que los productos del petróleo están siendo consumidos en grandes cantidades, como consecuencia de la alta demanda de energía ^[14,15].

Por lo tanto, para disminuir los contaminantes generados por la combustión de compuestos orgánicos con heteroátomos, es indispensable someter el petróleo al proceso de hidrotratamiento (HDT) ^[14]. El hidrotratamiento o hidroprocesamiento se refiere a las procesos de hidrogenación catalítica, en los cuales se saturan hidrocarburos insaturados y se remueven S, N, O y metales de las distintas fracciones de destilación del petróleo. Hoy en día, el hidrotratamiento puede ser utilizado tanto para la conversión de las fracciones pesadas como para el mejoramiento de la calidad de los productos finales. Adicionalmente, este proceso juega un papel esencial en el pretratamiento de las corrientes destinadas a otros procesos de refinación tales como reformado catalítico, craqueo catalítico e hidrocrqueo ^[4].

Entre el conjunto de reacciones complejas que engloban el proceso de HDT se encuentran: la hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM), hidrogenación (HID), hidrocrackeo (HCQ), hidrodesaromatización (HDA) y la hidrodeshulfuración (HDS); considerándose a esta última como una de las reacciones químicas industriales de mayor importancia a nivel mundial [14,16].

2.1.1 Hidrodeshulfuración catalítica, HDS.

La hidrodeshulfuración es un proceso catalítico mediante el cual los compuestos orgánicos sulfurados presentes en el petróleo (tiofeno y sus derivados) son transformados en hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno en presencia de hidrógeno y un catalizador, de acuerdo con la siguiente reacción [17-19]:



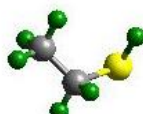
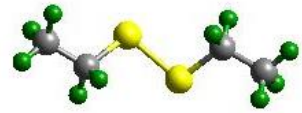
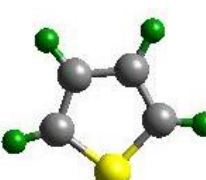
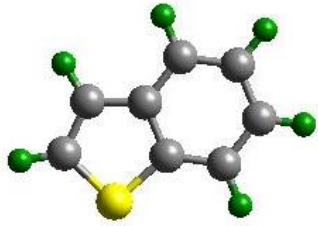
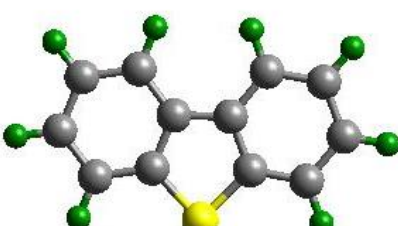
Estas reacciones se caracterizan por ser exotérmicas con calores de reacción del orden de 41,9-83,7 kJ/mol de hidrógeno consumido y se llevan a cabo a altas temperaturas (300-450 °C) y elevadas presiones de H₂ (100-200 atm), es decir, el hidrógeno se encuentra presente en cantidades mayores a las requeridas estequiométricamente para que se efectúe la eliminación del azufre y posterior hidrogenación total de los hidrocarburos formados, por consiguiente, las condiciones del medio son altamente reductoras [18,20].

2.1.1.1 Reactividad de los compuestos organosulfurados.

La reactividad de los compuestos organosulfurados está relacionada con el tamaño de la molécula, como se muestra en la Tabla 1 [18] donde se observa que al aumentar el tamaño disminuye su reactividad. 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 para dar origen a los productos sin azufre. Además, en este tipo de moléculas los efectos estéricos resultan prácticamente despreciables y esto también contribuye a la desulfuración ^[21].

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

TIPOS DE COMPUESTOS	ESTRUCTURAS	REACTIVIDAD
Tioles (mercaptanos)		Reactividad en HDS Mayor Menor
Disulfuros		
Sulfuros		
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		
		 H  S  C

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, como ejemplo tenemos a la molécula de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) que resulta uno de los compuestos más difíciles de desulfurar debido a que tiene sustituyentes metilos cerca del átomo de azufre. En contraste, la reactividad en moléculas con grupos alquilo distantes del átomo de azufre se incrementa ligeramente debido a un aumento de la densidad electrónica sobre el átomo azufre por efecto inductivo lo que debilita el enlace C-S ^[22-25]. Esta variedad en el comportamiento de los distintos compuestos organosulfurados ha motivado numerosos estudios sobre la reactividad hacia la reacción de HDS de los compuestos cíclicos como el tiofeno, siendo este uno de los compuestos comúnmente empleados como molécula modelo ^[18,26].

2.1.1.2 Mecanismo de reacción para la HDS de compuestos tiofénicos.

La reacción de HDS de compuestos tiofénicos se lleva a cabo mediante dos mecanismos de reacción, los cuales varían según las condiciones de reacción, en un paso el átomo de azufre es directamente removido de la molécula mediante hidrogenólisis para dar lugar al 1,3-butadieno y eliminación de H₂S, paso previo de la hidrogenación para la formación de *n*-butano, como se muestra en la Figura 1. Paralelamente, se propone otro mecanismo, en el cual el anillo aromático es hidrogenado con una subsecuente eliminación de azufre ^[26].

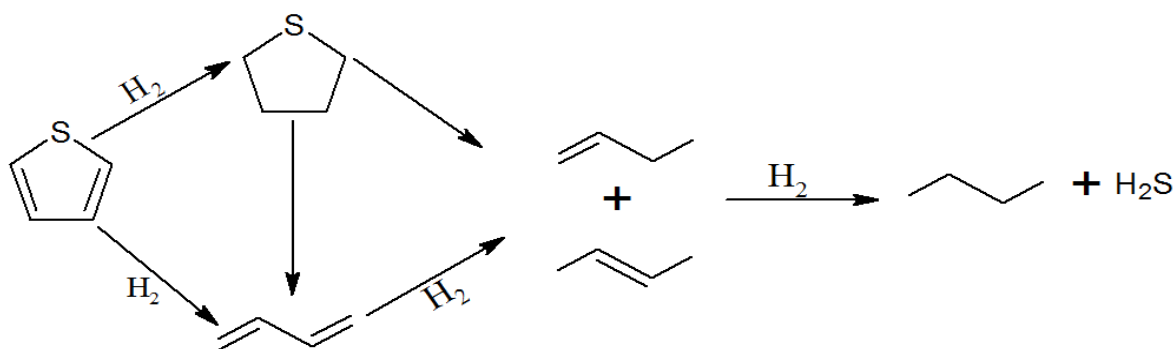


Figura 1. Mecanismos de reacción propuestos para reacción de HDS de tiofeno ^[26].

2.1.1.3 Modos de adsorción del tiofeno sobre la superficie del catalizador.

La distribución de los productos de la reacción de HDS se ha relacionado con los modos de adsorción del tiofeno en la superficie del catalizador ^[27]. En los complejos de los metales de transición, se conoce que el tiofeno puede coordinarse de varias formas, a través del átomo de azufre y/o los enlaces carbono-carbono. Los modos de coordinación más comunes del tiofeno en complejos organometálicos se presentan en la Figura 2 ^[28].

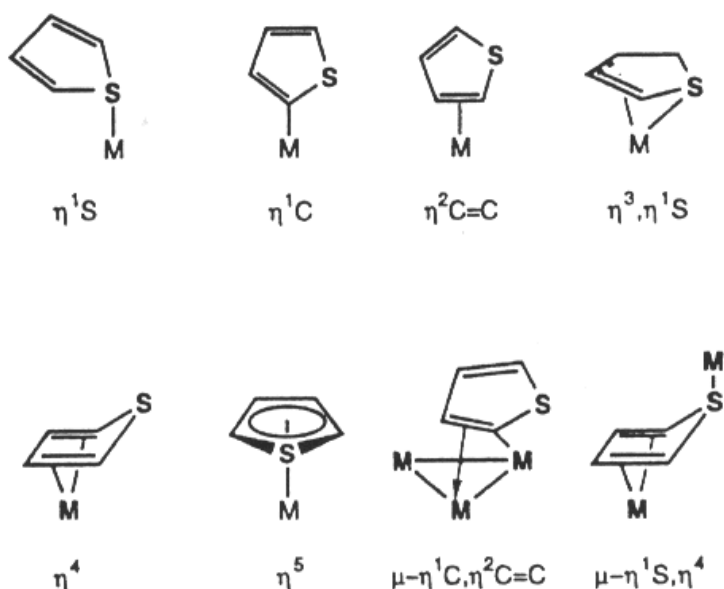


Figura 2. Modos de adsorción del tiofeno en complejos metálicos ^[28].

2.1.1.4 Catalizadores.

Un catalizador, es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción y puede ser recuperado, sin cambio químico, al final de la reacción. La velocidad de la 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. Además, aunque el catalizador participe en el mecanismo, debe regenerarse ^[29]. Los catalizadores son evaluados de acuerdo a las siguientes propiedades catalíticas:

- **La actividad:** Se define como la capacidad de un catalizador para incrementar la velocidad de una reacción, con respecto a la presentada en ausencia del mismo, bajo las mismas condiciones de reacción ^[30,31].
- **La selectividad:** Está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente, es decir, entre un grupo de posibles productos de reacción se favorece una determinada especie, produciéndose un mayor rendimiento de la misma. Por lo tanto, un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias ^[30-32].
- **La estabilidad:** Puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador ya que las propiedades catalíticas del mismo deben permanecer inalterables durante la reacción. El envejecimiento y el envenenamiento del catalizador son causas que conducen a una pérdida progresiva de la estabilidad ^[30,31,33]. El envejecimiento ocurre principalmente por la modificación de la estructura o sinterización de la superficie del catalizador, causada por la exposición de este a condiciones extremas (altas temperaturas). La sinterización es el crecimiento o aglomeración de los microcristales que conforman la alta dispersión del catalizador. El arreglo estructural que se observa en la sinterización conlleva a una disminución del número de sitios activos, que se detecta como una disminución de la porosidad y superficie específica. Mientras que en el envenenamiento, los sitios activos del sólido se bloquean por la adsorción fuerte de sustancias extrañas a la reacción (impurezas) y/o depósito de sustancias generadas durante el proceso, lo cual generalmente anula al catalizador y se hace necesaria su renovación ^[30,31].

Por otra parte, es importante destacar que el catalizador puede estar en la misma fase que los reactantes o no, entonces es posible clasificar a la catálisis en homogénea, enzimática o heterogénea. Siendo esta última de suma importancia ya

que aproximadamente un 80% de los procesos catalíticos comerciales se basan en la catálisis heterogénea ^[34].

En la catálisis heterogénea, los reactantes y el catalizador están en fases diferentes, comúnmente el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactantes en fase gaseosa o líquida, favoreciéndose así la separación del catalizador de los productos. Además, se tiene como una ventaja adicional que la catálisis heterogénea es más económica en cuanto a la fabricación del catalizador y el proceso ^[14]. Entre los catalizadores empleados en un sistema heterogéneo se tienen los catalizadores másicos o no soportados, y los soportados. Estos últimos se emplean cuando la fase activa presenta un área superficial muy reducida, por lo que se hace necesario favorecer la dispersión empleando un soporte, que es un material de área específica elevada.

Otros componentes típicos de los catalizadores son los promotores, los cuales son sustancias químicas que se agregan en pocas cantidades al catalizador para aumentar su desempeño y se clasifican en texturales y químicos. Los promotores químicos se caracterizan por mejorar la actividad y/o selectividad de la fase activa. Mientras que los promotores texturales proporcionan una mayor estabilidad a la fase activa, además facilitan la preparación de los componentes del catalizador en un estado muy disperso y lo mantienen en condiciones de reacción ^[34].

2.1.1.5 Catalizadores para hidrodeshidrosulfuración.

Los catalizadores comúnmente utilizados en la reacción de HDS a nivel industrial son del tipo Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ en donde el Mo (W) está presente como Mo(W)S₂ que es la fase activa del catalizador, la cual se encuentra depositada sobre γ -Al₂O₃. El Co o Ni actúan como un promotor, ya que la presencia de estos elementos produce un efecto sinérgico, es decir, se tiene una mayor actividad con respecto a las especies metálicas por separado ^[35,36]. Entre los más aceptados para explicar el fenómeno de sinergia se encuentran:

- Modelo de sinergia por contacto:** Propuesto por Delmon y colaboradores [37]. Estos investigadores estudiaron catalizadores no soportados de Co-Mo. Ellos establecieron que existen dos fases en el catalizador, una fase de Co_9S_8 y otra de MoS_2 (Figura 3), y que el efecto promotor del Co^{2+} se atribuye al contacto entre estas dos fases. Como resultado de este contacto, sugirieron que se produce una migración del hidrógeno atómico en fase adsorbida, desde la superficie del Co_9S_8 a la superficie de MoS_2 (spill-over de hidrógeno). Cuando coexisten ambas fases, la actividad aumenta debido a que una de ellas (Co_9S_8) proporciona el hidrógeno necesario para la reacción y la otra (MoS_2) el sitio de adsorción de la molécula a desulfurar en donde la reacción se lleva a cabo.

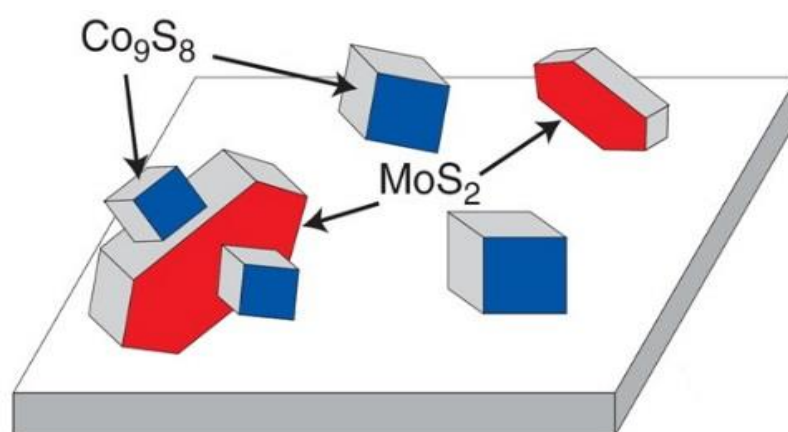


Figura 3. Modelo de sinergia por contacto o de spill-over de hidrógeno [37].

- Modelo de la fase Co-Mo-S:** Propuesta por Topsøe y colaboradores [38]. Estos investigadores determinaron la existencia de una fase Co-Mo-S, la cual consiste en estructuras laminadas de MoS_2 con los átomos de Co localizados en los bordes de los planos del MoS_2 , como se muestra en la Figura 4. El átomo de Co ejerce un efecto promotor generando vacancias de azufre que son consideradas los sitios activos.

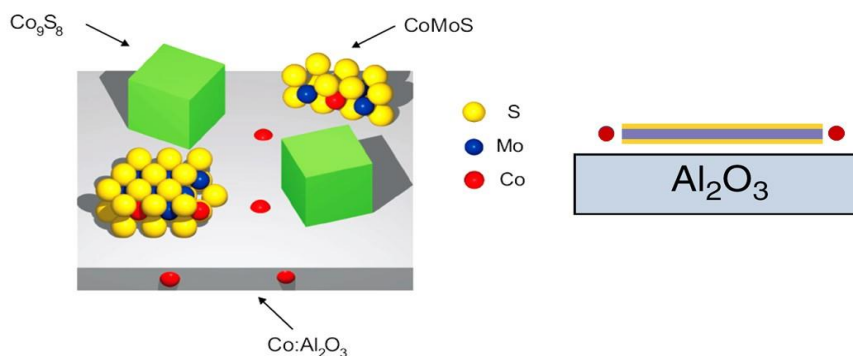


Figura 4. Modelo de la fase Co-Mo-S [38].

2.1.1.6 Activación del catalizador.

Los catalizadores antes de ser utilizados para la reacción de HDS son sometidos a una etapa de activación denominada pre-tratamiento. El pre-tratamiento da origen a ciertos cambios en los catalizadores, que normalmente son significativos e involucran la reducción de algunas de las especies presentes, por lo que se generan fases activas estables y se obtiene la eliminación de contaminantes en la superficie. Las etapas de pretratamiento más utilizadas por su efecto positivo en la actividad catalítica son:

- **Reducción con hidrógeno:** Consiste en un tratamiento con hidrogeno a alta temperatura donde se generan sitios activos en el catalizador por pérdida de oxígeno, obteniéndose generalmente formas más activas cuando se generan especies con estados de oxidación bajos. La rapidez de la reducción es afectada por parámetros experimentales tales como tamaño de muestra, contenido de agua en la atmósfera reductora, temperatura de precalcación y velocidad de calentamiento [39].
- **Sulfuración y sulfuración-reducción:** En este proceso la fase precursora se transforma en una fase activa sulfurada, eliminando las capas de óxido resultantes del proceso de pasivación. La sulfuración puede ser realizada por la carga que ha de ser convertida (mezcla de H_2 e hidrocarburos que

contienen azufre) o con compuestos sulfurados como CS_2 o H_2S en presencia de hidrógeno [39,40].

2.2 NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADORES.

Al incorporar átomos nitrógeno dentro de la red cristalina de los metales de transición se producen materiales con carácter metálico que poseen propiedades físicas únicas, tales como alto punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, entre otras. Además, la presencia de un no-metal modifica las propiedades electrónicas del metal, por lo que los nitruros de los metales de transición de los grupos 4-6 presentan propiedades similares a las de los metales del grupo del platino. En consecuencia, el estudio de los nitruros es de gran interés debido a que este tipo de materiales presentan superficies catalíticamente estables en condiciones de reacción en diversos procesos industriales [41-43].

2.2.1 Propiedades estructurales de nitruros.

Los nitruros de los metales de transición de los grupos 4-6 se caracterizan por adoptar estructuras cristalinas simples con los átomos del metal formando sistemas cristalinos del tipo cúbico centrado en las caras (fcc), hexagonal compacto (hcp) o hexagonal simple (hex), tal como se muestra en la Figura 5. Generalmente, los átomos de nitrógeno ocupan los sitios intersticiales dentro de la red de átomos metálicos, siendo usualmente los sitios de mayor disponibilidad, los octaédricos en fcc y hcp, y trigonal prismáticos en hex [44].

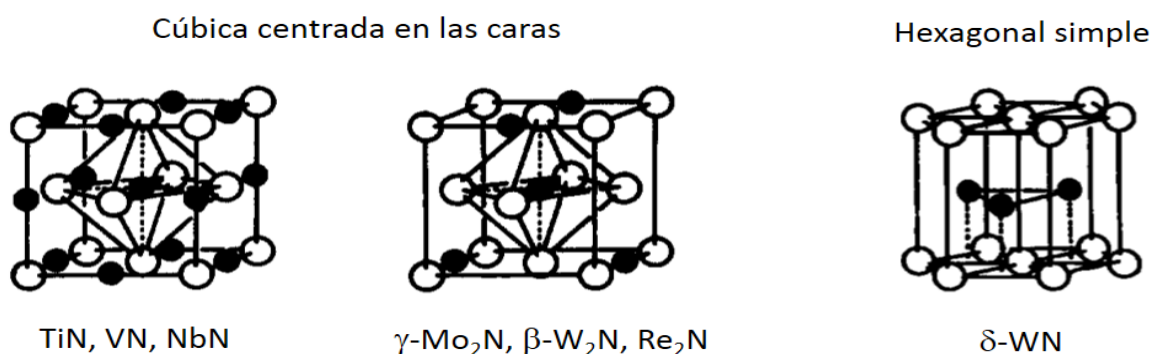


Figura 5. Estructura cristalina de nitruros de metales de transición [44].

La estructura cristalina de los nitruros está determinada por dos factores, el geométrico y el electrónico. El factor geométrico se basa en la regla empírica de Hägg, la cual afirma que se forman estructuras simples cuando la relación entre los radios iónicos del no metal y el metal (r_x/r_m) es menor a 0,59. Cuando dicha relación es mayor a 0,59 el arreglo metálico se distorsiona para acomodar el átomo de nitrógeno de manera de preservar las interacciones metálicas [33,44].

El segundo factor que determina la estructura cristalina es el electrónico que está basado en la Teoría de Engel-Brewer, la cual establece que la estructura adoptada por un metal o aleación metálica depende de la cantidad de electrones s-p. Dicha 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 [44].

2.2.2 Propiedades electrónicas de los nitruros.

La naturaleza del enlace M-N en los nitruros de metales de transición presenta simultáneamente carácter iónico, covalente y metálico. La contribución metálica está relacionada con el arreglo metal-metal y le confieren propiedades semejantes a los metales, tales como: alta conductividad térmica, alta conductividad eléctrica, opacidad y lustre típico, entre otras. La contribución covalente se debe a la formación del enlace covalente entre los átomos metálicos y no-metálicos, en consecuencia adquieren propiedades semejantes a los materiales cerámicos, entre las que destacan: elevada dureza, alta fuerza de enlace, fragilidad, elevados puntos de fusión y refractariedad. Por último, se tiene que la contribución iónica se caracteriza por la transferencia de carga entre los átomos metálicos y los átomos del no-metal, lo cual le confieren un comportamiento químico de cristales iónicos [41,45,46]. Las propiedades electrónicas más importantes presentes en este tipo de materiales son las siguientes:

- La dirección y la cantidad de transferencia de carga, la cual ocurre del metal al no metal, es decir, el enlace tiene un carácter predominantemente iónico, según los cálculos basados en la teoría de bandas mediante el método de onda plana aumentada (AWP) [41].
- El efecto de la modificación de la banda *d* del metal después de la formación del nitruro, lo cual origina una expansión de la red cristalina y un incremento en las distancias de enlace metal-metal. Esto le confiere propiedades catalíticas diferentes a las del metal puro y muy similares a las de los metales del grupo del platino [44].

2.2.3 Preparación de nitruros.

Las primeras síntesis de nitruros se realizaron mediante reacciones sólido-sólido, preparación conocida como el método cerámico o metalúrgico, en el cual se obtienen fases únicas muy puras a través de mezclas mecánicas de los elementos u óxidos metálicos en atmósfera nitrificante (NH_3 , N_2/H_2) a altas temperaturas ($>1500^\circ\text{C}$) y tiempos de reacción prolongados. Sin embargo, se tiene como desventaja que los materiales resultantes presentan áreas específicas muy bajas e inadecuadas para su uso catalítico [47].

Por consiguiente, se inició una búsqueda exhaustiva para sintetizar nitruros con elevadas áreas específicas lo que condujo al desarrollo de varios métodos, entre los que se destacan: reacciones gas-sólido, pirólisis de complejos metálicos y reacciones en solución. No obstante, el método más empleado para la obtención de nitruros es el denominado reacción a temperatura programada (TPRx), en el cual el precursor oxidico del metal es tratado con un agente nitrurante (NH_3 , N_2/H_2) bajo un programa de temperaturas que permite el control de sinterización y así generar sólidos con áreas específicas de interés catalítico [44,48-50].

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de un catalizador, tiene como propósito predecir o aportar información de sus propiedades, comportamiento y reactividad, examinando algunas de sus propiedades fisicoquímicas. Entre los métodos de caracterización comúnmente utilizados se encuentran:

2.3.1 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 contra 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 ^[51,52]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

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 estructuras cristalinas, para identificar y diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra, y estimar su tamaño. 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 [53].

2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

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, CsI o nujol [53,54].

2.3.3 Análisis Elemental.

El análisis elemental se fundamenta en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000°C; con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas e inorgánicas oxidables de la muestra que contengan átomos como C, N, H ó S en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 , 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 ^[54].

2.4 ASPECTOS COMPUTACIONALES.

2.4.1 Sólidos cristalinos.

Cuando uno o más átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica constituyen lo que se conoce como una estructura cristalina. Cuando esta ordenación y periodicidad se repite traslacionalmente en el espacio se logra reproducir la totalidad del sólido. La porción del sólido que se repite traslacionalmente en el espacio se conoce como celda unitaria, la cual representa la subdivisión de una red y sigue conservando las características generales de toda la red, por consiguiente, representa un modelo adecuado para estudiar las propiedades del interior del sólido (bulk).

Se puede construir toda una red repitiendo en el espacio celdas unitarias idénticas. Hay siete arreglos únicos llamados sistemas cristalinos, que llenan el espacio tridimensional. Estos sistemas cristalinos son los cúbicos, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico o trigonal, hexagonal, monoclinico y triclinico. Aunque existen estos siete sistemas cristalinos, hay un total de 14 arreglos distintos de puntos de red. Son arreglos únicos que se denominan redes de Bravais. Los puntos de red están en las esquinas y en algunos casos en las caras o en el centro de la celda unitaria. Siendo las celdas unitarias más comunes de los sólidos cristalinos metálicos e iónicos (Figura 6) ^[55,56]:

- Cúbica simple.
- Cúbica centrada en el cuerpo (body centered cubic – bcc).
- Cúbica centrada en las caras (face centered cubic – fcc).
- Hexagonal (hexagonal closed packed – hcp).

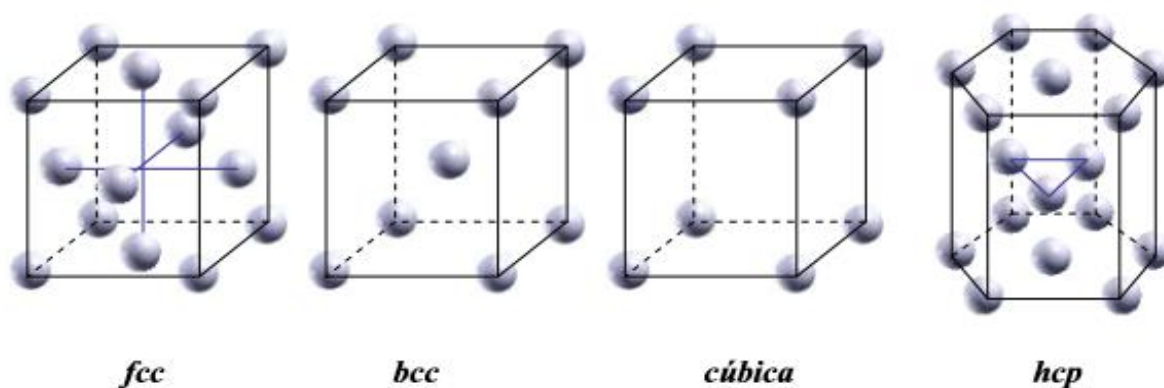


Figura 6. Estructuras cristalinas más comunes ^[56].

2.4.2 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, esta última a su vez está en contacto con una tercera región condensada con la estructura y estequiometría del bulk ^[57] (Figura 7).

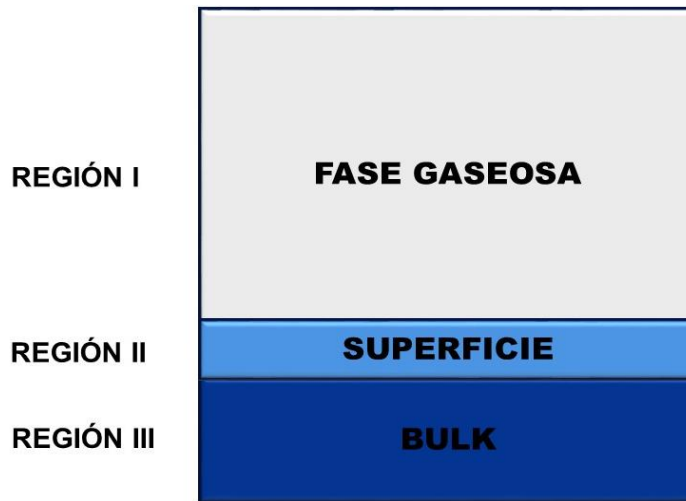


Figura 7. Representación esquemática de las regiones en contacto en el equilibrio químico.

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:

$$\Omega(T, p) = G - \sum_i N_i \mu_i(T, p) \quad (2)$$

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 [58].

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

$$G(T, p, N_i) = F(T, p, N_i) + pV(T, p, N_i) \quad (3)$$

En general, la energía libre de Helmholtz puede escribirse como:

$$F(T, V, N_i) = E_{\text{DFT}}^{\text{total}}(V, N_i) + F^{\text{vib}}(T, V, N_i) \quad (4)$$

con

$$F^{\text{vib}}(T, V, N_i) = E^{\text{vib}}(T, V, N_i) - TS^{\text{vib}}(T, V, N_i) \quad (5)$$

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 ^[59] ($\sim 10^{-3} \text{ meV}/\text{\AA}^2$) comparado con la energía libre F , la cual es del orden de $10^2 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. Así, la contribución adicional a G aparte de la energía total DFT son los términos vibracionales,

$$E^{\text{vib}} = \frac{R}{k} \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + \frac{R}{k} \sum_i \frac{(h\nu_i) e^{(-h\nu_i/kT)}}{[1 - e^{(-h\nu_i/kT)}]} \quad (6)$$

$$S^{\text{vib}} = R \sum_i \frac{(h\nu_i/kT) e^{(-h\nu_i/kT)}}{[1 - e^{(-h\nu_i/kT)}]} - R \sum_i \text{Ln}[1 - e^{(-h\nu_i/kT)}] \quad (7)$$

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 .

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A} \left[E - \sum_i N_i \mu_i(T, p) \right] \quad (8)$$

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

2.4.2.1 Energía superficial para una superficie $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z$.

La energía superficial, γ , de una superficie de $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z$ bajo una atmósfera de nitrógeno se puede escribir como:

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A} \left[E_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z}^{\text{Superficie}} - x\mu_{\text{Ni}}(T, p) - y\mu_{\text{Mo}}(T, p) - z\mu_{\text{N}}(T, p) \right] \quad (9)$$

donde $E_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z}^{\text{Superficie}}$ es la energía total DFT de la superficie; μ_{Ni} , μ_{Mo} y μ_{N} son los potenciales químico de los átomos de níquel, molibdeno y nitrógeno, respectivamente. $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z$ es la estequiometría global de la supercelda periódica, donde x es el número total de átomos níquel, y es el número total de átomos de molibdeno y z es el número total de átomos de nitrógeno. Si el sólido de $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z$ es modelado por una supercelda periódica que expone dos superficies equivalentes, γ viene dada por,

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z}^{\text{Superficie}} - x\mu_{\text{Ni}}(T, p) - y\mu_{\text{Mo}}(T, p) - z\mu_{\text{N}}(T, p) \right] \quad (10)$$

En el equilibrio termodinámico para todas las especies el potencial químico respectivo es igual en cada región. A las condiciones de reacción $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ y $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ son las fases más estables del nitruro monometálico y bimetálico [5,60]. Se asume que en el equilibrio termodinámico la región del bulk de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ y $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ determinan los potenciales químicos de los átomos de níquel (μ_{Ni}) y molibdeno (μ_{Mo}), respectivamente:

$$2\mu_{\text{Ni}}(T, p) + 3\mu_{\text{Mo}}(T, p) + \mu_{\text{N}}(T, p) = \mu_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}}(T, p) = G_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}} \cong E_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}} \quad (11)$$

donde $E_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}}$ es la energía total DFT por unidad de fórmula para el cristal $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Por lo tanto, μ_{Ni} viene dado por,

$$\mu_{\text{Ni}}(T, p) = \frac{1}{2} E_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}} - \frac{3}{4} E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} + \frac{1}{4} \mu_{\text{N}}(T, p) \quad (12)$$

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 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

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:

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z}^{\text{Superficie}} - \frac{x}{2} E_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}} + \left(\frac{3x}{4} - \frac{y}{2} \right) E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}} + \left(\frac{y}{2} - \frac{x}{4} - z \right) \mu_{\text{N}}(T, p) \right] \quad (15)$$

donde $E_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}}$ y $E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}}$ son las energías totales DFT por unidad de fórmula para los

cristales de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ y $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, respectivamente. $\left(\frac{y}{2} - \frac{x}{4} - z \right)$ indica el exceso o la falta

de átomos de nitrógeno comparado con la estequiometría del bulk. Todos los términos de la ecuación (15) 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 $\left(\frac{y}{2} - \frac{x}{4} - z \right)$, γ varía

linealmente como una función de μ_N . De allí que, 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 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ en níquel y 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,

$$E_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}} - 2E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} - 3E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}} \leq \mu_N \leq \frac{1}{2}E_{\text{N}_2} \quad (16)$$

donde $E_{\text{Mo}_2\text{N}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}}$ y $E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}}$ 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,

$$\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^f \leq \Delta\mu_N \leq 0 \quad (17)$$

donde

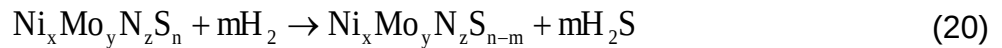
$$\Delta\mu_N = \mu_N - \frac{1}{2}E_{\text{N}_2} \quad (18)$$

$$\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^f = E_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^{\text{bulk}} - 2E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} - 3E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}} - \frac{1}{2}E_{\text{N}_2} \quad (19)$$

$\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^f$ es el calor de formación del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}}$ y $E_{\text{Mo}}^{\text{bulk}}$ la energía total DTF calculada usando la estructura cristalográfica de níquel y molibdeno metálico, respectivamente. Estos límites teóricos de μ_{N} son un buen estimado para los límites experimentales reales.

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

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



$$\Delta G(T, p) = G_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z\text{S}_{n-m}}^{\text{Superficie}}(T, p) - G_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z\text{S}_n}^{\text{Superficie}}(T, p) + mG_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{Molécula}}(T, p) - mG_{\text{H}_2}^{\text{Molécula}}(T, p) \quad (21)$$

Por lo tanto,

$$\Delta G(T, p) = E_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z\text{S}_{n-m}}^{\text{Superficie}} - E_{\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z\text{S}_n}^{\text{Superficie}} + m\mu_{\text{S}}(T, p) \quad (22)$$

donde $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{N}_z\text{S}_n$ es la estequiometría global de la supercelda periódica, donde x es el número total de átomos níquel, y es el número total de átomos de molibdeno, z 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 ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$),

$$\mu_{\text{S}}(T, p) = \mu_{\text{H}_2\text{S}}(T, p) - \mu_{\text{H}_2}(T, p) \quad (23)$$

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,

$$\mu_S(T, p) = [E_{H_2S}(0) - E_{H_2}(0)] + [H_{H_2S}(T) - H_{H_2}(T)] - T[S_{H_2S}(T) - S_{H_2}(T)] + RT \ln \left(\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \right) \quad (24)$$

donde $E_{H_2S}(0)$ y $E_{H_2}(0)$ son la energías totales obtenidas del cálculo DFT, $H_{H_2S}(T)$ y $H_{H_2}(T)$ son las entalpías y $S_{H_2S}(T)$ y $S_{H_2}(T)$ son la 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 .

2.4.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT).

2.4.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn (HK).

En 1964 Hohenberg y Kohn ^[61] (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:

$$E_0 = E_0(\rho_0) \quad (25)$$

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 $\hat{H}$:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (26)$$

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (27)$$

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 $v(\vec{r}_1)$ característico de cada molécula.

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

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (28)$$

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 $\rho_0(r)$, según la relación funcional:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (29)$$

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

$$V_{Ne}[\rho] = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (30)$$

Así, $V_{Ne}[\rho]$ se conoce; pero los funcionales $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son desconocidos. Se tiene que:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + F[\rho_0] \quad (31)$$

Donde el funcional $F[\rho_o]$ es independiente del potencial externo. La ecuación (33) no proporciona información de la energía del estado fundamental E_0 , a partir de $\rho_0(\vec{r})$, ya que el funcional de la densidad electrónica $F[\rho_o]$ es desconocido.

2.4.3.2 Teorema variacional de Hohenberg y Kohn.

Para transformar la ecuación (31) en una herramienta práctica, Hohenberg y Kohn 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:

$$E_v[\rho_o] \geq E_0 \quad (32)$$

De forma que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, 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.

$$T[\rho_{pr}(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho_{pr}(\vec{r})] + \int \rho_{pr}(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) d\vec{r} \geq E_v[\rho_o] \quad (33)$$

La ecuación (33) difiere de (31) sólo por el reemplazo de $\rho_o(\vec{r})$ por $\rho_{pr}(\vec{r})$.

Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ el teorema de Hohenberg y Kohn establece que, en principio, es posible calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de esta $\rho_0(\vec{r})$, 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_0 a partir de $\rho_0(\vec{r})$, ya que el funcional $F[\rho_o(\vec{r})]$ es desconocido. Por otra parte, los teoremas de Hohenberg y Kohn tampoco establecen como obtener a $\rho_0(\vec{r})$ sin conocer previamente a la función de

onda. Un paso clave a estos objetivos se realizó en 1965 cuando Kohn y Sham (KS) ^[62] propusieron un método práctico para obtener $\rho_0(\vec{r})$ y luego obtener E_0 a partir de $\rho_0(\vec{r})$.

KS consideraron un sistema de referencia ficticio o sistema de n electrones no interactuante (*sni*), 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:

$$\rho_0(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) \quad (34)$$

Hohenberg y Kohn 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 inequívocamente 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:

$$\hat{H}_i = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_i \hat{h}_i^{\text{KS}} \quad (35)$$

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

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}_i) \quad (36)$$

Como el sistema de referencia *sn* 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, ($\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)$), de los orbitales de HK y son funciones propias del operador mono-electrónico $\hat{h}_i^{KS}$.

$$\Psi_{s,0} = |u_1 u_2 \cdots u_n| \quad u_i = \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) \sigma_i \quad (37)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) \quad (38)$$

Donde σ_i es una función de espín (α o β) y las ε_i^{KS} son las energías orbitales de KS. Con todo esto, KS rescribieron la ecuación (31) como:

$$\Delta \bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (39)$$

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.

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (40)$$

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 (40) 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 (39) y (40), la (31) se convierte en:

$$E_o = E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (41)$$

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

$$E_{ci}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (42)$$

De esta forma la expresión (41) puede simplificarse de la siguiente manera:

$$E_o = E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (43)$$

El motivo del procedimiento de obtención de la ecuación (43) 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 ($\rho_0(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r})$) y es fácil demostrar que la densidad electrónica puede conocerse entonces mediante las componentes espaciales de los orbitales de KS según la expresión:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)|^2 \quad (44)$$

Entonces es posible establecer que; conocidos los orbitales de KS pueden obtenerse los tres primeros términos de la expresión (43), y si adicionalmente se conoce el funcional $E_{ci}[\rho]$ puede obtenerse entonces la E_0 tal como lo expone el DFT.

2.4.3.3 Funcional de la energía de correlación de intercambio.

De la ecuación (43) sólo se desconoce el término funcional $E_{ci}[\rho]$. 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, $E_{ci}[\rho]$, está dada con precisión por la expresión:

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{ci}(\rho) \cdot d\vec{r} \quad (45)$$

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

$$E_{ci}[\rho] = E_i[\rho] + E_c[\rho] \quad (46)$$

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

$$E_i^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} \cdot d\vec{r} \quad (47)$$

(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 diferente orbital espacial KS.

$$E_i^{LSDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] \cdot d^3r \quad (48)$$

(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 (47) y (48) 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:

$$E_{ci}^{GGA}[\rho] = E_i^{GGA}[\rho] + E_c^{GGA}[\rho] \quad (49)$$

Un funcional del tipo $E_i^{\text{GGA}}[\rho]$ fue desarrollado por Becke [63] en 1988 y su forma es:

$$E_i^{\text{Becke88}} = E_i^{\text{LDA}} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} \chi^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (50)$$

$$\chi = \frac{\nabla \rho}{(\rho)^{4/3}} \quad (51)$$

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) [64], el cual presenta la forma explícita siguiente:

$$E_c^{\text{LYP}} = -\alpha \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_f \rho^{-5/3} - 2tw + \frac{1}{9} \left(tw + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-2c\rho^{-1/3}} \right\} \quad (52)$$

$$tw = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right) \quad (53)$$

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:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = (1 - a_0 - a_i) E_i^{\text{LSDA}} + a_0 E_i^{\text{exacto}} + a_i E_i^{\text{Becke88}} + (1 - a_c) E_c^{\text{LDA}} + a_c E_c^{\text{LYP}} \quad (54)$$

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.

En el año 1998 Alconchel y colaboradores ^[60] sintetizaron nitruros de Mo ternarios, M_nMo_3N ($M = Fe$ y Co , $n = 3$; $M = Ni$, $n = 2$), mediante la amonólisis de los precursores óxicos de tipo molibdato ($MMoO_4 \cdot nH_2O$) y estudiaron la influencia de las variables de preparación, tales como: temperatura final de nitruración que se mantuvo durante diferentes períodos de tiempo, enfriamiento lento o rápido y la realización o no del proceso de pasivación. En el caso del nitruro de NiMo reportaron la estequiometría de Ni_2Mo_3N con la presencia de impurezas. Dicho nitruro estuvo constituido por partículas homogéneas, las cuales mostraron un comportamiento metálico. Los estudios de oxidación a temperatura programada revelaron una mayor estabilidad para el derivado de Ni en una atmósfera de oxígeno.

Posteriormente, Alconchel y colaboradores en 1999 ^[65], desarrollaron una ruta de síntesis de nitruros y oxinitruros bimetalicos de molibdeno, basado en precursores preparados por medio de secado por congelación de soluciones acuosas de sales de metales comunes. La descomposición térmica de los polvos amorfos secados por congelación originó óxidos mixtos cristalinos, que fueron caracterizados en detalle. La nitruración del intermediario cristalino que presentaba una relación de metal Ni:Mo = 2:3 produjo una sola fase Ni_2Mo_3N con la presencia de impurezas. Además, se garantizó la nitruración total del precursor ($NiMoO_4$) para dar Ni_2Mo_3N , que no experimentó oxidación superficial significativa por exposición al aire.

En el año 2002, Bussell y colaboradores ^[7] prepararon el óxido precursor de Ni_2Mo_3N disolviendo una mezcla de nitrato de níquel ($(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ y heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) en 120 mL de agua desionizada, evaporando hasta sequedad y calcinando hasta 500°C durante 2 h. Se obtuvo un polvo de color verde claro que después de la calcinación se transformó en Ni_2Mo_3N usando el método de reacción a temperatura programada en un flujo de amoniaco. Además, sintetizaron Ni_2Mo_3N soportados en alúmina y encontraron que el área superficial de B.E.T y la capacidad de quimisorción de O_2 para una carga de Ni_2Mo_3N 20% en peso

fue de 118 m²/g y 85,5 μmol/g, respectivamente. El área superficial de B.E.T. encontrada fue significativamente mayor que el valor reportado por Jacobsen de 7 m²/g para el Ni₂Mo₃N no soportado. Mientras que la capacidad de quimisorción fue similar a la obtenida para los catalizadores de Mo₂N/Al₂O₃ de 10 – 20% en peso, que se encontraba en un rango de 80 – 130 μmol/g.

Bussell y colaboradores en el 2003 ^[5] realizaron la síntesis de catalizadores β-Mo₂C, MoC_{1-x} (x = 0,5), γ-Mo₂N, Co-Mo₂C, Ni₂Mo₃N, Co₃Mo₃N y Co₃Mo₃C, soportados sobre alúmina y compararon sus propiedades catalíticas con catalizadores convencionales sulfurados que presentaban la misma carga del metal para la reacción de HDS. Los catalizadores soportados Mo₂C/Al₂O₃ y Mo₂N/Al₂O₃, mostraron ser más activos que el catalizador sulfurado de MoO₃/Al₂O₃. Mientras que los nitruros y carburos bimetálicos soportados sobre alúmina (Ni₂Mo₃N/Al₂O₃, Co₃Mo₃N/Al₂O₃, Co₃Mo₃C/Al₂O₃) mostraron ser significativamente más activos para la reacción de HDS de tiofeno que los catalizadores de nitruro y carburo de Mo no promovidos, pero son menos activos que los catalizadores convencionales de Ni-Mo y Co-Mo sulfurados. Además, en el caso del catalizador Ni₂Mo₃N reportaron la presencia de una fase tipo sulfuro de NiMo sobre su superficie. Este grupo de investigación planteó que la fase activa puede ser vista como una capa delgada de sulfuro de NiMo soportada sobre Ni₂Mo₃N.

McKay ^[6] en el año 2007 logró sintetizar el Ni₂Mo₃N másico mediante la adición gota a gota de 400 mL de una solución acuosa 0,25 M de nitrato metálico, Ni(NO₃)₂•6H₂O (Sigma-Aldrich no se da pureza, Cat: 244074), a una solución de 150 mL de Na₂MoO₄(H₂O)₂ (Sigma-Aldrich, > 99%). Se obtuvo un precipitado verde que se filtró al vacío y se lavó dos veces con agua destilada y una vez con etanol. Luego se secó durante la noche a 150°C. Después se calcinó el polvo (NiMoO₄) a 700°C durante 6 horas bajo un flujo de gas nitrógeno (5 mL/min). El molibdato resultante fue luego nitrurado por medio del método de Reacción a Temperatura Programada usando una primera rampa desde temperatura ambiente hasta 357°C durante 60,1 min, luego un segundo tramo desde 357°C hasta 447°C en 180 min, y un

calentamiento hasta 785°C en 160,9 min. Recalcando que la obtención de catalizadores de alta área superficial se podía lograr mediante una velocidad lenta en el incremento de la temperatura durante el proceso de nitruración.

Afanasiev y colaboradores ^[66] en el año 2011, sintetizaron nitruros no soportados de Ni(Co)Mo mediante la mezcla de soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, nitrato de níquel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ o nitrato de cobalto $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ según el caso, y por último la adición del complejo hexametilentetramina de molibdato (HMTA). Posteriormente, los nitruros se prepararon por descomposición térmica de estos complejos precursores en un flujo de nitrógeno hasta 823 K o 923 K con una rampa de calentamiento de 10 K/min durante 2 horas. Los nitruros obtenidos fueron evaluados en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica y a 613 K, por medio de una corriente de hidrogeno saturada de dicho compuesto sulfurado, siendo los productos analizados por medio de un cromatógrafo de gases de forma continua. La evaluación se realizó bajo tres procesos de pre-tratamiento catalítico. En el primero el sólido se expuso a una mezcla de $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$; en el segundo caso se trató con sulfuro de hidrogeno ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$); y en el tercero los sólidos se oxidaron y luego se pre-sulfuraron con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. La actividad en los nitruros bimetálicos no-oxidados y no-sulfurados resultó menor a la de los monometálicos (Mo_2N) por la ausencia de sinergia entre el níquel o cobalto y el molibdeno en este tipo de materiales. La pre-sulfuración de los sólidos con la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, produjo una disminución del área superficial y la actividad catalítica. Probablemente por la formación una gran cantidad de capas de MoS_2 , que fueron identificadas mediante microscopia electrónica. No obstante, aquellos sólidos que fueron oxidados y luego pre-sulfurados, presentaron una actividad catalítica mayor que el resto.

Con respecto a estudios teóricos sobre nitruros de NiMo, se puede referenciar el trabajo realizado por Ren y colaboradores ^[17] del año 2006 en el cual estudiaron la adsorción y disociación de tiofeno sobre las superficies de $\text{MoP}(001)$, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}(100)$ y $\text{Ni}_2\text{P}(001)$ mediante cálculos basados en teoría del funcional de la densidad (DFT).

Para la superficie γ -Mo₂N(100) se estudiaron dos modos de adsorción (η^1 y η^3) y se reportó 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 nitruro de NiMo sobre la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a nivel teórico y experimental.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar el nitruro de NiMo másico utilizando el método convencional de TPRx del óxido precursor propuesto por Boudart.
- Caracterizar el nitruro de NiMo empleando las técnicas analíticas de difracción de rayos X de polvo, espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental.
- Evaluar la hidrodesulfuración de tiofeno utilizando el catalizador de nitruro de NiMo másico, realizando el estudio del efecto de la etapa de presulfuración y reducción.
- Determinar la estabilidad termodinámica de las superficies de $\text{Ni}_a\text{Mo}_x\text{N}$ de la fase mayoritaria identificada mediante difracción de rayos X a través del cálculo de la energía superficial.
- Estudiar la adsorción de tiofeno sobre la superficie más estable del catalizador de forma de simular el efecto de la etapa de reducción y presulfuración.

V. METODOLOGÍA.

Con el objeto de realizar el estudio teórico y experimental del efecto del pre-tratamiento de sulfuración en catalizadores de nitruros de $\text{Ni}_a\text{Mo}_x\text{N}_y\text{S}_z$ sobre la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, se siguió el procedimiento que se describe, a continuación de forma general.

5.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

5.1.1 Síntesis del nitruro de molibdeno promovido con níquel ($\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$).

En la síntesis del nitruro de níquel y molibdeno, se preparó el precursor oxídico de NiMoO_4 con relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ de 0,5 mediante agitación de las soluciones acuosas de las sales precursoras metálicas de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a 80°C por 2 h en medio básico. Posteriormente, se secó en una estufa a 120°C por 48 h y se calcinó en flujo de aire por 5 h. Luego el óxido precursor se nitruró, empleando el método de reducción a temperatura programada (TPRx) a presión atmosférica y el sistema que se muestra en la Figura 8. Se colocaron aproximadamente 3,8 g del óxido precursor dentro de un reactor de cuarzo (2,5 mm de diámetro interno) en el interior de un horno tubular (Thermolyne modelo 21100). Se introdujo un flujo de NH_3 de 150 mL/min en el reactor. El horno se programó para calentar el material desde 22°C hasta 966°C con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y mantenida a 966°C por un tiempo de 1 h. Finalmente, el material nitrurado se enfrió en flujo de NH_3 hasta temperatura ambiente y se pasivo con un flujo de 50 ml/min de 1% O_2/Ar por 45 min.

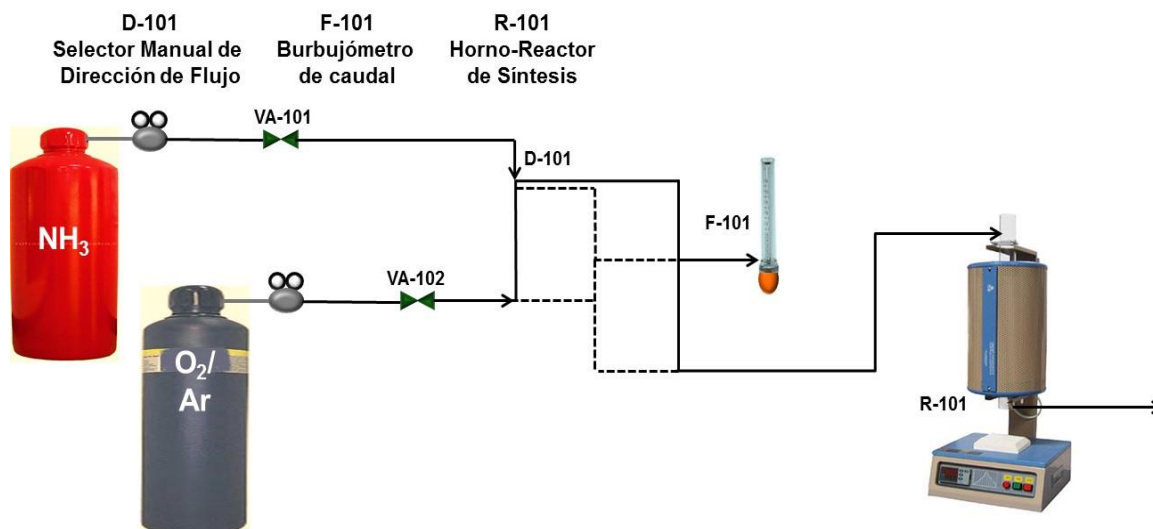


Figura 8. Representación esquemática del proceso de nitruración.

5.1.2 Técnicas de caracterización de los catalizadores.

5.1.2.1 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 oxidico y nitrurado. Este análisis se realizó en un difractómetro SIEMENS 5005D utilizando la radiación $\text{K}\alpha_{1,2}$ del Cu ($1.54247\text{\AA}$) y para la determinación de las fases cristalinas se empleó la base de datos: Power Diffraction File, 1995.

5.1.2.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Se estudió la química estructural de los sólidos mediante espectroscopía FT-IR, con el propósito de verificar los grupos funcionales y la naturaleza de las especies adsorbidas en el sustrato, en consecuencia, se verificaron las señales correspondientes a estiramientos de enlace metal-metal y metal-O (N o C). Durante esta caracterización se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo MAGNA 560, con pastillas 95% KBr para FT-IR medio (rango de barrido: $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$).

5.1.2.3 Análisis Elemental.

Se determinó la composición química de los elementos S, N y C mediante un analizador elemental Fisons modelo EA 1108 provisto de un tubo de combustión.

5.1.3 Evaluación de hidrodesulfuración de tiofeno.

Se evaluó la conversión de hidrodesulfuración de tiofeno en el nitruro de NiMo sintetizado, mediante el estudio del efecto de la etapa de presulfuración y reducción, realizando el procedimiento que se describe, a continuación:

5.1.3.1 Efecto de activación.

Se colocaron aproximadamente 250 mg del catalizador en un reactor de vidrio en el interior de un horno. Se programó el horno para realizar un proceso de calentamiento desde 25°C hasta 350°C a una velocidad de calentamiento de 16°C/min, bajo un flujo de 100 mL/min del gas de pre-tratamiento y se mantuvo a 350°C por 2 h. Se aplicó al catalizador sólo una de las siguientes etapas de activación: presulfuración (CS_2/H_2) o reducción (H_2), empleando el sistema que se muestra en la Figura 9. Estas etapas se realizaron con el propósito de eliminar óxidos procedentes de la pasivación y así obtener un catalizador activo y estable.

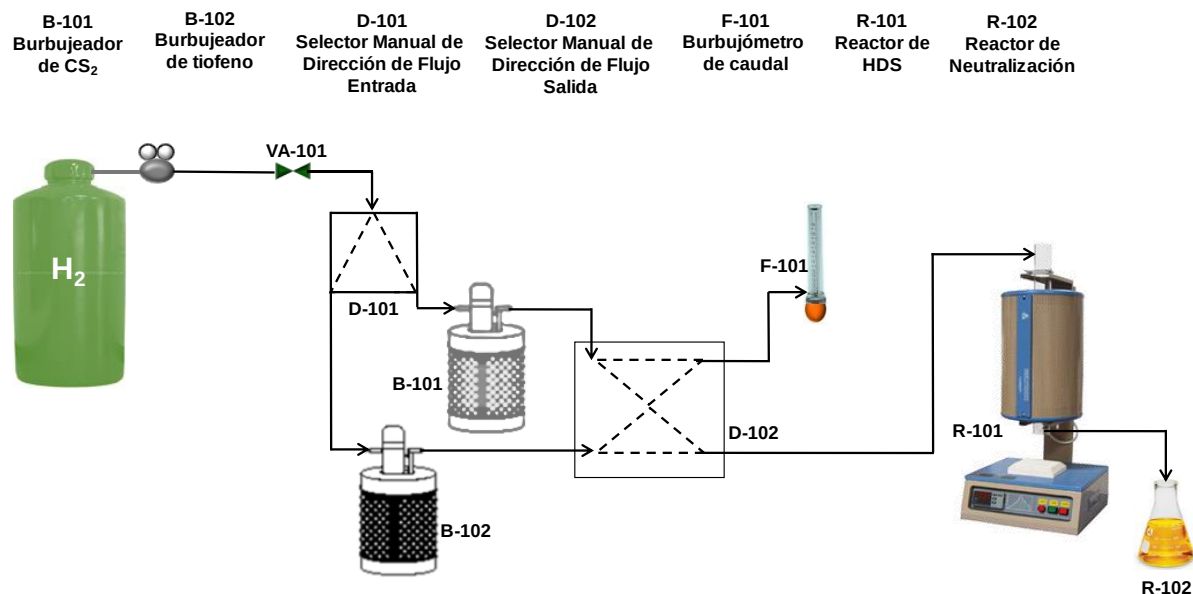


Figura 9. Representación esquemática del proceso de evaluación de la conversión de HDS de tiofeno del nitrato de NiMo.

5.1.3.2 Conversión de hidrodesulfuración de tiofeno.

La reacción de HDS de tiofeno se realizó a la temperatura de $350^{\circ}C$ bajo un flujo de 100 mL/min de hidrógeno saturado de tiofeno (C_4H_4S/H_2). La conversión de tiofeno del catalizador se determinó con un cromatógrafo de gases Varian 3700, provisto de una columna empacada Porapack 80/100 de 0,91 m de largo y un detector de ionización a la llama (FID). Técnica que permitió obtener un registro gráfico denominado cromatograma, a partir del cual se realizó un análisis conociendo los tiempos de retención y los factores de respuesta, previamente determinados con sustancias patrones.

5.2 METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.

Los cálculos se llevaron a cabo con el programa VASP (Viena Ab-Initio Simulation Package) ^[67] basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los efectos de correlación e intercambio se consideraron usando la aproximación generalizada del gradiente (GGA) y el funcional PBE ^[68]. 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 450 eV 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, se identificó primero el tipo de cristal que forma 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. Para la fase con Ni se usó el $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ como referencia. El $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ pertenece al grupo espacial $P4_132$ con los parámetros de red experimentales $a = b = c = 6,634 \text{ \AA}$ ^[59]. Se utilizó una malla de puntos k de $10 \times 10 \times 10$ para la estructura cristalina de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

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 correspondieran 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 $18 \text{ \AA}$ 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 $3 \times 3 \times 1$, $3 \times 2 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ para las superficies (100), (110) y (111), respectivamente.

Se estudió la estabilidad de diferentes superficies de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ utilizando una aproximación termodinámica con la que se calculó la energía superficial, γ , ecuación (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 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

6.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

La Figura 10 muestra el análisis por difracción de rayos X del precursor oxídico no soportado que posee los planos más representativos a valores de $2\theta = 28,89^\circ$; $25,43^\circ$; $14,35^\circ$; $32,67^\circ$; $43,91^\circ$ y $47,51^\circ$; los cuales coinciden con la tarjeta número 33-0948 de la base de datos de difracción del programa PCPDFWIN y corresponde a la fase cristalina NiMoO_4 . Además, se evidencia la formación de la fase monometálica de MoO_3 con señales a $2\theta = 61,99^\circ$; $57,76^\circ$; $66,36^\circ$ y $64,73^\circ$ (PDF N°35-0609). Al mismo tiempo, se observa un pico en el ángulo $2\theta = 43,28^\circ$ que coincide con el pico de mayor intensidad de la fase monometálica NiO (PDF N°78-0429).

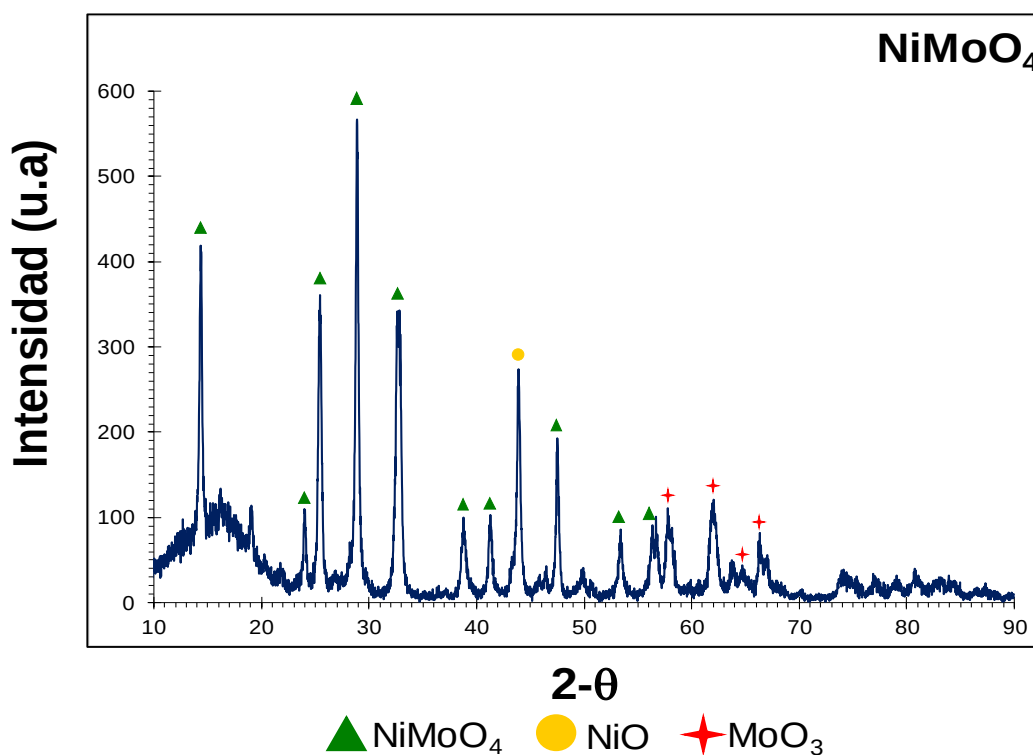


Figura 10. Difractograma de rayos X del precursor oxídico NiMoO_4 .

Por otra parte, en la Figura 11 se muestran diferentes difractogramas reportados en la literatura del catalizador de nitruro de NiMo no soportado y el sintetizado en este trabajo. La Figura 11A muestra el difractograma del nitruro de NiMo reportado por Bem y colaboradores ^[69] en el año 1993, el cual fue sintetizado mediante la amonólisis del óxido precursor NiMoO_4 . Este nitruro fue inicialmente identificado con la fase $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$. Sin embargo, años más tarde Subramanya y colaboradores ^[70] plantearon la formación de la fase $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ y observaron que el material sintetizado contenía una pequeña cantidad de níquel metálico (Figura 11B) ya que mediante un mayor refinamiento estructural corroboraron la formación de la fase $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (Figura 11C) por lo que consideraron poco probable la formación de una fase de nitruro de NiMo con relación 1:1, debido a la segregación de fases de níquel que ocurre durante la amonólisis del óxido precursor. En el mismo año, Alconchel y colaboradores ^[60] respaldan este hecho y demostraron que el nitruro de NiMo presenta una estequiometría de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (Figura 11D) ya que determinan mediante análisis químicos y DRX la formación de la fase $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ con la presencia de $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ y Ni_3N como impurezas. Posteriormente Bussell y colaboradores ^[5] (Figura 11E), y Hargreaves y colaboradores ^[71] (Figura 11F) afirman que la correcta estequiometría del nitruro de NiMo es $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. La Figura 11G muestra el difractograma del nitruro de níquel-molibdeno sintetizado que posee señales características a $2\theta = 40,85^\circ$; $43,17^\circ$; $45,39^\circ$ y $72,68^\circ$ los cuales coinciden con la tarjeta número 49-1336 de la base de datos de difracción del programa PCPDFWIN que coinciden con la fase $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ que fue inicialmente identificada por Bem y colaboradores ^[69] sin embargo, si se compara la Figura 11G que corresponde al difractograma del nitruro de NiMo sintetizado con el resto de los difractogramas que se presentan en la Figura 11 es posible observar una gran similitud entre los difractogramas que corresponden a la fase $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (Figura 11C, 11D, 11E y 11F). Tomando en cuenta lo reportado en la literatura, se considera que la correcta estequiometría del NiMo sintetizado es la fase $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Además, en el difractograma del nitruro de NiMo sintetizado también se puede observar la formación de la fase $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ que corresponde a valores de $2\theta = 79,06^\circ$ y $50,66^\circ$ (PDF N°29-0931); y un pico en el ángulo $2\theta = 88,37^\circ$ que coincide con el pico de mayor intensidad del Ni_3N (PDF N°10-0280).

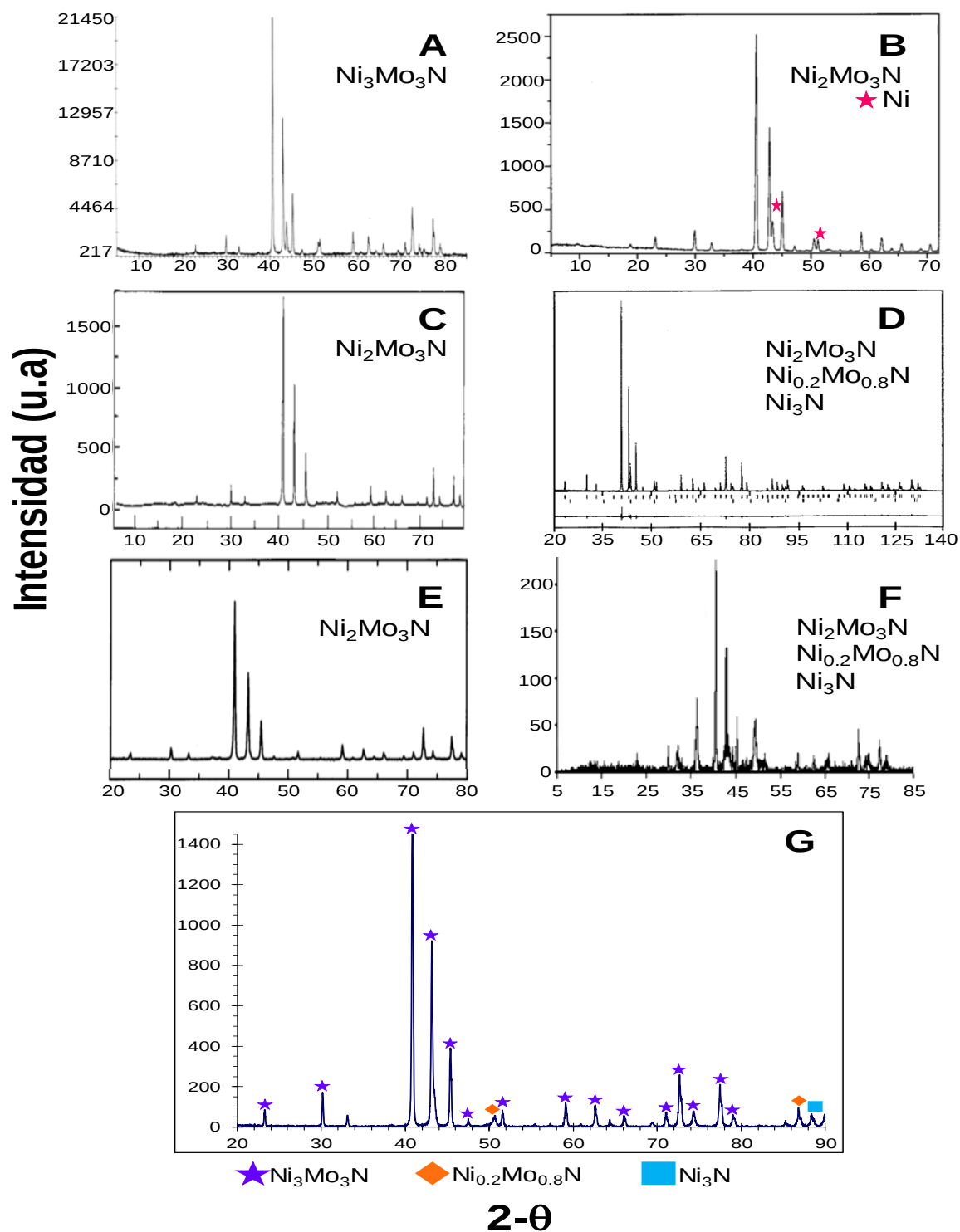


Figura 11. Difractograma de rayos X del nitrato de NiMo reportado por **A-** Bem et al. [69], **B** y **C-** Subramanya et al. [70] **D-** Alconchel et al. [60] **E-** Bussell et al. [5] **F-** Hargreaves et al. [71] **G-** nitrato de NiMo sintetizado.

6.1.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

La Figura 12 muestra el espectro IR del precursor oxídico NiMoO_4 y el catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ no soportados. El precursor oxídico presenta una banda de absorción entre 3000 y 3500 cm^{-1} que se encuentra asociada al estiramiento de los enlaces y grupos O-H de moléculas de agua en hidratación [72], por lo tanto ésta se puede asociar con la cantidad de agua o humedad que se encuentra presente en el precursor. Dicho óxido también presenta bandas a 955 y 625 cm^{-1} que son características a estiramientos $\text{Mo}=\text{O}$ y vibraciones del enlace $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ debidas a especies de MoO_3 [73], y una banda más sutil a 934 cm^{-1} debido a modos de estiramiento asimétrico $\text{Mo}=\text{O}$ de unidades tetraédricas MoO_4^{2-} , que indican la formación de NiMoO_4 .

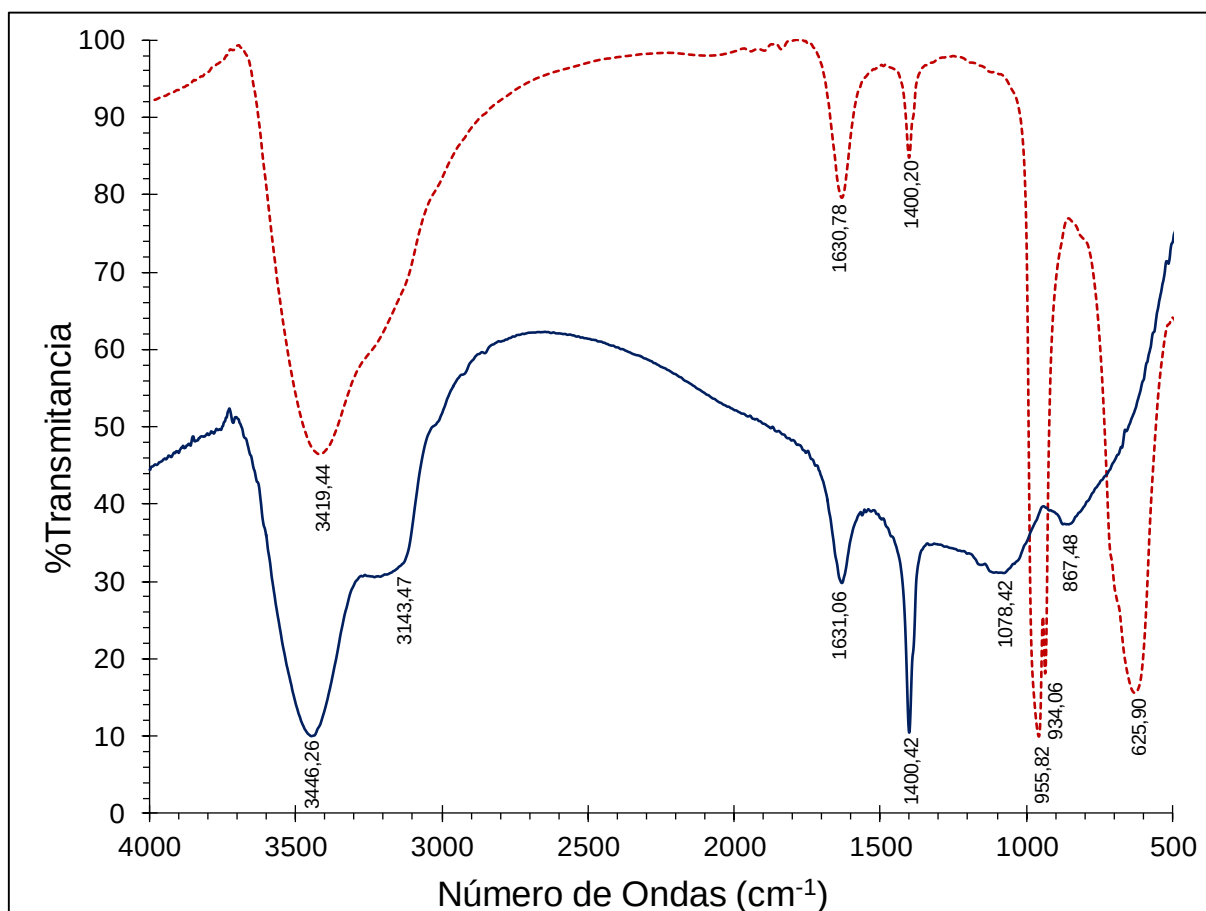


Figura 12. Espectros IR del precursor oxídico NiMoO_4 (---) y del catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (—).

Con respecto, al catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ se observa una banda de absorción ancha e intensa con dos picos entre 3000 y 3500 cm^{-1} , 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 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. En este sentido, la banda de absorción alrededor de 1631 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 IR del catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ exhibe una banda a 867 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a óxidos presentes en la superficie del catalizador como consecuencia del proceso de pasivación.

6.1.3 Análisis elemental.

En la tabla 2 se presentan los resultados de análisis elemental del catalizador fresco con el porcentaje de nitrógeno teórico calculado con la estequiometría de la fase $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ en paréntesis. Se puede constatar que el contenido de nitrógeno del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ parece ser consistente con el contenido de nitrógeno estequiométrico calculado.

Tabla 2. Análisis elemental del catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

CATALIZADOR	%Peso/Peso		
	N	C	S
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	2,948 (3,341)*	0,000	0,000

* porcentaje de nitrógeno teórico en $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

6.2 EVALUACIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO.

Antes de realizar los ensayos catalíticos de la reacción de HDS de tiofeno, el catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ fue sometido a dos procesos de pre-tratamiento, presulfuración con una mezcla de CS_2/H_2 o reducción con H_2 . La Figura 13A presenta el porcentaje de conversión en función del tiempo de la reacción de HDS de tiofeno correspondiente al catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, en donde se puede observar que en el pre-tratamiento de sulfuración, el catalizador muestra una conversión cercana al 60% al momento de iniciar la reacción, la cual va disminuyendo gradualmente hasta alcanzar el estado estacionario. Por otra parte, cuando se aplica el pre-tratamiento de reducción con H_2 se puede observar que la conversión del catalizador se encuentra alrededor de 9% al momento de iniciar la conversión, luego al minuto 15 se encuentra por encima de 20% y disminuye a través del tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. El comportamiento observado al minuto 15 puede ser atribuido a la activación inicial del catalizador por parte del azufre proveniente de la descomposición de las primeras moléculas de tiofeno en contacto con su superficie.

En la Figura 13B se muestra el porcentaje de conversión del catalizador en estado estacionario, se puede evidenciar que la conversión del catalizador en la reacción de HDS de tiofeno con el pre-tratamiento de sulfuración es de 21% y representa el doble del valor de la conversión mostrada por el catalizador cuando sólo se le aplicó el pre-tratamiento de reducción con hidrógeno, el cual fue de 10%. Este resultado sugiere que la sulfuración es un paso primordial en la activación del nitrato de NiMo para la reacción de HDS de tiofeno. Este resultado permite presumir que la fase activa para este tipo de reacción puede ser vista como una capa delgada de sulfuro de NiMo soportada sobre $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, como fue reportado por Bussell y colaboradores [5].

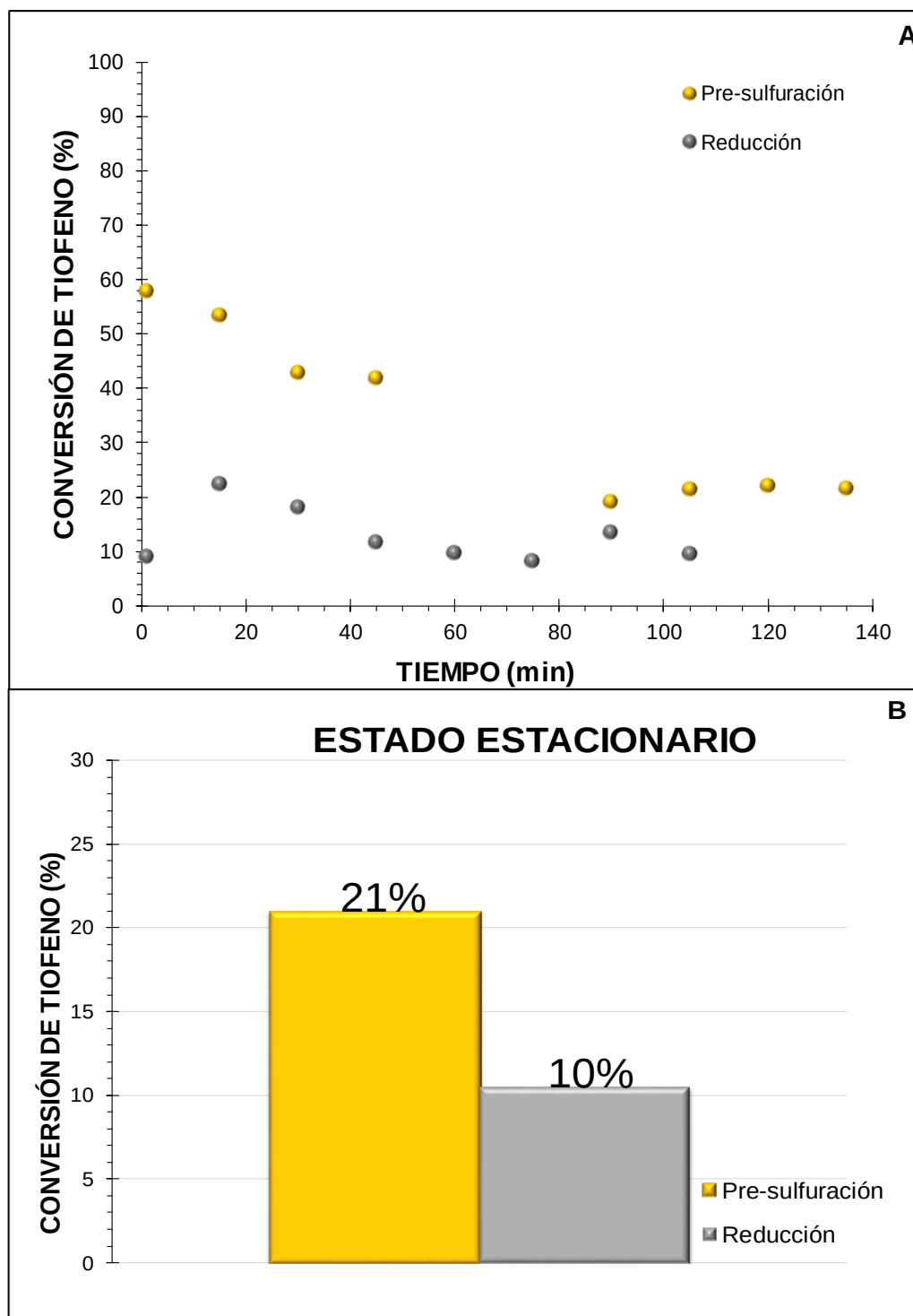


Figura 13. Conversión de la reacción de HDS de tiofeno del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ sometido a la etapa de activación de presulfuración y reducción en función del tiempo y en estado estacionario.

En la tabla 3 se muestra el análisis elemental del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 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 2,5%, es decir se evidencia una diferencia de alrededor de 0,62% 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 la aminas presentes sobre la superficie en forma de amoniaco, 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 1,386%, el cual es diferente del presentado por el catalizador fresco con un valor de 0,000%. Se presume que el contenido de carbono provenga de la corriente de CS_2/H_2 durante la presulfuración del catalizador. Además se observa que el catalizador post-reacción muestra un incremento hasta 1,518% en el contenido de carbono, lo que sugiere que este aumento sea proveniente de la molécula de tiofeno. Por otro lado, cuando se evalúo el contenido de azufre, se puede observar que el catalizador antes de la reacción muestra un valor de 5,138% el cual proviene de la corriente de CS_2/H_2 aplicada, mientras que el porcentaje mostrado luego de la reacción de HDS de tiofeno es de 6,632%. 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 en la superficie, lo cual hace suponer que se está llevando un ciclo catalítico.

Tabla 3. Análisis elemental del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ sometido a la etapa de activación de presulfuración antes y después de la reacción de HDS de tiofeno.

ETAPA DE ACTIVACIÓN	$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	%PESO/PESO		
		N	C	S
Presulfuración (CS_2/H_2)	Antes HDS	2,327	1,386	5,138
	Post-HDS	2,551	1,518	6,632

En la tabla 4 se muestra el análisis elemental del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ con la activación de reducción antes y después de la reacción de HDS de tiofeno. Dicho catalizador muestra una diferencia 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 amoniaco como consecuencia de la corriente de hidrógeno aplicado. También es importante destacar la diferencia notable en el contenido de carbono antes y después de la reacción, donde se evidencia un aumento de 0,411%, el cual puede ser atribuido únicamente de la molécula de tiofeno. Además, se puede observar un incremento del contenido de azufre desde 0,000% hasta 1,439%, lo que sugiere que se produce la presulfuración del catalizador debido al azufre proveniente de la corriente de tiofeno, pero en menor proporción con respecto al catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ cuando es sometido a la etapa de activación de presulfuración con la mezcla de CS_2/H_2 . Como se mencionó anteriormente, esta incorporación de azufre en la superficie del catalizador reducido posiblemente es responsable del incremento de la conversión hasta el minuto 15 como se observa en la Figura 13A.

Tabla 4. Análisis elemental del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ sometido a la etapa de activación de reducción antes y después de la reacción de HDS de tiofeno.

ETAPA DE ACTIVACIÓN	$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	%PESO/PESO		
		N	C	S
Reducción (H_2)	Antes HDS	2,948	0,000	0,000
	Post- HDS	2,742	0,411	1,439

6.3 MODELOS COMPUTACIONALES DE LAS SUPERFICIES DE LA FASE $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Mediante los resultados obtenidos en 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 revelaron la presencia de la fase hipotética “ $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ”, pero según lo reportado en la literatura la correcta estequiometría del nitruro de níquel y molibdeno corresponde a la fase $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ [5,60,69], por lo que los cálculos computacionales se realizaron con dicha estructura.

El nitruro de níquel-molibdeno es un cristal que pertenece al grupo espacial $P4_132$ con los parámetros de red calculados $a = b = c = 6,6367 \text{ \AA}$. 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)}. En la Figura 14 se muestran diferentes terminaciones de la superficie proveniente del plano

(111) que consta de una celda unitaria hexagonal ($a = b = 9,38\text{\AA}$). La superficie 111_4Ni3MoN_A (Figura 14A) contiene cuatro átomos de Ni, tres átomos de Mo y un átomo de N externos. La superficie 111_4Ni3MoN_B (Figura 14B) contiene cuatro átomos de Ni, tres átomos de Mo y un átomo de N externos, y la superficie 111_5Ni3MoN (Figura 14C) contiene cinco átomos de Ni, tres átomos de Mo y un átomo de N externos; en estas tres superficies los átomos de Ni, Mo y N se ubican a alturas diferentes.

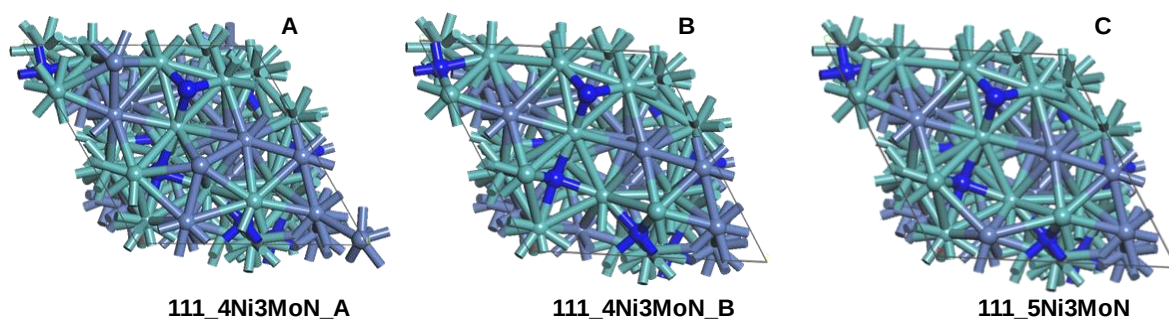


Figura 14. Vista desde arriba de diferentes terminaciones para la superficie (111) del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ **A-** 111_4Ni3MoN_A **B-** 111_4Ni3MoN_B **C-** 111_5Ni3MoN después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

El plano de índice de Miller (110) tiene una multiplicidad de doce $\{(110), (-110), (1-10), (-1-10), (101), (-101), (10-1), (-10-1), (011), (0-1-1), (0-11) \text{ y } (01-1)\}$. En la Figura 15 se muestran diferentes terminaciones de la superficie proveniente del plano (110) que consta de una celda unitaria rectangular ($a = 6,64 \text{ \AA}$, $b = 9,38 \text{ \AA}$). La superficie 110_3NiN (Figura 15A) contiene tres átomos de Ni y un átomo de N externos. La superficie 110_2Ni2MoN (Figura 15B) contiene una capa de dos átomos de Ni, dos átomos de Mo y un átomo de N externos, y la superficie 110_Ni2MoN (Figura 15C) contiene una capa un átomo de Ni, dos átomos de Mo y un átomo de N externos; en estas tres superficies los átomos de Ni, Mo y N se ubican a alturas diferentes.

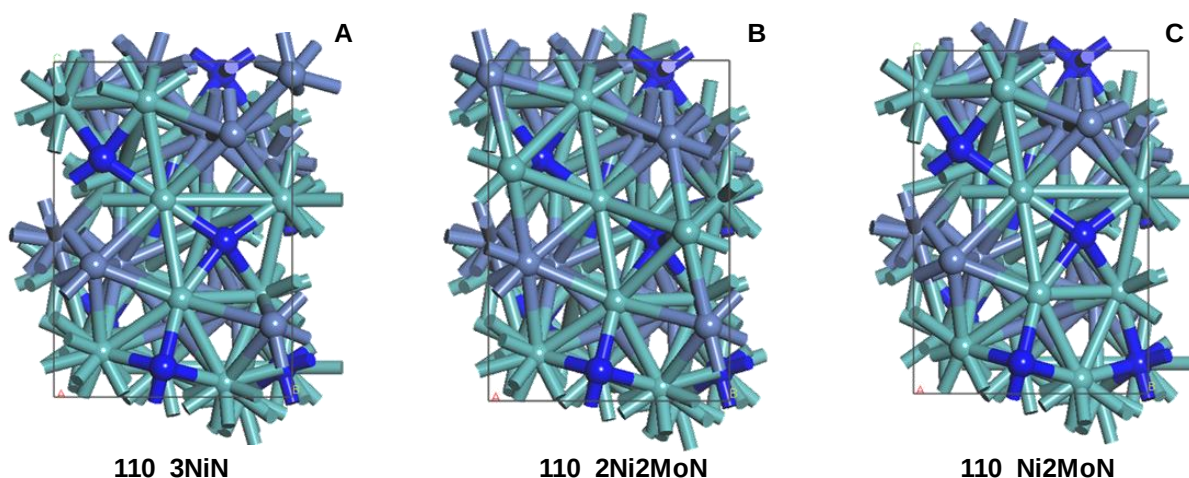


Figura 15. Vista desde arriba de diferentes terminaciones para la superficie (110) del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ **A-** 110_3NiN **B-** 110_2Ni2MoN **C-** 110_Ni2MoN después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

El plano de índice de Miller (100) tiene una multiplicidad de seis $\{(100), (-100), (010), (0-10), (001), (00-1)\}$. En la Figura 16 se muestran diferentes terminaciones de la superficie proveniente del plano (100) que consta de una celda unitaria cuadrada ($a = b = 6,64 \text{ \AA}$). La superficie 100_2Ni2MoN (Figura 16A) contiene dos átomos de Ni, dos átomos de Mo y un átomo de N externos. La superficie 100_2Ni3MoN (Figura 16B) contiene dos átomos de Ni, tres átomos de Mo y un átomo de N externos, y la superficie 100_Ni2MoN (Figura 16C) contiene un átomo de Ni, dos átomos de Mo y un átomo de N externos; en estas tres superficies los átomos de Ni, Mo y N se ubican a alturas diferentes.

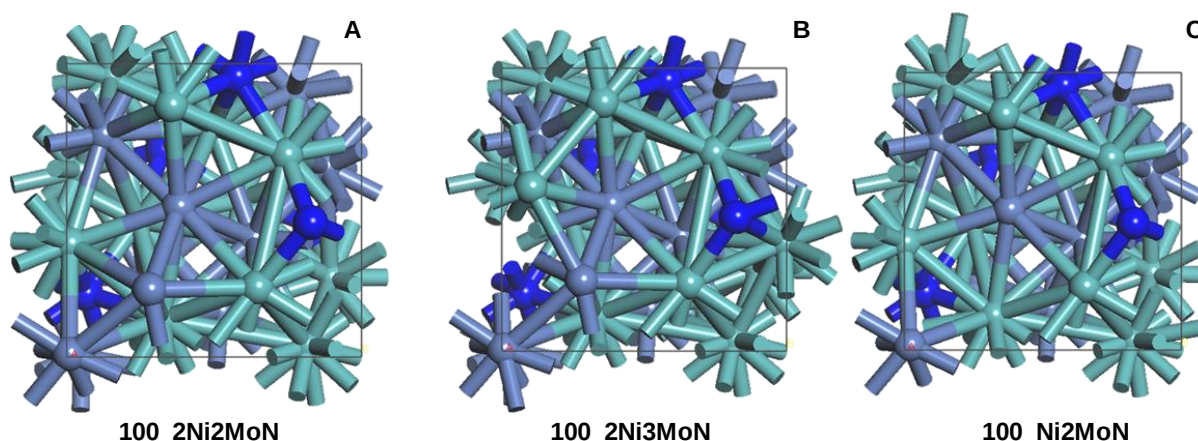


Figura 16. Vista desde arriba de diferentes terminaciones para la superficie (100) del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ **A-** 100_2Ni2MoN **B-** 100_2Ni3MoN **C-** 100_Ni2MoN después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

6.4 ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE LAS SUPERFICIES DE LA FASE $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Con el fin de estudiar la estabilidad de las superficies de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ se planteó una aproximación termodinámica para calcular la energía superficial, γ , 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. 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 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ donde el término $\left(\frac{y}{2} - \frac{x}{4} - z\right)$ de la ecuación (15) es igual a cero. En este tipo de grafico la superficie más estable es la que presente la energía superficial más baja a un valor de μ_{N} dado.

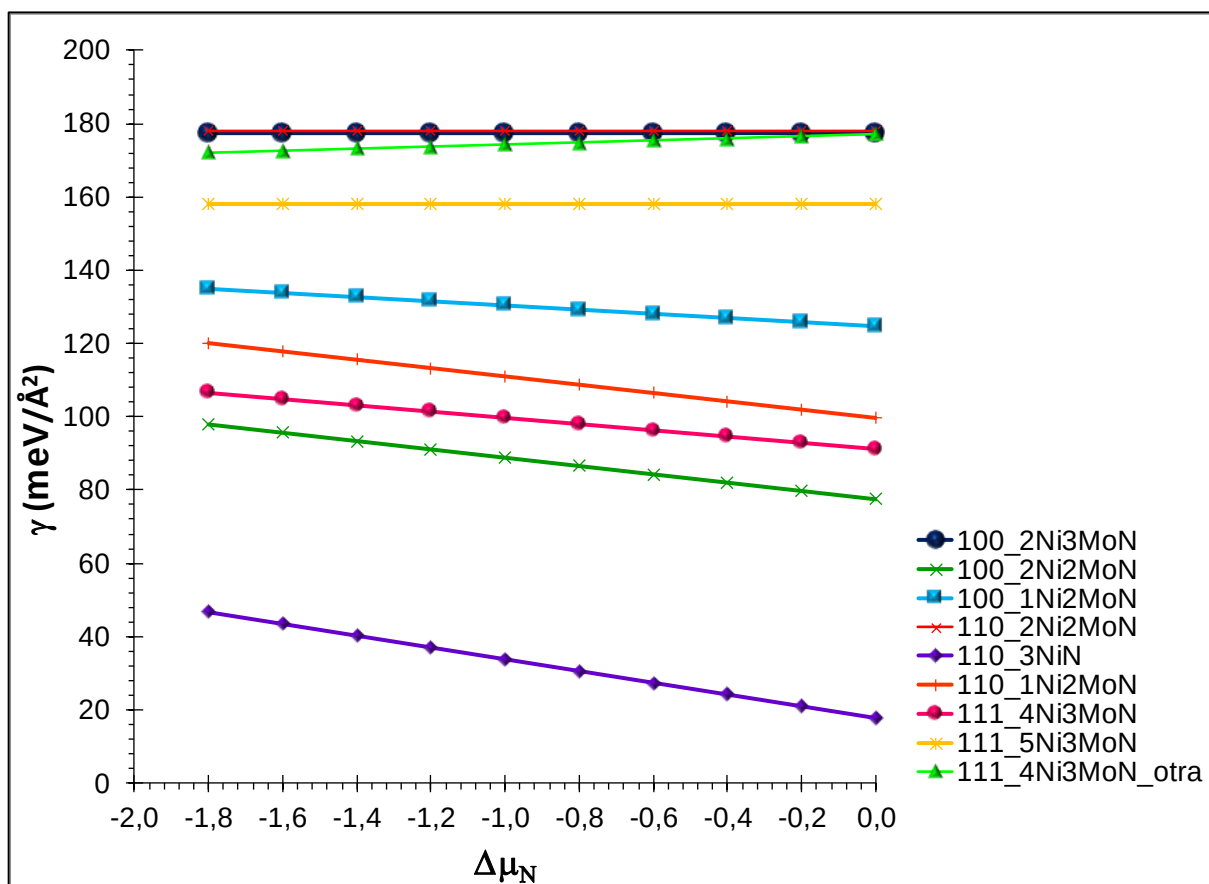


Figura 17. Variación de la energía superficial, γ , en función de la variación del potencial químico de nitrógeno para el $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

En la Figura 17 se puede observar que la superficie 110_3NiN fue la superficie más estable en todo el rango de potencial químico de nitrógeno estudiado, además se puede observar como su estabilidad aumenta a medida que el potencial químico de nitrógeno aumenta. La superficie 100_2Ni2MoN fue la segunda más estable en todo el rango del potencial químico de nitrógeno. La superficie 111_4Ni3MoN fue la tercera más estable en todo el rango del potencial químico de nitrógeno. Debido a que la superficie 110_3NiN 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.

6.5 ADSORCIÓN DE TIOFENO SOBRE LA SUPERFICIE (110_3NiN) REDUCIDA.

De la metodología experimental se conoce que después del proceso de síntesis del catalizador a través de un proceso de nitruración, se realiza una etapa denominada pasivación, en la cual el catalizador es expuesto a una mezcla de oxígeno con argón para formar una capa delgada de óxido y proteger el catalizador. Por lo que, cuando se simuló la superficie del catalizador sometido al pre-tratamiento de reducción, se utilizó la superficie proveniente del corte en el plano que presentó la menor energía superficial 110_3NiN, ya que se plantea que todo ese oxígeno presente en la superficie se elimina en forma de agua.

Para estudiar la adsorción de tiofeno sobre el modelo de la superficie reducida, se consideró la adsorción de la molécula paralela y perpendicular a la superficie en dos sitios de adsorción diferentes. Estos sitios de adsorción son etiquetados como Ni* y tri-coordinado, tal como se muestra en la Figura 18. El sitio Ni* consiste en un solo átomo de níquel, mientras que el sitio tri-coordinado consiste en dos átomos de molibdeno y un átomo de níquel enlazados entre sí.

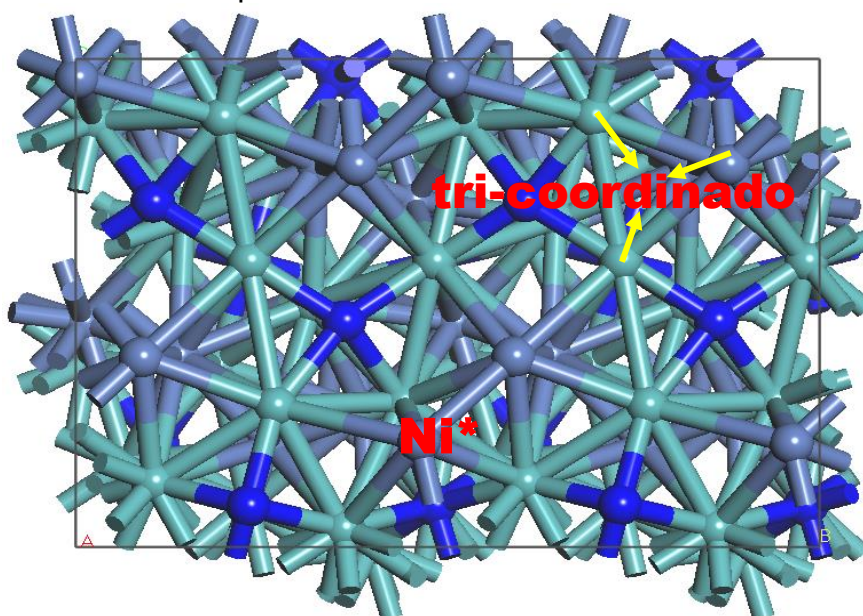


Figura 18. Vista desde arriba del modelo de la superficie del catalizador reducido para el $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. Sobre esta superficie se presentan dos sitios de adsorción etiquetados como Ni* y tri-coordinado. Las esferas moradas, verdes y azul oscuro son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

En la Figura 19 se muestra la adsorción de la molécula de tiofeno paralela (Figura 19A y 19B, modelo I) y perpendicular (Figura 19C y 19D, modelo II) a la superficie reducida 110_3NiN en el sitio de adsorción Ni*. Para la adsorción paralela del tiofeno se obtuvo un modo de adsorción η^3 donde el átomo de azufre se encuentra coordinado a un átomo de níquel (sitio Ni*) y los átomos de carbono C2 y C3 están coordinados al átomo de níquel adyacente (modelo I). Para la adsorción perpendicular del tiofeno se obtuvo un modo de adsorción η^1 donde el átomo de azufre se encuentra coordinado a un átomo de níquel, sitio Ni* (modelo II).

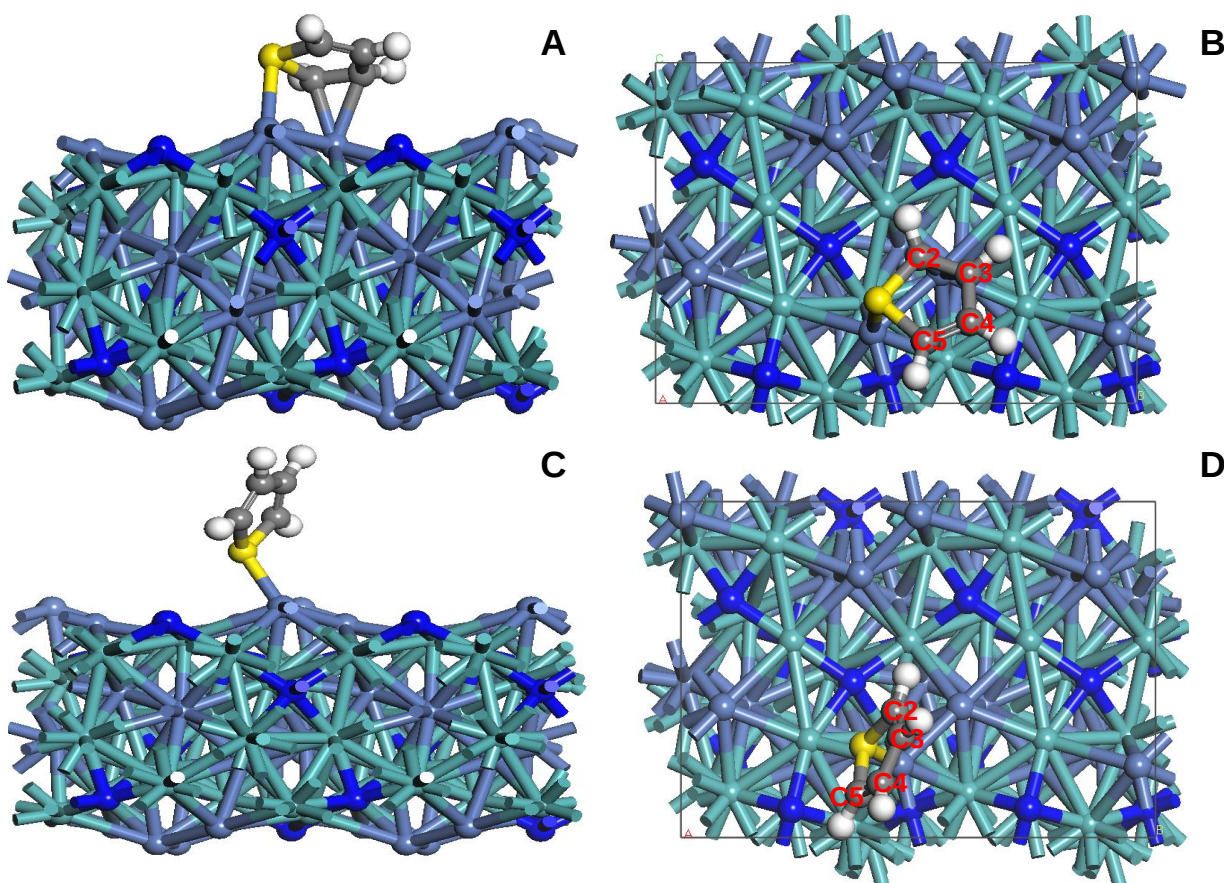


Figura 19. A- Vista lateral B- Vista desde arriba de la adsorción paralela de tiofeno sobre el sitio Ni* del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del Ni₂Mo₃N (modelo I). C- Vista lateral D- Vista desde arriba de la adsorción perpendicular de tiofeno sobre el sitio Ni* del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del Ni₂Mo₃N (modelo II) después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

En la tabla 5 se muestran las energías de adsorción para los modelos I y II. Se puede observar que en ambos casos las energías de adsorción son exotérmicas, siendo 12 kcal/mol más negativa para el modelo I, por lo que se sugiere que la adsorción de la molécula de tiofeno paralela a la superficie está más favorecida. Por otra parte, al comparar las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre con respecto a la molécula adsorbida en el modelo I se puede observar que durante la adsorción se produce el elongamiento de los enlaces S-C2, S-C5 y C2-C3. En el caso particular del enlace C2-C3, este pasa de ser un enlace doble (1,376 Å) a un enlace simple (1,439 Å), con la inclinación fuera del plano del tiofeno de los enlaces C2-H y C3-H debido a la rehibridización del enlace C2-C3. Para la adsorción en el modelo II no se observaron cambios significativos en las distancias de enlace con respecto a la molécula libre (fase gaseosa).

Tabla 5. Energías de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el sitio Ni*, modelos I y II. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.

Modelo	E _{ads} (kcal/mol)	d (S-C) Å		d (C-C) Å	d (C-C) Å	d (C-C) Å
		S-C2	S-C5	C2-C3	C3-C4	C4-C5
I	-28,85	1,779; (1,714)	1,752 (1,714)	1,439 (1,376)	1,445 (1,423)	1,367 (1,376)
II	-16,23	1,732; (1,714)	1,732 (1,714)	1,369 (1,376)	1,431 (1,423)	1,369 (1,376)

Por otra parte, en la Figura 20 se muestra la adsorción de la molécula de tiofeno paralela (Figura 20A y 20B, modelo III) y perpendicular (Figura 20C y 20D, modelo IV) a la superficie reducida 110_3NiN en el sitio de adsorción tri-coordinado. Para la adsorción paralela se obtuvo un modo de adsorción del tipo η^3 (modelo III). En esta configuración el átomo azufre y el átomo C4 están enlazados a los dos átomos de molibdeno del sitio tri-coordinado, mientras que el átomo C5 se encuentra enlazado al átomo de níquel. En el modelo IV, la configuración perpendicular a la superficie fue utilizada como punto de partida para la optimización geométrica, en donde el átomo

de azufre de la molécula de tiofeno se encontraba enlazado a todos los átomos del sitio tri-coordinado. Después del proceso de optimización, la molécula de tiofeno adopto una configuración paralela a la superficie, en donde se observó una adsorción disociativa generándose la ruptura del enlace S-C2.

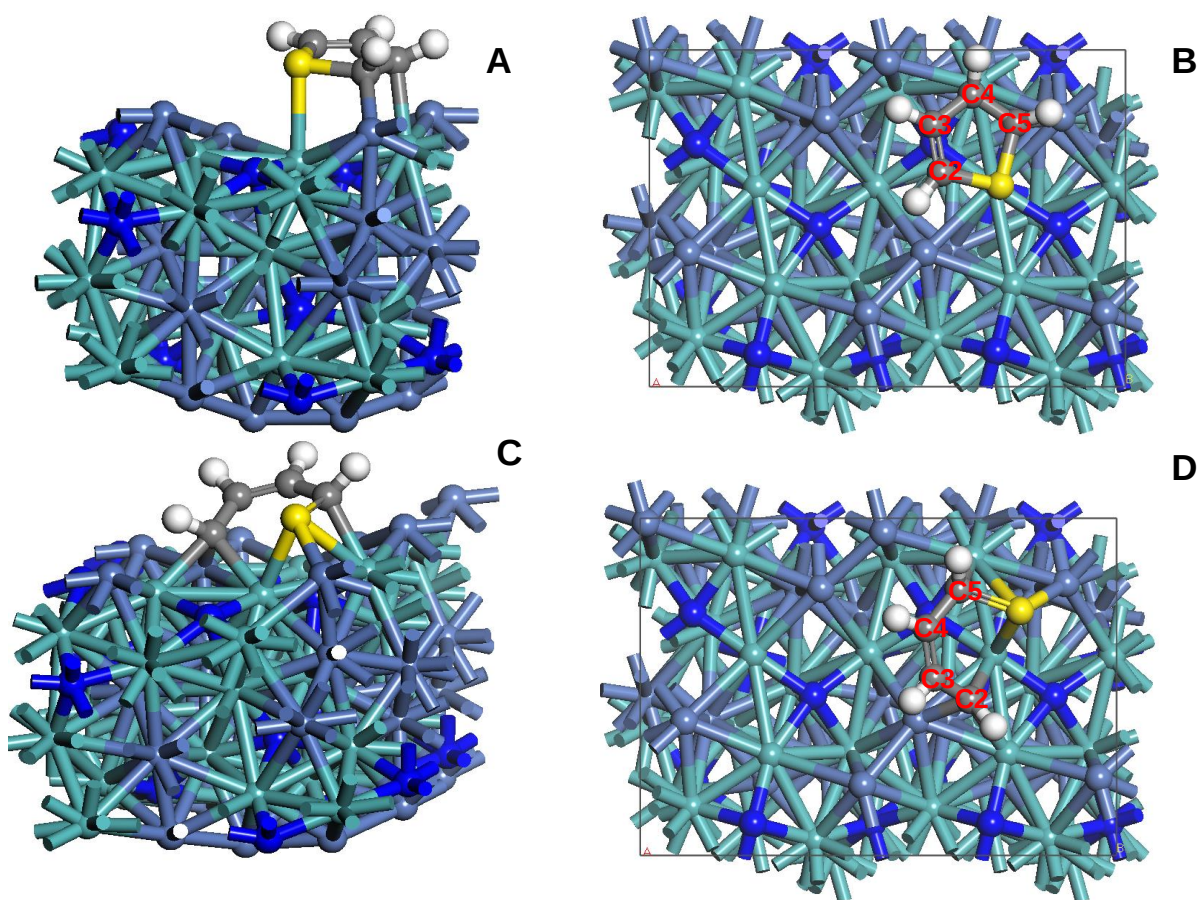


Figura 20. A- Vista lateral B- Vista desde arriba de la adsorción paralela de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo III). C- Vista lateral D- Vista desde arriba de la adsorción perpendicular de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie reducida 110_3NiN del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo IV) después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

En la tabla 6 se muestran las energías de adsorción para los modelos III y IV. Se puede observar que en ambos casos las energías de adsorción son exotérmicas siendo 22 kcal/mol más negativa para el modelo IV. Además, al comparar las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre con respecto a la molécula adsorbida en el modelo III se puede observar que durante la adsorción se produce el elongamiento de los enlaces S-C2, S-C5 y C4-C5. En el caso particular del enlace C4-C5, este pasa de ser un enlace doble (1,376 Å) a un enlace simple (1,484 Å), con la inclinación fuera del plano del tiofeno de los enlaces C4-H y C5-H debido a la rehibridización del enlace C4-C5. Por otro lado, para la adsorción en el modelo IV se produce la ruptura del enlace S-C2 y el elongamiento de los enlaces S-C5, C2-C3 y C4-C5. En el caso particular de los enlaces C2-C3 y C4-C5, estos pasan de ser enlaces dobles (1,376 Å) a enlaces simples (1,452 y 1,447 Å, respectivamente), con la inclinación fuera del plano del tiofeno de los enlaces C2-H y C5-H debido a la rehibridización de dichos enlaces. Además, el enlace C3-C4 pasa de ser un enlace simple (1,423 Å) a un enlace doble (1,399 Å).

Tabla 6. Energía de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el sitio tri-coordinado, modelo III y IV. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.

Modelo	E _{ads} (kcal/mol)	d (S-C) Å		d (C-C) Å	d (C-C) Å	d (C-C) Å
		S-C2	S-C5	C2-C3	C3-C4	C4-C5
III	-26,11	1,760; (1,714)	1,808 (1,714)	1,360 (1,376)	1,452 (1,423)	1,484 (1,376)
IV	-48,23	----	1,837 (1,714)	1,452 (1,376)	1,399 (1,423)	1,447 (1,376)

Al comparar las energías de adsorción de la molécula de tiofeno de los cuatro modelos estudiados para la superficie reducida, se obtiene que la adsorción disociativa del tiofeno (modelo IV), es el proceso más exotérmico por lo que se sugiere que este tipo de adsorción es el más favorecido.

6.6 ADSORCIÓN DE TIOFENO SOBRE LA SUPERFICIE (110_3NiN) PRESULFURADA.

Con el objetivo de simular las condiciones del pre-tratamiento 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 sulfuro de NiMo sobre la superficie ^[5]. 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.

La evaluación del efecto del pre-tratamiento de sulfuración en la adsorción de tiofeno, se inició con el estudio de la adsorción de azufre sobre la superficie más estable obtenida 110_3NiN, para evaluar la formación de una monocapa de azufre sobre el catalizador. En la Figura 21 se muestra la superficie 110_3NiN con diferentes contenidos de azufre en diferentes posiciones sobre la superficie. En la Figura 21A se muestra la superficie 110_3NiN_6S que corresponde a la superficie totalmente recubierta de azufre, mientras que en las Figuras 21B, 21C y 21D se muestran las superficies 110_3NiN_5S1, 110_3NiN_5S2 y 110_3NiN_5S3 que corresponden a las superficies con la remoción de un átomo de azufre para la formación de un sitio coordinativamente insaturado, 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]. Estos sitios para la remoción de azufre fueron seleccionados ya que corresponden a los sitios Ni* (110_3NiN_5S1) y tri-coordinado (110_3NiN_5S2 y 110_3NiN_5S3) en el modelo utilizado para representar la superficie reducida.

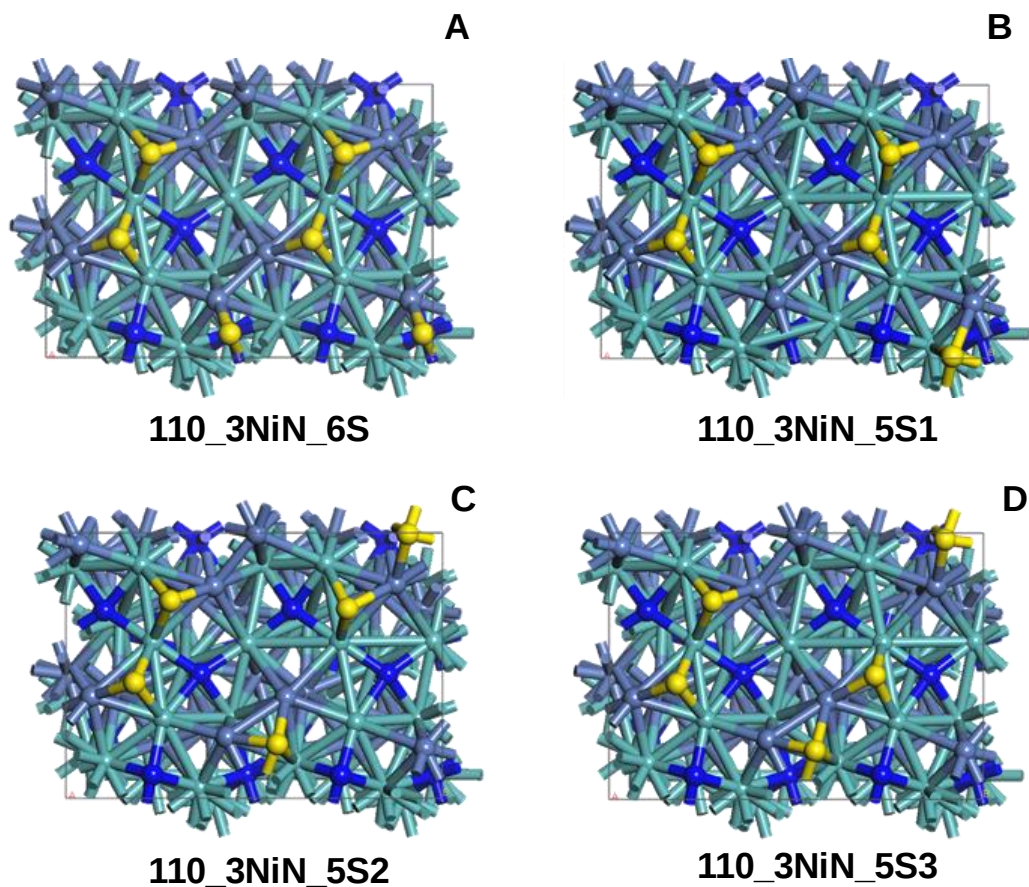


Figura 21. Vista desde arriba de la superficie 110_3NiN con diferentes recubrimientos de azufre. **A-** 110_3NiN_6S **B-** 110_3NiN_5S1 **C-** 110_3NiN_5S2 **D-** 110_3NiN_5S3. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro y amarillas son los átomos de Ni, Mo, N y S respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

En la tabla 7 se muestran las energías relativas de las superficies 110_3NiN_5S1, 110_3NiN_5S2 y 110_3NiN_5S3 con respecto al modelo de superficie que presentó la menor energía (110_3NiN_5S3). Al comparar las energías relativas de las superficies 110_3NiN_5S2 y 110_3NiN_5S3, se obtuvo una diferencia de 0,06 kcal/mol, ya que los sitios donde se removieron los átomos de azufre son sitios equivalentes sobre la superficie (sitio tri-coordinado). Mientras que, la diferencia de energía de la superficie 110_3NiN_5S1 con respecto a la superficie 110_3NiN_5S3

fue 2,55 kcal/mol mayor. Por consiguiente, la superficie 110_3NiN_5S3 fue utilizada para evaluar el efecto del pre-tratamiento de sulfuración en la adsorción de tiofeno.

Tabla 7. Energías relativas de las superficies 110_3NiN_5S1, 110_3NiN_5S2 y 110_3NiN_5S3 con respecto al modelo de superficie con la menor energía (110_3NiN_5S3).

SUPERFICIE	Energía relativa (kcal/mol)
110_3NiN_5S1	2,55
110_3NiN_5S2	0,06
110_3NiN_5S3	0,00

En la Figura 22 se muestra la adsorción de la molécula de tiofeno paralela (Figura 22A y 22B, modelo V) y perpendicular (Figura 22C y 22D, modelo VI) a la superficie presulfurada 110_3NiN_5S3 que corresponde al sitio tri-coordinado. Para la adsorción paralela del tiofeno (modelo V) se obtuvo un modo de adsorción η^2 donde los átomos de C4 y C5 están coordinados a un átomo de níquel. Para la adsorción perpendicular del tiofeno (modelo VI) se obtuvo un modo de adsorción η^1 donde el átomo de azufre se encuentra coordinado a un átomo de níquel.

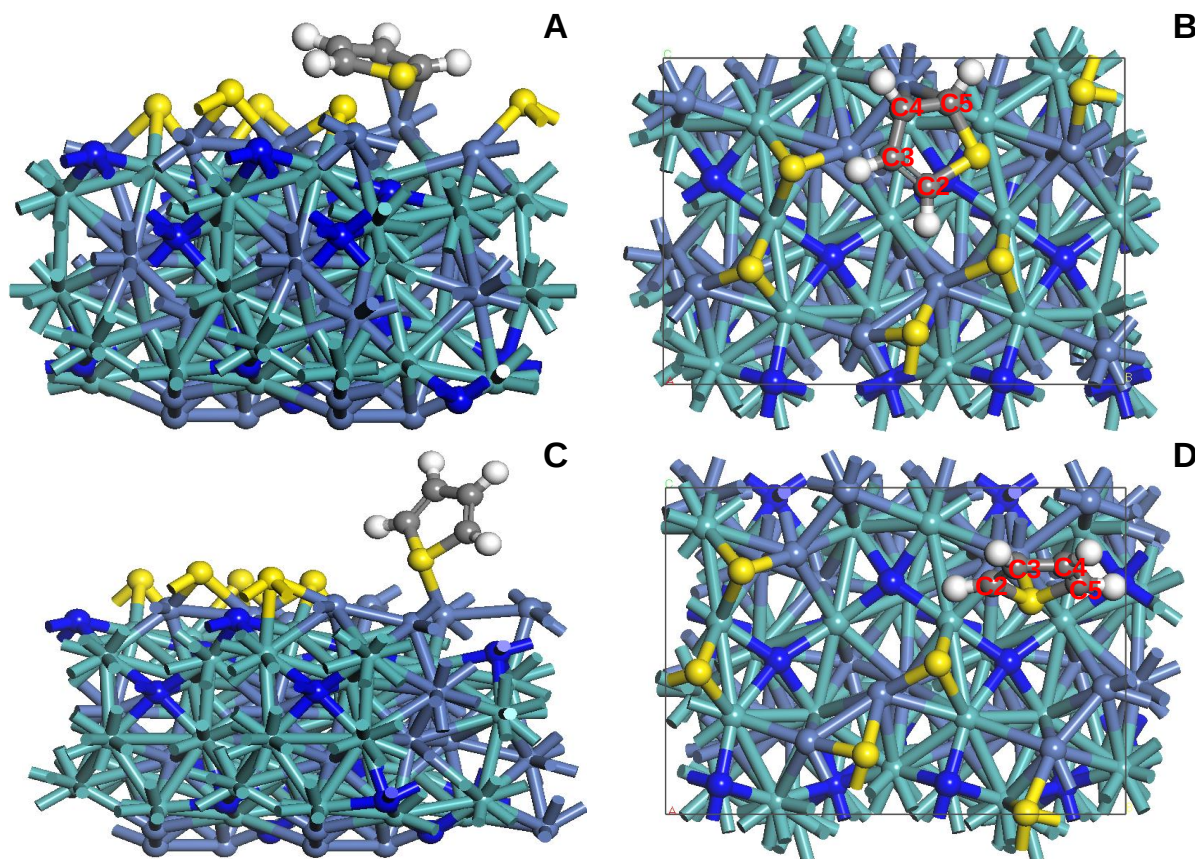


Figura 22. A- Vista lateral B- Vista desde arriba de la adsorción paralela de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie presulfurada 110_3NiN_5S3 del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo V). C- Vista lateral D- Vista desde arriba de la adsorción perpendicular de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado del modelo de la superficie presulfurada 110_3NiN_5S3 del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (modelo VI) después de la optimización geométrica. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H respectivamente. Las líneas grises representan las celdas unitarias.

Las energías de adsorción para los modelos V y VI se muestran en la tabla 8, las cuales son exotérmicas. Por otra parte, al comparar las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre con respecto a la molécula adsorbida en el modelo V se puede observar que durante la adsorción se produce el elongamiento de los enlaces S-C2, S-C5 y C4-C5. En el caso particular del enlace C4-C5, este pasa de ser un enlace doble (1,376 Å) a un enlace simple (1,408 Å), con la inclinación fuera del plano

del tiofeno de los enlaces C4-H y C5-H debido a la rehibridización del enlace C4-C5. Para la adsorción en el modelo VI no se observaron cambios significativos en las distancias de enlace con respecto a la molécula libre (fase gaseosa).

Tabla 8. Energías de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el sitio tri-coordinado, modelos V y VI. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.

Modelo	E _{ads} (kcal/mol)	d (S-C) Å		d (C-C) Å	d (C-C) Å	d (C-C) Å
		S-C2	S-C5	C2-C3	C3-C4	C4-C5
V	-5,76	1,736; 1,746 (1,714)		1,368 (1,376)	1,432 (1,423)	1,408 (1,376)
VI	-6,99	1,737; 1,736 (1,714)		1,366 (1,376)	1,432 (1,423)	1,367 (1,376)

Por otra parte, desde los trabajos de Chianelli y colaboradores [74], se han planteado diversos estudios donde se expone que existe una relación estructura/actividad en HDS. Estos autores basaron su interpretación en los resultados obtenidos de actividad catalítica en función de la fuerza de enlace metal-azufre de los sulfuros de metales de transición másicos, 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 (entre -10 y -190 kcal/mol) sería desactivado por la fuerte adsorción de azufre sobre su superficie, mientras que, un catalizador con un calor de formación muy bajo (entre -2 y -4 kcal/mol) no sería lo suficientemente activo para promover la ruptura del enlace C-S debido a la débil adsorción del compuesto a hidrodeshulfurar (tiofeno, dibenzotiofeno, entre otros). La actividad óptima fue obtenida en un valor intermedio de calor de formación (entre -5 y -9 kcal/mol).

Al comparar la conversión de tiofeno medida experimentalmente con las energías de adsorción de tiofeno de los seis modelos estudiados para la superficie reducida (modelo I, II, III y IV) y la superficie presulfurada (modelo V y VI), se puede inferir que esta conversión puede estar relacionada con la fuerza del enlace metal-azufre que se refleja en los valores de energías de adsorción, a través de los cuales se puede constatar que las superficies presulfuradas presentaron energías de adsorción intermedias. Se observó una fuerte adsorción de la molécula de tiofeno en la superficie reducida de hasta 42 kcal/mol más exotérmica que la adsorción sobre una vacancia de azufre sobre el modelo de la superficie presulfurada (modelo V y VI) siendo la adsorción en el sitio tri-coordinado más favorecida. Con este resultado se puede inferir que efectivamente ambos metales (Ni y Mo) forman parte del sitio activo.

Con los resultados obtenidos experimentalmente y a través de cálculos teóricos proponemos que la incorporación de átomos de azufre en la superficie del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ a través de un pre-tratamiento de sulfuración produce un incremento de la conversión de tiofeno con respecto al catalizador reducido, ya que la presencia de estos átomos de azufre en la vecindad del sitio activo compensa parte de la deficiencia de electrones del mismo, produciéndose así una disminución de la fuerza del enlace con el azufre de la molécula de tiofeno.

VII. CONCLUSIONES.

- Se logró la síntesis del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ por medio del método de reacción a temperatura programada del óxido precursor del NiMoO_4 , la cual fue confirmada por medio del análisis de difracción de rayos X.
- La sulfuración es un paso primordial en la activación del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. Se evidenció a través del porcentaje de conversión de tiofeno que el catalizador pre-sulfurado presentó el doble del porcentaje mostrado por el material reducido con H_2 .
- Se determinó mediante el cálculo teórico que la superficie 110_3NiN es la más estable termodinámicamente para el catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, por lo cual fue el modelo de superficie utilizado para estudiar la adsorción de tiofeno sobre el catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.
- Se determinó que en la superficie 110_3NiN, el sitio tri-coordinado fue el más favorecido para la adsorción de tiofeno, sobre los modelos para el catalizador reducido y pre-sulfurado. Además, se corroboró que efectivamente ambos metales (Ni y Mo) forman parte del sitio activo.
- La energía de adsorción de la molécula de tiofeno en la superficie reducida fue mucho más exotérmica en comparación con la energía de adsorción obtenida para la superficie pre-sulfurada del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. 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 del catalizador conlleva a cambios electrónicos que juegan un papel muy importante, moderando la energía de adsorción de tiofeno en la HDS.

VIII. BIBLIOGRAFÍA.

1. Katzer JR, Ramage MP, Sapre V. Petroleum refining: poised for profound changes. Chem Eng Prog. Jul 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. [cited 2014 Sept 8]. 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. [cited 2014 Sept 8]. Disponible en: http://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo_Azufre_ICCT_2003.pdf
4. Topsøe H, Clausen BS, Massoth FE. Hydrotreating Catalysis. In: John RA, Boudart M, editors. Catalysis. 11 vols. 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. Nov 2003;86:191-209.
6. McKay D. Catalysis over Molybdenum Containing Nitride Materials [dissertation]. Glasgow, Escocia: University of Glasgow; 2007.
7. Korlann S, Diaz B, Bussell ME. Synthesis of Bulk and Alumina-Supported Bimetallic Carbide and Nitride Catalysts. Chem Mater. 2002;14(10):4049-4058.
8. 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.

9. Raybaud P. Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling. *Appl Catal A Gen.* 16 Abr 2007;322:76-91.

10. Knudsen KG, Cooper BH, Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diésel. *Appl Catal A Gen.* 6 Dic 1999;189(2):205-215.

11. Fedin VP, Czyzniewska J, Prins R, Weber T. Supported molybdenum–sulfur cluster compounds as precursors for HDS catalysts. *Appl Catal A Gen.* 14 May 2001;213(1):123-132.

12. Petróleos de Venezuela, S.A. [homepage on the Internet]. Caracas: Ministerio del Poder Popular de Petróleo y Minería; c2014 [consultado 01 Agosto de 2014]. Disponible en: <http://www.pdvsa.com>.

13. Marroquin GJ. Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados [tesis doctoral]. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada; 2007.

14. Contreras DL. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo preparados vía carburación y soportados sobre MCM-48 [tesis]. Mérida: Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Cinética y Catálisis; 2012.

15. Whitehurst DD, Isoda T, Mochida I. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Advances in Catalysis.* 1998;42:345-471.

16. Lobos PS. Estudio teórico de la interacción de hidrógeno con agregados moleculares MoS_2 [tesis de maestría]. Caracas: Universidad Simón Bolívar. Departamento de Química; 1998.
17. Ren J, Huo C-F, Wen X-D, Cao Z, Wang J, Li Y-W, et al. Thiophene Adsorption and Activation on $\text{MoP}(001)$, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}(100)$, and $\text{Ni}_2\text{P}(001)$: Density Functional Theory Studies. *J Phys Chem B*. 2006;110(45):22563-22569.
18. Ramos B. Estudio de las propiedades de torresistencia de catalizadores de hidrogenación profunda de aromáticos [tesis]. Cumaná: Universidad de Oriente. Departamento de Química; 1998.
19. Chianelli RR, Daage M, Ledoux MJ. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. *Advances in Catalysis*. 1994;40:177-232.
20. Wang A, Wang Y, Kabe T, Chen Y, Ishihara A, Qian W, et al. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: II. Sulfided Ni–Mo Catalysts. *J Catal*. 10 Sept 2002;210(2):319-327.
21. Matos OL. Estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de Mo, Ni y Fe en reacciones de hidrodeshulfuración de moléculas tipo dibenzotiofeno presentes en Diesel [tesis]. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2009.
22. Rabarihoela-Rokotovao V, Brunet S, Perot G, Diehl, F. Effect of H_2S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Appl Catal A Gen*. 7 Jun 2006;306:34-44.
23. Landau MV. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catal Today*. 20 Jun 1997;36(4):393-429.

24. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today*. 1 Nov 2003;86:211-263.
25. Ito E, van Veen R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catal Today*. 15 Sept 2006;116(4):446-460.
26. Owens P, Amberg C. Characterization and HDS activity of cobalt molybdenum nitrides. *Advances in Chemistry Series*. 1961;33:181.
27. Kwart H, Schuit GCA, Gates BC. Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: The reaction mechanism. *J Catal*. 1 En 1980;61(1):128-134.
28. Angelici RJ. Heterogeneous catalysis of the hydrodesulfurization of thiophenes in petroleum: an organometallic perspective of the mechanism. *Acc Chem Res*. Nov 1988;21(11):387-394.
29. Levine IN. *Fisicoquímica*. 2 vols. 5a ed. Madrid: Mc Graw-Hill/Interamericana de España; 2004.
30. Corma A, Kumar D. Possibilities of mesoporous materials in catalysis. *Stud Surf Sci Catal*. 1998;117:201-222.
31. 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.
32. 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.

33. 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.
34. Izquierdo JF, Cunill F, Tejero J, Iborra M, Fité C. Cinética de las Reacciones Químicas. Barcelona: Edicions Universitat Barcelona; 2004.
35. Gates B, Katzer J, Shuit G. Chemistry of catalytic processes. New York: McGraw-Hill; 1979.
36. Grange, P. Catalytic hydrodesulfurization. Cat Rev Sci Eng. 1980;21:135-181.
37. Hagenbach PG. Courty B. Delmon. Catalytic activity of cobalt and molybdenum sulfides in the hydrogenolysis of thiophene, hydrogenation of cyclohexene, and isomerization of cyclohexane. J Catal. Nov 1971;23(2):295-298.
38. Topsøe H, Clausen BS, Candia R, Wivel C, Mørup S. *In situ* Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase. J Catal. Abr 1981;68(2):433-452.
39. 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.
40. 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.

41. Chen JG. Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surfaces: Preparation, Characterization, and Reactivities. *Chem Rev.* 20 Jun 1996;96(4):1477-1498.
42. Weil KS, Kumta PN. Synthesis of a New Ternary Nitride, $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{N}$, with a Unique η -Carbide Structure. *J Solid State Chem.* Dic 1997;134(2):302-311.
43. Kapoor R, Oyama ST, Friihberger B, DeVries BD, Chen JG. Characterization of early transition metal carbides and nitrides by NEXAFS. *Catal Letters.* 1995;34:179-189.
44. Oyama ST. Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides. *Catal Today.* 1992;15:179-200.
45. Pierson HO. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides.* New Jersey: Noyes Publications; 1996.
46. Fernández GA, Grimvall G. Cohesive properties and vibrational entropy of 3d-transition metal carbides. *J Phys Chem Solids.* En 1992;53(1):105-125.
47. Toth L. *Transition metal carbides and nitrides.* New York: Academic Press; 1971.
48. Volpe L, Boudart M. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I. Nitrides. *J Phys Chem Solids.* Oct 1985;59(3):332-347.
49. Lee JS, Volpe L, Ribeiro FH, Boudart M. Molybdenum carbide catalysts: II. Topotactic synthesis of unsupported powders. *J Catal.* Jul 1988;112(1):44-53.
50. Choi J-G, Curl RL, Thompson LT. Molybdenum nitride catalysts: I. Influence of the synthesis factors on structural properties. *J Catal.* Mzo 1994;146(1):218-227.

51. Jenkins R, Snyder R. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. 138 vols. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1996.
52. Atkins PW, Jones L. Principios de química: los caminos del descubrimiento. 3a ed. Buenos Aires: Medica Panamericana; 2006.
53. Brito J. Caracterización de catalizadores a base de molibdeno mediante el estudio de su reducibilidad [tesis doctoral]. Caracas: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química; 1987.
54. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Análisis Instrumental. 5a ed. Madrid: McGraw-Hill; 2001.
55. Askeland DR, Phulé PP. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 4a ed. México, D.F.: Thomson; 2004.
56. Viñes SF. Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición [tesis doctoral]. Barcelona: Universidad de Barcelona. Facultad de Química. Departamento de Química Física; 2008.
57. 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.
58. Reif D. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. New York: McGraw-Hill; 1965.
59. 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.

60. Alconchel S, Sapiña F, Beltrán D, Beltrán A. Chemistry of interstitial molybdenum ternary nitrides M_nMo_3N ($M = Fe, Co, n = 3$; $M = Ni, n = 2$). *J Mater Chem.* 1998;8(8):1901-1909.
61. Hohenberg P, Khon W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 9 Nov 1964;136(3B):B864-B871.
62. Khon W, Sham LS. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev.* 15 Nov 1965;140(4A):A1133-A1138.
63. Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev A.* 15 Sept 1988;38(6):3098-3100.
64. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B.* 15 Ene 1988;37(2):785-789.
65. Alconchel S, Sapiña F, Beltrán D, Beltrán A. A new approach to the synthesis of molybdenum bimetallic nitrides and oxynitrides. *J Mater Chem.* 1999;9:749-755.
66. 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.
67. Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys Rev B.* 15 May 1994;49:14251-14269.
68. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett.* 28 Oct 1996;77(18):3865-3868.

69. Bem DS, Gibson CP, zur Loye H-C. Synthesis of Intermetallic Nitrides by Solid-state Precursor Reduction. *Chem Mater.* 1993;5(4):397-399.
70. Subramanya HP, Hegde MS, Sooryanarayana K, Guru RT, Subbanna GN. $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$: A New Ternary Interstitial Nitride with a Filled β -Manganese Structure. *Inorg Chem.* 1998;37(16):4128-4130.
71. Hargreaves JS, McKay D. A comparison of the reactivity of lattice nitrogen in $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ and $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ catalysts. *J Mol Catal A Chem.* 2009;305:125–129.
72. Wade LG. *Química Orgánica*. 5a ed. Madrid: Pearson Educación; 2004.
73. 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.
74. Percorato T, Chianelli R. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *J Catal.* 1981;67(2):430-445.

IX. ANEXOS.

9.1 CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE NITRÓGENO TEÓRICO EN EL CATALIZADOR DE Ni_2Mo_3N .

→ Sabiendo que durante la síntesis del catalizador de Ni_2Mo_3N se obtuvieron 2,6230 g entonces los gramos teóricos de nitrógeno vienen dados por:

$$2,6230 \text{ g } Ni_2Mo_3N \times \frac{1 \text{ mol } Ni_2Mo_3N}{419,2467 \text{ g } Ni_2Mo_3N} \times \frac{1 \text{ mol } N}{1 \text{ mol } Ni_2Mo_3N} \times \frac{14,0067 \text{ g } N}{1 \text{ mol } N} \\ = 0,087632351 \text{ g } N]$$

→ Finalmente, el porcentaje de nitrógeno teórico en el catalizador de Ni_2Mo_3N viene dado por:

$$\%N = \frac{0,087632351 \text{ g } N}{2,6230 \text{ g } Ni_2Mo_3N} \times 100 = \boxed{3,341 \%N}$$

9.2 CÁLCULO MODELO DE LA CONVERSIÓN DE TIOFENO.

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

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

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

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

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

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