



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

***ESTUDIO DEL EFECTO PROMOTOR DE Ni/Co
SOBRE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL
DISULFURO DE MOLIBDENO***

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERA QUÍMICA

P r e s e n t a :

Carolina Zuriaga Monroy

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Rodolfo Gómez Balderas



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria:

En mi vida existen personas que amo y que siempre van a estar conmigo apoyándome, en las que confió ciegamente y daría mi vida por ellas.

Aquellas que me dan todo en la vida para ser una persona feliz y plena.

Gracias por el apoyo, comprensión, dedicación, tiempo, educación, paciencia, confianza, y por creer en mí, pero sobre todo gracias por ese amor que sentí desde que nací y que hasta ahora me lo han demostrado.

A los que dedico todos mis logros, a los mejores padres del mundo, orgullosamente a mis padres:

- María Elena Monroy
- Alejandro Zuriaga

A mis papis que creen siempre en lo que soy, y seré, gracias por confiar en mis ambiciones, ustedes serán y son el motivo de mis esfuerzos, el impulso para llevar a cabo mis objetivos, sin ustedes no podría ser quien soy.

A los dos los AMO con todo mi corazón, espero no decepcionarlos y verlos siempre feliz, a ustedes les dedico el escrito, Gracias por ser mis padres.

Agradecimientos

Gracias Dios por darme fuerza y salud para continuar cumpliendo mis metas en la vida.

A las dos grandes personas que me vieron crecer, que me ofrecieron su apoyo y protección, por creer en mi, por creer en lo que estoy haciendo pero lo más importante les agradezco por ser los mejores hermanos del mundo, a los que amo y admiro por sus grandes logros Alejandro y Gustavo, sin su apoyo no hubiera podido.

A mi princesa Alexa y a Toñito, su alegría me ayuda a seguir no importando lo difícil del camino.

A toda mi familia por ser parte de mi vida, por su apoyo incondicional, a mi tío Jorge, mi abuelita Cruz y a la protección y bendición de mis abuelitos que ya se adelantaron, a ti abuelito Antonio que siempre estas conmigo; y a cada uno de los miembros de mi gran familia a todos ustedes mis sinceros agradecimientos.

Dr. Rodolfo Gómez gracias por la dedicación, paciencia, tiempo, amistad y empeño que me brindaste, por todo lo que me enseñaste, siempre estaré agradecida; y por ser el mejor asesor que pude haber encontrado.

A mis amigos incondicionales, por su apoyo y comprensión que me ofrecieron; estando siempre a mi lado, no importando la situación, les deseo éxito en la vida, gracias Christian, Javier, Felipe y David.

A los profesores que me compartieron sus conocimientos, especialmente a los que me impulsaron a seguir adelante a Gilberto Amaya, Ricardo Baltazar y Guillermo Rodríguez, gracias por su apoyo.

A Miguel Ángel por el apoyo, por el tiempo que como el dijo “es lo mas importante”, pero sobre todo la paciencia gracias por estar a mi lado.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	5
Motivación.....	6
OBJETIVOS	10
Objetivo general.....	11
Objetivos particulares.....	11
CAPÍTULO I GENERALIDADES	12
1.1 Catálisis heterogénea.....	12
1.2 Proceso de Hidrodesulfuración.....	17
Esquema 1: Reacción general del proceso de HDS.....	17
1.2.1 Modelo de monocapas.....	20
1.2.2 Modelo de intercalación.....	21
1.2.3 Modelo de Co-Mo-S.....	22
1.2.4 Modelo de contacto sinérgico.....	22
1.3 Efecto promotor.....	24
1.4 Métodos de la Química Cuántica.....	29
1.4.1 Teoría de Funcionales de la Densidad.....	31
1.5 Estructura cristalina del MoS ₂	34
CAPÍTULO II TRABAJO EXPERIMENTAL	41
2.2 Metodología.....	42
2.2.1 Construcción del modelo.....	42
CAPÍTULO III RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	45
3.1 Calibración del método.....	46
3.2 Resultados y análisis de resultados.....	46
3.2.1 Análisis de las cargas en las posiciones atómicas.....	50
3.2.1.1 Cargas sobre Molibdeno.....	51
3.2.1.2 Cargas sobre Azufre.....	54
3.2.2 Análisis de cúmulos dopados con Ni.....	56

3.2.3 Orbitales	64
Gráfica 6: Comparación de los niveles de energía para los cúmulos dopados con Ni y el cúmulo sin dopar.....	81
Gráfica 7: Comparación de los niveles de energía para los cúmulos dopados con Co y el cúmulo sin dopar.....	81
CONCLUSIONES	93
<i>Anexo 1</i>	95
Cargas de las diferentes estructuras.....	95
REFERENCIAS	97

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Diagrama de flujo simplificado para la producción de gasolina y diesel de bajo contenido de azufre.</i>	7
<i>Figura 2. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido</i>	15
<i>Figura 3. Representación catalítica del modelo de monocapas.....</i>	20
<i>Figura 4. Representación esquemática del modelo de intercalación.....</i>	21
<i>Figura 5. Representación esquemática del modelo de contacto sinérgico</i>	22
<i>Figura 6. Representación esquemática del modelo de Ni-Mo-S.....</i>	23
<i>Figura 7. Espectro IR de NO adsorción (arriba), bandas de intensidad del Mo y Co.....</i>	25
<i>Figura 8. Variación de la actividad de HDS de diferentes sulfuros de metales de transición.....</i>	26
<i>Figura 9. Actividades de HDS vs $\Delta_f H^\circ$ de formación.....</i>	27
<i>Figura 10. Red cristalina unidimensional.....</i>	34
<i>Figura 11. Red cristalina bidimensional.....</i>	34
<i>Figura 12. Red cristalina tridimensional</i>	35
<i>Figura 13. Los vectores de traslación a y b pueden elegirse de diversas formas para generar una celda unitaria.....</i>	36

Figura 14. Celda Unitaria definida por los vectores, a , b y c y celda tipo múltiple por los vectores $a1$, $b1$ y $c1$	36
Figura 15. Celda unitaria hexagonal, un tercio de tal celda de origen a la celda rómbica.	38
Figura 16. politipos 2H y 3R.....	39
Figura 17. Localización de átomos.....	39
Figura 18. Estructura de la celda unitaria del sulfuro de molibdeno.....	40
Figura 19. Cúmulo inicial de estequiometría $Mo_{15}S_{42}$	42
Figura 20. Posiciones de dopaje.....	43
Figura 21. Posición de los átomos.....	50
Figura 22. Distancias entre S-Mo, las cuales están dadas en Å.....	51
Figura 23. Representación esquemática de la donación y retrodonación según Chatt y Duncanson.....	56
Figura 24. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Ni@1Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	71
Figura 25. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Ni@2Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	73
Figura 26. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Ni@3Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	76
Figura 27. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Ni@1Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	78
Figura 28. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Co@1Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	85
Figura 29. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Co@2Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	87
Figura 30. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Co@3Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	89
Figura 31. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $Co@7Mo_{14}S_{42}$ y $Mo_{15}S_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees.....	92

Índice de Tablas

Tabla 1. Especificaciones Generales de las Gasolinas.....	8
Tabla 2. Tipos de catalizadores propuestos por Roginskii.....	14
Tabla 3. Ejemplo de reacciones de diferentes hidrotratamientos.....	19

Tabla 4. Sistemas cristalinos y tipos de redes cristalinas tridimensionales.....	37
Tabla 5. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co.....	51
Tabla 6. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co.....	52
Tabla 7. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co.....	52
Tabla 8. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co.....	55
Tabla 9. Energía del cúmulo dopado Ni@1Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	64
Tabla 10. Energía del cúmulo dopado Ni@1Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	65
Tabla 11. Energía del cúmulo dopado Ni@2Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	65
Tabla 12. Energía del cúmulo dopado Ni@3Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	66
Tabla 13. Energía del cúmulo dopado Ni@7Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	67
Tabla 14. Energía del cúmulo dopado Co@1Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	79
Tabla 15. Energía del cúmulo dopado Co@1Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	79
Tabla 16. Energía del cúmulo dopado Co@1Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	79
Tabla 17. Energía del cúmulo dopado Co@3Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	80
Tabla 18. Energía del cúmulo dopado Co@3Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	81
Tabla 19. Energía del cúmulo dopado Co@7Mo ₁₄ S ₄₂ y del cúmulo sin dopar.....	81
Tabla 20. Cargas de todos los átomos de la estructura sin dopar.....	95

INTRODUCCIÓN

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.

A.Einstein

MOTIVACIÓN

La necesidad de combustibles limpios y menos contaminantes ha llevado a imponer normas ambientales cada vez más estrictas, las cuales regulan los niveles máximos permisibles en las emisiones de subproductos de la combustión. Uno de los principales contaminantes es el azufre, que se transforma en óxidos (SO_x) durante la oxidación de los combustibles, dichos óxidos producen la lluvia ácida e incrementan las concentraciones de ozono en las capas bajas de la atmósfera. Además inutilizan, por envenenamiento con azufre, los convertidores catalíticos de los automóviles destinados a reducir otro tipo de emisiones nocivas [1].

Se estima que la flota vehicular en el país se duplicará en los próximos 15 años; esto implicaría, manteniendo las condiciones actuales, un incremento en las emisiones de contaminantes a la atmósfera de este sector, con el consecuente deterioro de la calidad de aire [2].

Los beneficios por la reducción del contenido de azufre en los combustibles no se limitan a la disminución de emisiones de los vehículos nuevos, sino que se extienden a vehículos con tecnologías anteriores. Así, en aquellos vehículos a gasolina las emisiones de hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxido de nitrógeno (NO_x) pueden reducirse entre 50 y casi 80%.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que en América Latina los niveles actuales de contaminantes en la atmósfera representan 35 mil muertes prematuras cada año. La situación de la calidad del aire en las principales ciudades de México requiere atención y medidas de control, dado que más de 27 millones de habitantes están expuestos a concentraciones de ozono y que frecuentemente exceden las normas de calidad del aire, establecidas por la Secretaría de Salud.

Las nuevas especificaciones de azufre en combustibles requieren inversiones sustanciales en la estructura de refinación de PEMEX, incluyendo la modernización de 18 plantas de destilados intermedios (diesel y turbosina), la construcción de 11 plantas de postratamiento de gasolina, cuatro hidrodesulfuradoras de diesel y siete plantas secundarias (cuatro de

Para atender los problemas de contaminación del país es necesario mejorar la calidad de los combustibles, en particular en lo que se refiere a su contenido de azufre, para poder incluir en los vehículos los sistemas más avanzados de control de emisiones. En México, la norma vigente, (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005^{*}), establece que el contenido máximo permitido de azufre es de 20 ppm.

En la Tabla 1 se muestra el contenido máximo de azufre de la gasolina Magna que se distribuye en el país a la entrada en vigor de dicha Norma, con lo cual se da certeza sobre este parámetro y se facilita realizar la reducción de azufre en gasolinas que especifica la Norma a partir del año 2008 en una sola etapa.

Tabla 1. Especificaciones Generales de las Gasolinas.

		<i>PEMEX PREMIUM</i>	<i>PEMEX MAGNA</i>
<i>Propiedad</i>	<i>Método de prueba</i>	<i>Límites (ppm en peso)</i>	<i>Límites (ppm en peso)</i>
Azufre	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopía de Rx, de fluorescencia por dispersión de energía. Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros.	250 promedio, 300 máximo. Octubre 2006: 30 promedio, 80 máximo.	ZMVM, ZMG, ZMM: 300 promedio, 500 máximo. Octubre 2008: 30 promedio, 80 máximo. Resto del país enero 2009: 30 promedio, 80 máximo

ZMVM=Zona Metropolitana del Valle de México; ZMM=Zona Metropolitana de Monterrey; ZMG=Zona Metropolitana de Guadalajara

El proceso de remoción de azufre es conocido como hidrodesulfuración y es un proceso clave en las refinerías (Figura 1). Actualmente este proceso recibe mucha atención por la necesidad de combustibles limpios, en particular es necesario desarrollar catalizadores más activos y más selectivos para cumplir las especificaciones ambientales, consecuentemente las investigaciones sobre catalizadores basados en sulfuro de molibdeno (MoS₂), utilizado en la hidrodesulfuración, se han mantenido durante las últimas seis décadas.

^{*} Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles (Publicada en el Diario Oficial de la Federación de fecha 30 de enero de 2006).

Con la disponibilidad de equipo de cómputo cada vez más poderoso y software cada vez más eficiente, es posible realizar dichas investigaciones con apoyo del cómputo de forma exitosa. En esta tesis presentamos una investigación teórica, basada en métodos de la química cuántica y desarrollada empleando el paquete de programas Materials Studio de la compañía Accelrys.

El trabajo consta de; Introducción, Objetivos, tres capítulos, y las conclusiones, en la introducción, se manifiesta la motivación del tema a tratar, además de una introducción general al tema, en los objetivos se define los objetivos general como particulares, el primer capítulo aporta la información teórica mínima necesaria sobre el tema de estudio a saber: catálisis heterogénea, métodos cuánticos para la determinación de propiedades de materiales y estructura cristalina del MoS₂, el segundo refiere la metodología usada, así como la calibración del método, el tercero informa sobre los resultados obtenidos, mientras que las conclusiones se presentan al final del escrito.

OBJETIVOS

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.

A.Einstein

OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la repercusión sobre la configuración electrónica del Mo originado por átomos de Ni y Co en cúmulos nanométricos de MoS₂, y discutir su efecto sobre la actividad catalítica del MoS₂.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Construir un cúmulo de fase activa del MoS₂ de geometría triangular, a escala nanométrica.
- Dopar dicho cúmulo con Ni o Co en diferentes posiciones.
- Describir la estructura electrónica de los cúmulos a partir de:
 - Análisis de población
 - Densidad de estado
 - Orbitales
- Conocer la posición de dopaje, que produce el mayor efecto sobre la actividad catalítica, así como el metal apropiado entre Ni y Co.

[1] Gómez Balderas Rodolfo, Actividad catalítica y efecto promotor de algunos sulfuros de los metales de transición 3d, un estudio teórico, Carlos Amador Bedolla, México Fesc-Cuautitlán (UNAM), **2001**, Tesis.

[2] Estudio de evaluación socioeconómico del proyecto integral de calidad de combustibles, Reducción de azufre en gasolinas y diesel, 2006.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.

A.Einstein

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los átomos y las moléculas, tienden a unirse para formar asociaciones o sustancias con características distintas a las que poseen en solitario, de lo cual saca provecho el ser humano, y de su ingenio depende la obtención de las combinaciones más idóneas para obtener el mejor provecho.

A través de los procesos petroquímicos y de refinación, por ejemplo, se obtienen derivados del petróleo crudo con un valor económico importante dentro de la sociedad industrializada productos como: combustibles, plásticos, fármacos y textiles, entre otros.

La refinación es un conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles y además, adecuar sus características a las necesidades sociales, en cuanto a productos terminados; contiene dos operaciones básicas: cambio físico o procesos de separación y cambio químico o procesos de conversión. [1]

La industria de la refinación del petróleo encierra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el crudo para obtener de él, por destilación y transformación química, diversos hidrocarburos. La función de una refinería es transformar el petróleo en productos derivados como la gasolina, el diesel, combustóleo, asfaltos, lubricantes y parafinas, por mencionar algunos de ellos.

El azufre se encuentra combinado formando diferentes componentes químicos que, de ser hallados en los combustibles en el instante de la combustión, causarían daños al motor y los gases producidos contaminarían el ambiente.

Los componentes químicos que se encuentran en el combustible aparecen como anhídrido sulfuroso (SO₂) y anhídrido sulfúrico (SO₃) que luego de la combustión a más de 100 °C, se transformarían en ácido sulfuroso (H₂SO₃) o ácido sulfúrico (H₂SO₄) que son gases no sólo corrosivos, sino que también son los que generan las lluvias ácidas responsables de la destrucción de muchos bosques y monumentos históricos[2].

En 1836 J. J. Berzelius definió un catalizador como aquel compuesto que incrementa la velocidad de reacción, pero no es consumido por la misma, lo cual da la posibilidad de que solo se pierdan pequeñas cantidades de catalizador durante la reacción. Sin embargo la catálisis no cambia ni la termodinámica de la reacción ni la composición de equilibrio.

La catálisis es un fenómeno químico, la propiedad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. El número de aplicaciones en la industria es muy amplio así que los catalizadores están en diferentes formas, por ejemplo, para la catálisis heterogénea el catalizador está comúnmente en forma sólida porosa.

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador.

En la Tabla 2 se muestra la recopilación que Roginskii [3] propuso sobre las reacciones de algunos catalizadores, las reacciones que catalizan y la relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

Tabla 2. Tipos de catalizadores propuestos por Roginskii.

<i>Tipos de sólidos</i>	<i>Reacciones</i>	<i>Catalizadores</i>
Conductores	Hidrogenación Deshidrogenación Hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores: óxidos y sulfuros	Oxidación Deshidrogenación Hidrodesulfuración	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Aislantes: óxidos	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerización Polimerización Craqueo (alkilación)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolitas

La Tabla 2 muestra que los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh y Ru, son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos. Esto se debe a que

esas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de esos metales. Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas que contienen azufre.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción.

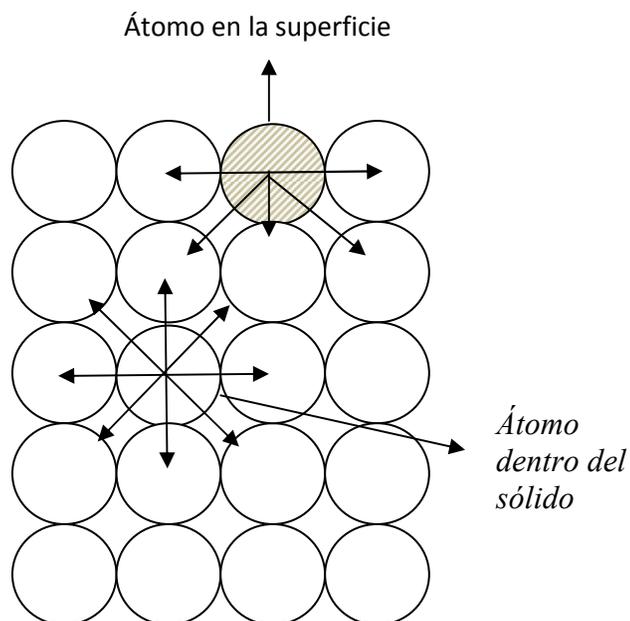


Figura 2. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido

Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Una superficie adsorbente puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo, originalmente del cristal, que se localice en la

superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie adsorbente ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas sin balance que dan origen a una energía libre superficial. Esta energía libre superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo tienen mayor fuerza debido a la mayor energía necesaria para separar los componentes de un sólido que de un líquido, si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un re arreglo electrónico, el resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción.

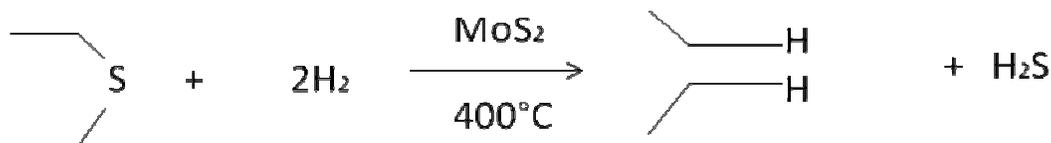
La cantidad de promotor (en este caso promotor es Ni o Co) necesario para aumentar la actividad de un catalizador es, en general, menor que la requerida para cubrir la superficie del catalizador completamente. Ello indica que la actividad del catalizador se localiza en gran medida en una pequeña fracción de puntos de la superficie, llamados puntos activos (o centros activos). La superficie de un sólido no es suave, sino más bien rugosa, a nivel atómico. La superficie de un catalizador metálico contiene barreras o discontinuidades, que unen planos relativamente suaves.

En las reacciones en fase fluida catalizadas por sólidos, por lo general, hay que considerar las siguientes cinco etapas [24]:

- 1) Difusión de las moléculas de los reactivos hasta la superficie del sólido
- 2) Quimiadsorción de, al menos, una de las especies reactivas sobre la superficie
- 3) Reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y moléculas en fase fluida que chocan contra la superficie.
- 4) Desorción de los productos de la superficie.
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida.

PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

Los catalizadores ayudan a la eliminación de nitrógeno, metales pesados y azufre. El proceso de eliminación de azufre se conoce con el nombre de hidrodesulfuración (HDS), en el cual los componentes azufrados del petróleo son reducidos a hidrocarburos saturados, y el azufre es eliminado como ácido sulfhídrico, utilizando un catalizador basado en sulfuro de molibdeno, el cual es soportado en general sobre alúmina, la reacción que ocurre se puede representar como se muestra en el esquema:



Esquema 1. Reacción general del proceso de HDS.

El petróleo está constituido por miles de diferentes sustancias incluyendo gases, líquidos y sólidos, que van desde el metano hasta el asfalto. Casi todos los componentes son hidrocarburos.

Los crudos consisten predominantemente de hidrocarburos, pero también contienen grandes concentraciones de heteroátomos. El azufre es el heteroátomo contaminante más abundante en el petróleo, el contenido más bajo de S es de 0.1 por ciento en peso (0.1 % w), además de que está presente en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros y disulfuros. La cantidad de nitrógeno contenido en el petróleo crudo es alrededor de 0.1 %w, pero puede encontrarse valores de hasta 1 %w, los compuestos más comunes son el pirrol y los carbazoles. Los compuestos nitrogenados generalmente se concentran en fracciones más pesadas que aquellos que contienen S. El porcentaje de oxígeno en el petróleo crudo es usualmente bajo, típicamente menos del 0.1 %w [4]. Los compuestos que contienen oxígeno son el furano, ácidos carboxílicos y fenoles.

La refinación del petróleo empieza con la destilación o fraccionamiento del crudo en grupos de hidrocarburos separados. Los productos resultantes están directamente

relacionados con las características del crudo procesado. La mayor parte de los productos destilados se convierten posteriormente en otros productos más utilizables cambiando el tamaño y estructura de las moléculas de los hidrocarburos a través del rompimiento “cracking”, reformado y otros procesos de conversión. Estos productos convertidos son sujetos a varios tratamientos y procesos de separación con la extracción, hidrotratamiento y endulzamiento (remoción de azufre) para remover constituyentes indeseables y para mejorar la calidad del producto. Las refinerías integradas incorporan el proceso de fraccionamiento, tratamiento de conversión y operaciones de mezclado y pueden incluir también el procesamiento de los petroquímicos.

Los procesos de tratamiento buscan preparar las corrientes de hidrocarburos para procesos adicionales y para preparar productos finales. El tratamiento puede incluir la remoción o separación de aromáticos y naftenos, así como impurezas y contaminantes indeseables. El tratamiento puede involucrar separaciones físicas o químicas como, disoluciones, absorciones o precipitaciones usando una variedad e incluso combinaciones de procesos como: desalamiento, secado, hidrodesulfuración, refinación por solventes, endulzamiento, extracción con solventes y eliminación de ceras con solventes.

La hidrodesulfuración es uno de los muchos procesos catalíticos de hidrogenación, conocidos con el término de hidrotratamiento, realizados en las refinerías modernas. Históricamente los procesos de hidrotratamiento por el craqueo y los procesos de hidrogenación se desarrollaron en los 1930s [5].

Los hidrotratamientos se refieren a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación los cuales saturan hidrocarburos insaturados y remueven S, N, O y metales de diferentes corrientes de petróleo en una refinería.

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en el combustible al finalizar tratamientos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformación o cracking.

Para eliminar impurezas, el combustible es sometido al proceso hidrodesulfuración, que consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno, alta temperatura y catalizadores heterogéneos conteniendo CoMo-, NiMo-, y NiW. De esta manera se obtiene el combustible limpio de impurezas (sin azufre) y ácido sulfhídrico (H₂S). En general las condiciones de operación de los procesos son: presión de entre 14 a 420 kg/cm², y temperatura de 175 a 510°C.

El catalizador se pone en contacto directo con el hidrocarburo a través de reactores químicos. Concluida esta reacción, la gasolina tiene niveles de azufre casi iguales a cero. Se ha observado que la actividad HDS disminuye en el orden: Cu>Fe>Ni~Co [4]. La destilación a presión atmosférica termina alrededor de 360°C. En la Tabla 3 se presentan algunas reacciones de hidrotratamiento, todas las reacciones son exotérmicas.

Tabla 3. Ejemplo de reacciones de diferentes hidrotratamientos

Reacción	$\Delta H^\circ(425^\circ\text{C})(\text{kJ mol}^{-1}/\text{H}_2)$
$C_2H_2SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$	-70
$C_2H_4SC_2H_6 + 2H_2 \rightarrow 2C_2H_6 + H_2S$	-59
$C_4H_8S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{16} + H_2S$	-69
$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow n - C_6H_{14}$	-130
$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$	-69
$C_{20}H_{42} + H_2 \rightarrow 2C_{10}H_{22}$	-44
$C_{20}H_{42} + 19H_2 \rightarrow 20CH_4$	-55
Alimentación real de HDS	~-54
Alimentación real de saturación de olefinas	~-105
Alimentación real de saturación de aromáticos	~-65

A nivel molecular se han propuesto varios modelos que tratan de explicar el proceso catalítico de hidrotratamiento (HDS), los más relevantes son el de monocapas, intercalación, contacto sinérgico y el de la fase Co-Mo-S.

Modelo de monocapas

Este modelo fue propuesto por Schuit y colaboradores, [4,6]. Se supone que las especies de molibdeno en el estado calcinado están enlazadas a la superficie de alúmina formando una monocapa. La interacción de molibdeno con la alúmina ocurre vía puentes de oxígeno que resultan del enlace del molibdeno con los grupos OH de la superficie. El modelo propone que los iones Mo⁶⁺ incorporados a la superficie son compensados por una capa de iones O²⁻ sobre la monocapa. Además, se propone que el cobalto presente como Co²⁺ ocupa posiciones tetraédricas en la superficie de la alúmina reemplazando iones Al³⁺. Entonces, se sugiere que el efecto promotor del cobalto resulta del incremento de la estabilidad de la monocapa de molibdeno causado por el reemplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa. Bajo la propuesta del modelo de monocapa, la remoción de azufre se explica como sigue:

1. Los iones de S²⁻ reemplazan a los iones de O²⁻ en la capa superior durante la etapa de sulfuración del catalizador.
2. Debido al mayor tamaño de los iones de azufre solo se puede incorporar un átomo de azufre por cada dos iones de oxígeno en la monocapa.
3. La presencia de hidrógeno en las condiciones de operación del catalizador provoca la remoción de algunos iones de azufre lo que produce que el Mo⁶⁺ se reduzca a Mo³⁺.
4. El Mo³⁺ se supone como la especie catalíticamente activa para la hidrodesulfuración.

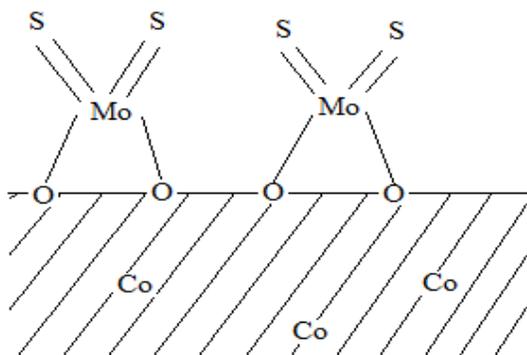


Figura 3. Representación catalítica del modelo de monocapas

Modelo de intercalación

Dicho modelo fue presentado por Voorhoeve y Stuver, [7,8], en el se asume que el catalizador contiene MoS₂(WS₂) en la superficie de la alúmina. La estructura de MoS₂(WS₂) está formada por hojas, cada una comprende un plano de átomos de Mo(W) intercalados entre dos hexágonos de átomos de azufre. Se cree que los iones Ni(Co) ocupan una posición de intercalación en forma de octaedro en los huecos octaédricos producidos por interacciones de Van der Waals entre las hojas. Farragher y Cossee [9] señalaron que la intercalación del cobalto y níquel en cristales ideales de MoS₂ o WS₂ no es energéticamente posible [10], por lo cual se modificó el modelo, es decir, se restringió la intercalación a los bordes de la superficie. La promoción estaría así relacionada por la inducción de la superficie para incrementar la concentración de iones de Mo³⁺ lo cual es causado por la presencia de átomos promovidos:



Este modelo explica las altas proporciones de Co/Mo necesarias para alcanzar la máxima actividad catalítica (Ni(Co)/[Ni(Co)+Mo]=0.28) [4], y asume, implícitamente, la presencia de multicapas de tres dimensiones en las estructuras del MoS₂ para que se lleve a cabo la intercalación.

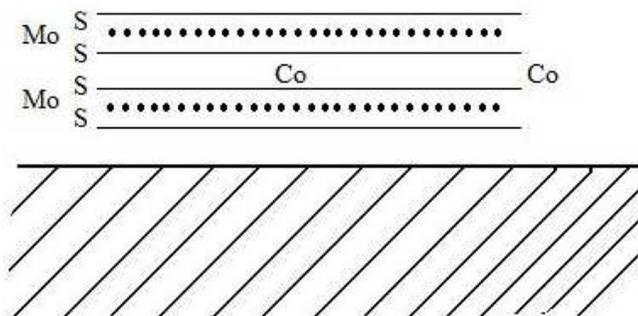


Figura 4. Representación esquemática del modelo de intercalación

Modelo de contacto sinérgico

Este modelo fue propuesto por Delmon y colaboradores [11, 12]. Se estudiaron catalizadores sin soporte de CoMo, los cuales mostraron presencia de cristales de Co₉S₈ y MoS₂ y se propuso que dichas fases estuvieran en un catalizador soportado. El efecto promotor del Co fue atribuido al contacto de ambas fases Co₉S₈ y MoS₂ [4,7], este contacto da como resultado la transferencia de hidrógeno del Co₉S₈ a MoS₂, lo cual favorece la actividad del MoS₂ [11, 13]. Termodinámicamente tanto el Co₉S₈ y MoS₂ son sulfuros estables bajo condiciones de reacción ($14 < P < 420 \text{ kg/cm}^2$, y $175 < T < 510^\circ\text{C}$) [14].

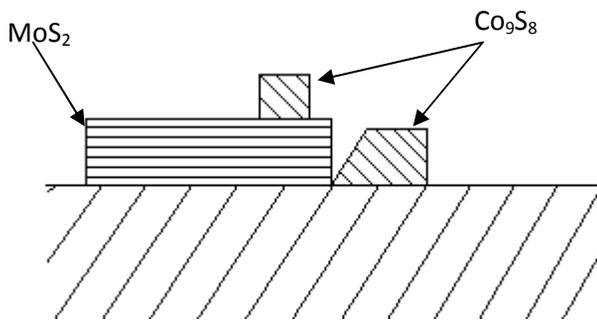


Figura 5. Representación esquemática del modelo de contacto sinérgico

Modelo de Co-Mo-S

Tϕpsoe y sus colaboradores [4], contribuyeron con una descripción estructural detallada de la fase de Co-Mo-S en un catalizador de Co/Mo mediante diversos métodos [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Se mostró que la fase Co-Mo-S está formada por estructuras de MoS₂ con los iones del promotor localizados en los bordes de sitios pentacoordinados. Ratnasamy y colaboradores [21, 22] sugirieron que los átomos promotores de Co inhiben la formación de vacantes aniónicas presentes en catalizadores sin promoción Mo/Al₂O₃. Los átomos de Co en Co-Mo-S situados en los bordes de diferentes figuras geométricas no logran tener propiedades idénticas. Algunas propiedades fisicoquímicas muestran que las posiciones de los promotores en los bordes aumentan la estabilidad de la hoja. Este modelo es el más favorecido, ya que es el único basado en métodos fisicoquímicos, una gran ventaja es la posibilidad de cuantificar la cantidad de Co en la fase Co-Mo-S.

La Figura 6 muestra la coordinación local de los átomos de S. Las posiciones I, II y III representan sitios ocupados por átomos de S; mientras que los círculos pequeños representan aquellos ocupados por átomos de Mo. Los átomos II y III denotan doble y triple enlaces de átomos de sulfuro, el círculo pequeño sombreado corresponde a un átomo de Ni en la estructura.

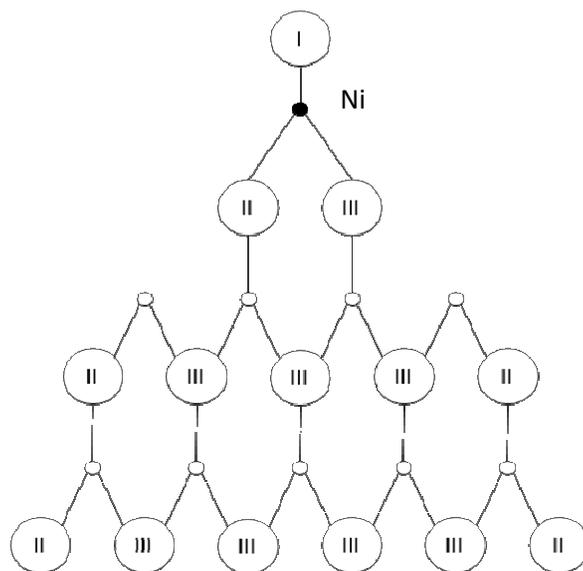


Figura 6. Representación esquemática del modelo de Ni-Mo-S

Recientemente, se han realizado, estudios de microscopía de barrido de alta resolución por efecto túnel (STM) para investigar la estructura a escala atómica de nanocúmulos de MoS₂ y (Co)MoS preparados sobre oro[^{Error! Marcador no definido.}, **Error! Marcador no definido.**] o grafito [23]. La principal ventaja al usar STM para estudiar el modelo de catalizadores es que provee imágenes con resolución atómica de nanocúmulos individuales. Dichos estudios han mostrado que los cúmulos adoptan morfologías triangulares o hexagonales principalmente. Estos resultados son muy importantes porque permiten la utilización de métodos de modelo molecular sobre nano estructuras observadas experimentalmente.

EFEECTO PROMOTOR

El promotor es una sustancia que tiene poco o ningún poder catalítico, pero que cuando se agrega al catalizador mejora considerablemente su comportamiento y su tiempo de vida media aumenta. Muchos catalizadores superficiales son más eficientes cuando experimentan promoción. Los promotores actúan de diversas maneras. Algunos modifican la estructura de la superficie incrementando el área superficial. Los promotores también producen reacciones superficiales, como los límites de fase, que tienen mayor actividad catalítica que otras partes de la superficie.

La mayoría de los catalizadores se envenenan fácilmente con sustancias que se adsorben con fuerza en los centros activos de la superficie. Como la proporción de centros activos puede ser pequeña, cantidades diminutas de veneno provocan una disminución considerable en la eficacia de la superficie sólida [24].

La estructura de sulfuro dopada por átomos de Ni(Co) en catálisis heterogénea ha sido un tema muy importante en la literatura, pero no se ha llegado a una conclusión, ya que se tienen diversos métodos y técnicas, muchas de las cuales no permiten derivar resultados directos de la fase activa de la estructura.

Un primer detalle fisicoquímico de la estructura de Co fue obtenido por espectroscopía de Mössbauer (MES) con estudios de sulfuro de CoMo/Al₂O₃, CoMo/SiO₂ y CoMo/C [4,25]. Se ha demostrado que la estructura de Co-Mo-S puede ser considerada como la estructura de MoS₂ con Co localizado en sus esquinas.

Estudios de distintos métodos han ayudado, a obtener resultados de la actividad catalítica de diversos metales, por ejemplo, estudios de espectros de adsorción de IR de monóxido de nitrógeno (NO), que pueden distinguirse (Figura 7), es decir, la intensidad de la banda del Mo decrece cuando incrementa la concentración del Co, lo cual indica que el Mo en las esquinas llega a ser cada vez más cubierta por átomos de Co.

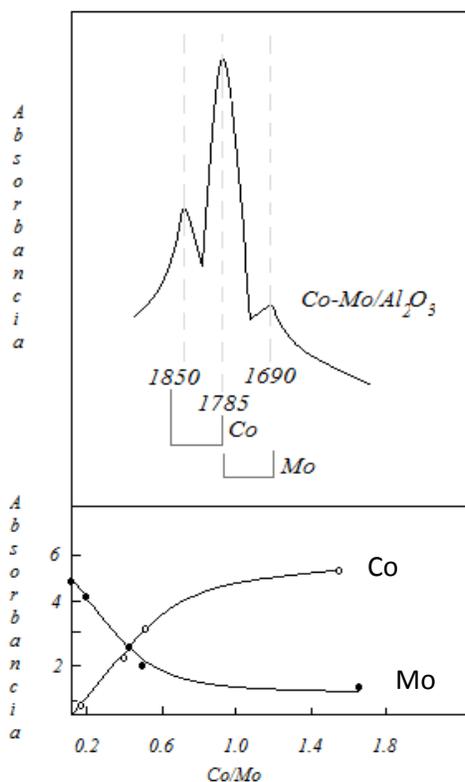
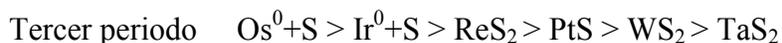


Figura 7. Espectro IR de NO adsorción (arriba), bandas de intensidad del Mo y Co

Existen varios estudios experimentales relevantes para nuestro trabajo, Pecoraro y Chianelli [26], al estudiar la actividad catalítica de sulfuros metálicos como función de su posición en la tabla periódica, observaron que la máxima actividad se obtiene con algunos de los sulfuros de los metales del segundo y tercer periodo, en particular notaron que los sulfuros de los metales del grupo VIII son los más activos por gramo de catalizador. El orden de la actividad catalítica, definida como la cantidad de moléculas convertidas (de dibenzotiofeno) por milimol de metal por unidad de tiempo encontrado fue:



En contraste, para los sulfuros metálicos del primer periodo se encontró que son mucho menos activos que los del segundo y tercer periodo, y que la actividad más alta la tiene el Cr₂S₃, mientras que la más baja es la del MnS, lo cual se observa en la Figura 8, donde las

curvas muestran un máximo correspondiente a los metales que están a la mitad del segundo y tercer periodo.

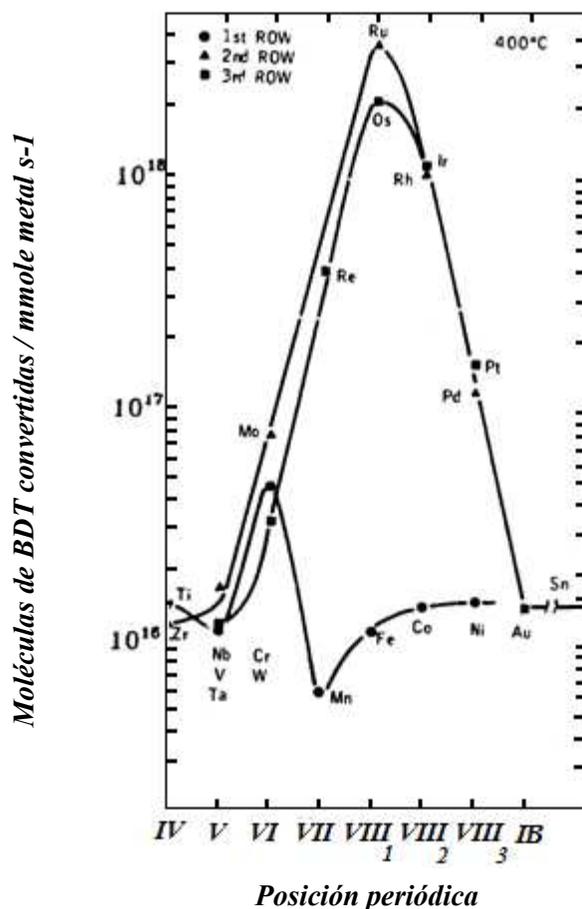


Figura 8. Variación de la actividad de HDS de diferentes sulfuros de metales de transición.

En la Figura 9 se observan los datos del calor de formación ($\Delta_f H^\circ$) como función de las actividades HDS de diversos metales, la relación que existe entre estas variables dibuja una curva tipo volcán. Chianelli, concluyó que la actividad catalítica en la HDS está relacionada con una fuerza de enlace óptima metal-azufre. La baja actividad de los sulfuros de metales de transición a la izquierda del máximo se debe a un enlace metal-azufre demasiado débil, lo cual indica que la adsorción del reactivo azufrado está en el límite para estas especies. Mientras que, la baja actividad a la derecha del máximo se explica en términos de un enlace metal-azufre muy fuerte, que origina la saturación de los sitios activos del catalizador.

En particular, de los estudios de microscopía de barrido por efecto túnel, se han obtenido las primeras imágenes de átomos promotores de Ni en el cúmulo de Ni-Mo-S. Es importante mencionar que se han observado diferencias significativas en la morfología y en la estructura de los cúmulos de Ni-Mo-S y Co-Mo-S a escala atómica, las cuales podrían explicar las diferencias en la actividad y selectividad de los dos sistemas promovidos.

MÉTODOS DE LA QUÍMICA CUÁNTICA

En este capítulo se presentan de las bases teóricas del estudio realizado sin pretender entrar en detalle ni dar una demostración completa de los teoremas en que se soporta la química cuántica. En este caso solo enumeraremos los principales aspectos de la teoría utilizada en que se basan los métodos y las técnicas utilizadas para cumplir los objetivos de este trabajo.

La Mecánica Cuántica se basa en un conjunto de postulados que son válidos por la evidencia experimental que los soporta. La mecánica Cuántica describe el comportamiento de partículas tan pequeñas como los electrones y los núcleos de los átomos y las moléculas, su principal objetivo es explicar, a partir de las leyes físicas fundamentales, la constitución química de las moléculas.

Para todo sistema aislado existe una función matemática, tal que en dicha función se contiene toda la información significativa del sistema. Se la suele denominar función de estado o función de onda del sistema Ψ , la función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema.

La siguiente ecuación nos dice como cambia la función de onda con respecto al tiempo para un sistema unidimensional de una sola partícula. A esta ecuación se le denomina ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t)$$

Donde: $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$, y $i = \sqrt{-1}$

Por fortuna, los átomos y sus constituyentes (electrones, protones y neutrones) son partículas estables en el tiempo, para la mayoría de los sistemas de interés químico, por ello en lugar de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es suficientes con considerar la versión independiente del tiempo, pero considerando todas las variables.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial^2(x, y, z)} + V(x, y, z)\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

En este caso, E representa la energía total del sistema microscópico.

Una versión más compacta de la ecuación para un sistema molecular es:

$$H\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, el cual contiene todas las interacciones de los núcleos y electrones en el caso de sistemas químicos, y tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i(nucl)} \frac{\nabla_i^2}{M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j(nucl)} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - \frac{\hbar^2}{2m_{k(elec)}} \sum \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l(elec)} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_i e}{|r_i - R_k|}$$

En donde: m , r_k y e denotan la masa, las coordenadas y la carga del k -ésimo electrón, M_i , R_i y Z_i la masa, las coordenadas y la carga del i -ésimo núcleo. El primer término es el término de energía cinética de los núcleos, el segundo corresponde a la energía Coulómbica entre los núcleos, el tercero a la energía cinética de los electrones, el cuarto es la interacción Coulómbica entre los electrones, y el último la interacción Coulómbica entre los electrones y los núcleos.

Puesto que los núcleos, mucho más pesados que los electrones, se mueven lentamente respecto de los últimos, se hace la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera que los núcleos están estacionarios y que la ecuación compacta de Schrödinger se resuelve para los electrones que se mueven alrededor de dichos núcleos estacionarios. Esta aproximación permite remover el primer término del Hamiltoniano de la ecuación explícita. El segundo término es ahora una constante, puesto que las posiciones de los núcleos son conocidas, y no se considera sino hasta el momento del cálculo de la energía total del sistema.

Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer nos quedamos con tres términos que involucran únicamente coordenadas de los electrones,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k(elec)} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l(elec)} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_i e}{|r_i - R_k|}$$

Otra manera más simplificada de escribir este Hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext}$$

Donde \hat{T} es el término de energía cinética electrónica, \hat{W} es la interacción Colómbica entre los electrones y \hat{V}_{ext} la interacción entre los electrones y los núcleos (llamados interacción externa)

Teoría de Funcionales de la Densidad

Thomas (1927) [29] y Fermi (1928) [30], propusieron un esquema cuya idea básica es que la energía total es un funcional de la densidad de electrones $n(r)$ en el sistema. Un funcional es una función que recibe como argumento otra función. En mecánica cuántica estándar el objeto básico es la función de onda y la energía es un funcional de dicha función de onda. A cualquier función de onda podemos asignarle una energía y además para la función de onda física, la energía será mínima.

El esquema de Thomas-Fermi (TF) supone que el movimiento de los electrones no está correlacionado y que la energía cinética correspondiente puede ser descrita por una aproximación local, basada en los resultados para electrones libres. Esta aproximación la interacción electrón-electrón es puramente electrostática.

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r'$$

En tanto que la energía cinética está dada por:

$$T[n] = \int t[n(r)] d^3r$$

Donde $t[n(r)]$ es la densidad de energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(r)$, en el caso de TF la densidad de energía cinética es una función de la densidad electrónica

$$t[n(r)] = C_{TF} \int n^{5/3}(r) d^3r, \quad C_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

Las mejoras a la teoría TF van en el sentido de expresar la energía cinética en términos de la matriz de densidad [31] o considerarla como funcional de una densidad que presenta variaciones espaciales suaves. Esta aproximación en gradientes da una corrección de segundo orden en la densidad.

Para considerar la interacción electrónica Dirac [32] propuso la inclusión de un término de energía de intercambio de la forma.

$$E_x^{Dirac}[n] = \int n(r) \varepsilon_x[n(r)] d^3r$$

Donde $\varepsilon_x[n]$ es la energía de intercambio por electrón de un gas de electrones homogéneo con densidad n . En este caso $\varepsilon_x[n]$ también es una función de la densidad electrónica

$$\varepsilon_x^{Dirac}[n(r)] = C_x \int n^{4/3}(r) d^3r, \quad C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Esta es una aproximación equivalente usada para la energía cinética. Los efectos de correlación pueden ser incluidos, usando métodos estadísticos llegando a:

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n(r)] d^3r$$

Los fundamentos para trabajar en términos de la densidad electrónica de sistemas en su estado basal fueron dados por Hohenberg y Kohn en 1964 [33]. Los autores mostraron que todos los aspectos de la estructura electrónica de un gas de electrones interactuantes, en su estado fundamental no degenerado, están completamente determinados por la densidad electrónica del gas $n(\mathbf{r})$, independientemente de la naturaleza del potencial externo. Proponen que la energía E del sistema es un funcional de la densidad que contiene términos que representan las energías cinética y de interacción entre las partículas. Sin embargo, en vista de que no se puede resolver de manera exacta el problema de la interacción de muchos cuerpos, no se conoce ninguna expresión exacta para dicho funcional.

La primera aproximación para resolver el sistema electrónico fue propuesta por Kohn y Shan [16], consiste en usar el potencial de un sistema homogéneo evaluado a la densidad local $n(\mathbf{r})$, sin importar las densidades del resto del sistema, esta aproximación es conocida como la aproximación de la densidad local (LDA), así:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] d^3r$$

Otra aproximación posterior es incluir, no solo el valor de la densidad del gas de electrones homogéneo en r , sino también su variación alrededor del punto, esta aproximación se conoce con el nombre de gradientes generalizados (GGA),

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[n(r), s(r)] d^3r$$

Donde $s(r)$ es el gradiente de la densidad:

$$s(r) = \frac{|\nabla n(r)|}{2\sqrt[3]{3\pi^2 n(r)} n(r)}$$

Una de las aproximaciones más recientes es la propuesta por Perdew, Burke y Emerhof [34] (PBE) que consiste en tratar el funcional de intercambio de una manera similar al funcional de intercambio y correlación de la aproximación GGA, incluyendo en este caso un factor de mejora $F_x(s(r))$, que para el caso del funcional RPBE, tiene la forma

$$E_x[n] = \int n(r) \varepsilon_x(r) dr = \int n(r) \varepsilon_x^{LDA}(n(r)) F_x(s(r)) dr$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa \left(1 - e^{-ks^2/\kappa} \right)$$

Donde $\kappa = 0.804$. El funcional RPBE es una revisión del PBE, el cual a su vez es una simple formulación de una aproximación generalizada del gradiente, para el cambio y la energía de correlación de electrones. Fue propuesto originalmente por Perdew, Burke y Emerhof. Posteriormente Zhang y Yang demostraron que una ligera revisión del mismo mejora sistemáticamente las predicciones de las energías de atomización para diversos datos de una molécula pequeña, además de que predice con mayor exactitud mejora la energía de quimisorción de átomos y moléculas en la superficie de metales de transición.

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MoS₂

La cristalografía estudia la forma y regularidad de los cristales, gran parte de esta información se obtiene con ayuda de rayos X, es decir, cuando dichos rayos chocan contra un sólido cristalino, se obtiene un patrón de difracción que puede relacionarse con los espacios interatómicos. El análisis de estos patrones permite determinar la estructura del cristal. Una característica del estado sólido es que la sustancia conserva una forma definida que se ve poco afectada por cambios de temperatura y presión [35].

Los cristales se forman a partir de una estructura unitaria representativa que se repite en el espacio a intervalos regulares sobre un ordenamiento periódico de puntos conocidos como red cristalina. La unidad estructural de un cristal se llama base y puede consistir en un átomo, un ion o una molécula. En un cristal la base está presente en cada punto de la red cristalina, de manera que el medio que rodea a cada base es el mismo en todo el cristal.

Supongamos el caso de una red cristalina unidimensional, el vector a lleva a un punto de la red a otra posición equivalente de la misma, Figura 10:



Figura 10. Red cristalina unidimensional

Para el caso de una red cristalina bidimensional, donde ahora los vectores de posición son a y b , cualquier traslación en números enteros de a o b , o alguna combinación lineal de ambos, nos llevará a otro punto equivalente de la red, Figura 11:

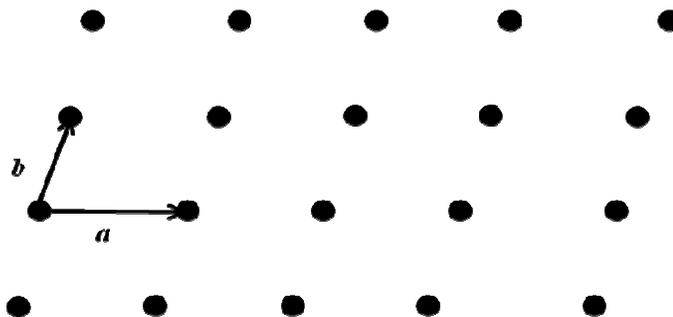


Figura 11. Red cristalina bidimensional

Finalmente, para un ordenamiento tridimensional, se necesitan tres vectores de posición, a , b y c , los cuales generan toda la red por sus traslaciones a través del espacio, Figura 12.

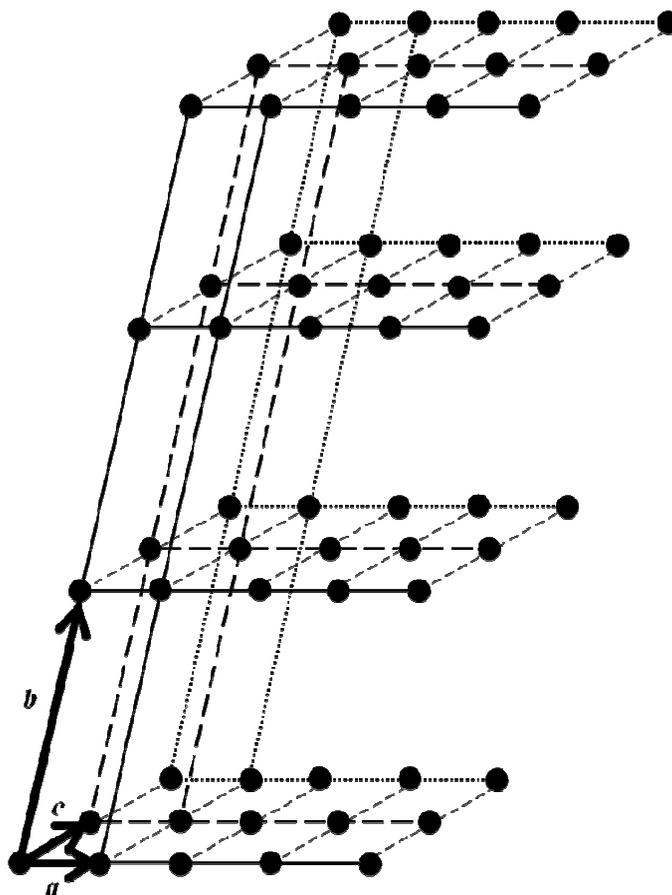


Figura 12. Red cristalina tridimensional

En una red bidimensional podemos elegir entre varias áreas como la unidad de repetición, esta área es llamada la celda unitaria, la Figura 13 muestra varias posibles elecciones. Si la celda unitaria contiene solo un punto de la red, es llamada celda primitiva, en la Figura 13 ambas celdas indicadas son primitivas. En contraste, cuando una celda primitiva contiene más de un punto de la red se conoce como celda múltiple.

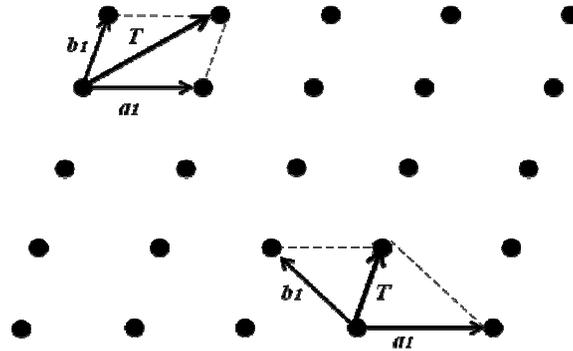


Figura 13. Los vectores de traslación a y b pueden elegirse de diversas formas para generar una celda unitaria.

Para el caso tridimensional, empleamos los vectores a , b , y c para definir la red cristalina o los ejes del cristal, dichos ejes incluyen las tres aristas adyacentes de un paralelepípedo. La celda primitiva se define mediante los ejes primitivos del cristal a , b y c . Sin embargo, una forma alterna de definir una celda primitiva es mediante puntos en la red cristalina que no se encuentran en los vértices de la celda unitaria, Figura 14, y que sin embargo genera la red tridimensional al ser trasladada en todo el espacio.

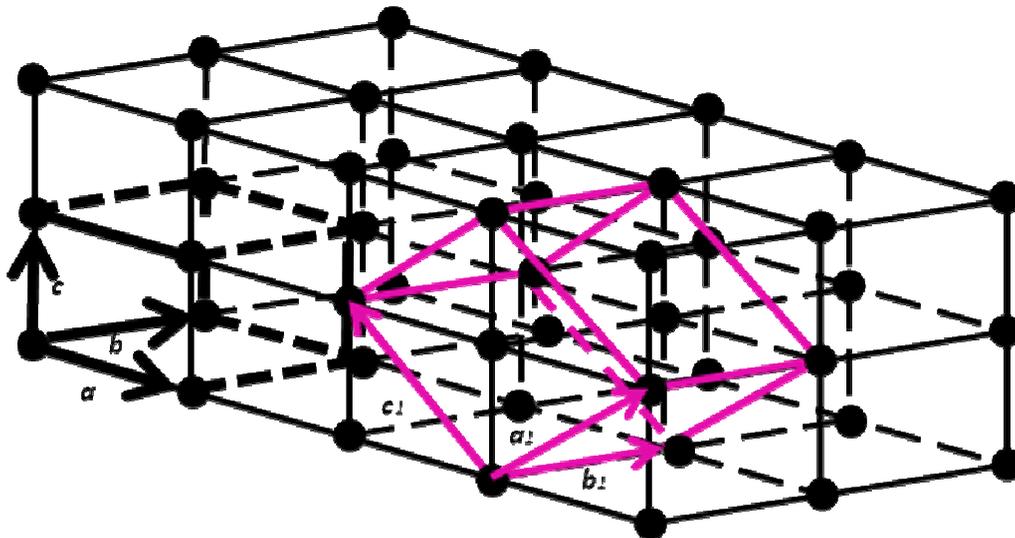


Figura 14. Celda Unitaria definida por los vectores, a , b y c y celda tipo múltiple por los vectores a_1 , b_1 y c_1 .

Como hemos dicho, la celda unitaria debe cumplir con el requisito de llenar todo el espacio (o generar la red tridimensional) por operaciones de traslación. Un examen sobre la forma y las dimensiones relativas de los vectores a , b y c permite identificar seis clases separadas de sistemas cristalinos. Una celda que no tiene elementos de simetría no está sujeta a restricciones, salvo la de llenar todo el espacio por medio de traslaciones. Tal celda es un paralelepípedo, con $a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ (donde α es el ángulo opuesto a a) y es la celda de un sistema triclinico (tres ángulos). Para una celda que es un prisma rómbico, $a \neq b \neq c$, $\gamma \neq 90^\circ$ pero $\alpha = \beta = 90^\circ$ se define el sistema monoclinico (un ángulo). Una celda restringida a una forma rectangular, con $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, conforma el sistema ortorrómbico. Si introducimos la restricción $a = b$, la celda será un prisma cuadrado y el sistema será tetragonal. Si ahora $a = b = c$ se obtiene el sistema isométrico o cúbico. Finalmente, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ produce el sistema hexagonal; esta es el sistema más complicado por que no hay una celda unitaria particularmente conveniente, una celda posible es un prisma hexagonal cuya base es un hexágono regular; alternativamente, una tercera parte de esta celda, un prisma cuya base es un rombo equilátero con ángulos de 60° es algunas veces conveniente (Figura 15), en este caso tenemos el sistema trigonal, Tabla 4 [36].

Tabla 4. Sistemas cristalinos y tipos de redes cristalinas tridimensionales

Sistema	Num. de redes.	Símbolo de la red cristalina	Dimensiones de la celda
Triclinico	1	P	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinico	2	P, C	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómbico	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Isométrico	3	P, I, F	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal	1	R	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

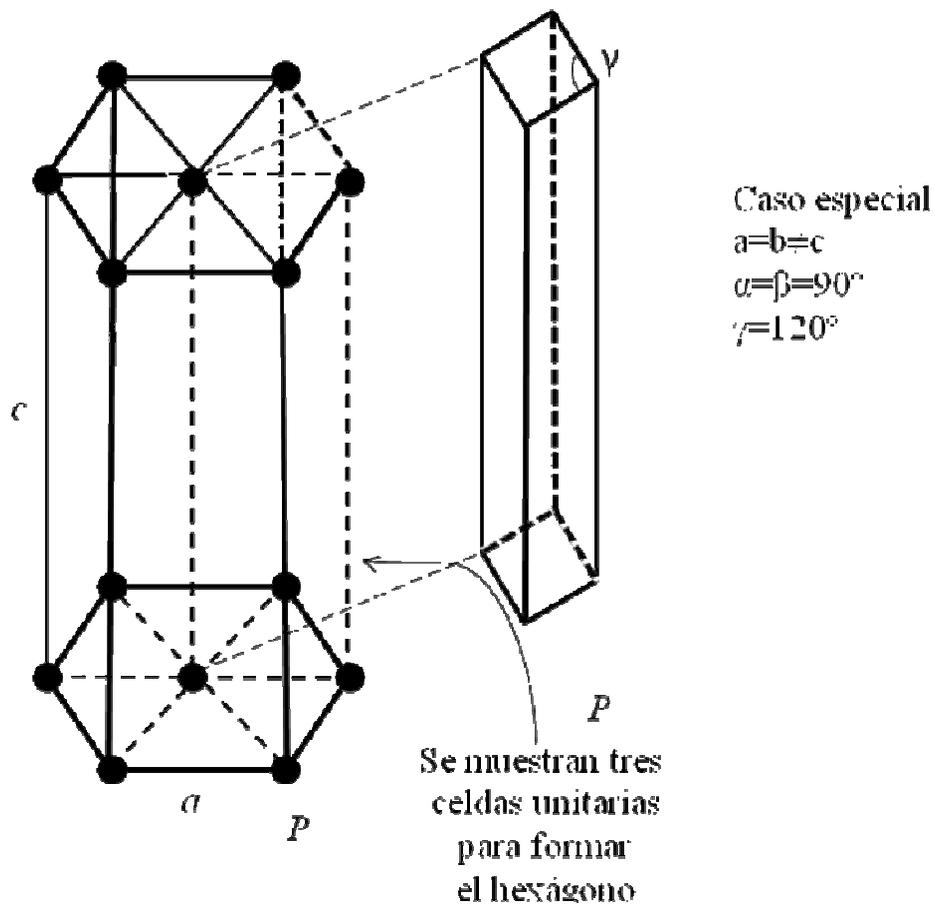


Figura 15. Celda unitaria hexagonal, un tercio de tal celda de origen a la celda rómbica.

El cristal de MoS₂ se forma a partir de una celda unitaria hexagonal, con dos unidades de MoS₂ por celda unitaria. En dicha celda el átomo de Mo está localizado en el centro de una bipiramide trigonal formada por los átomos de S. La estructura del seno del material se compone de dos capas de molibdeno en las posiciones $z=1/4$ y $z=3/4$ dentro de la celda unitaria, y cada capa de molibdeno se encuentra en medio de capas de azufre. Las hojas S-Mo-S se apilan en la dirección (001) en la secuencia ...BCBCBC... (las capas de molibdeno en negritas) y se mantienen unidas por interacciones tipo Van der Waals entre los átomos de azufre, esta estructura se comparte con la mayoría de los dicalcógenos. El MoS₂ se encuentra en dos tipos de politipos, el 2H y el 3R, siendo el primero el más común en la naturaleza [37] Figura16. En este trabajo se estudio el 3R, aunque no es el más común, es el que nuestro visualizador usado tiene como ejemplo, es por lo que se decidió usarlo, además de que para nuestro estudio es indistinto usar el 2H o 3R.

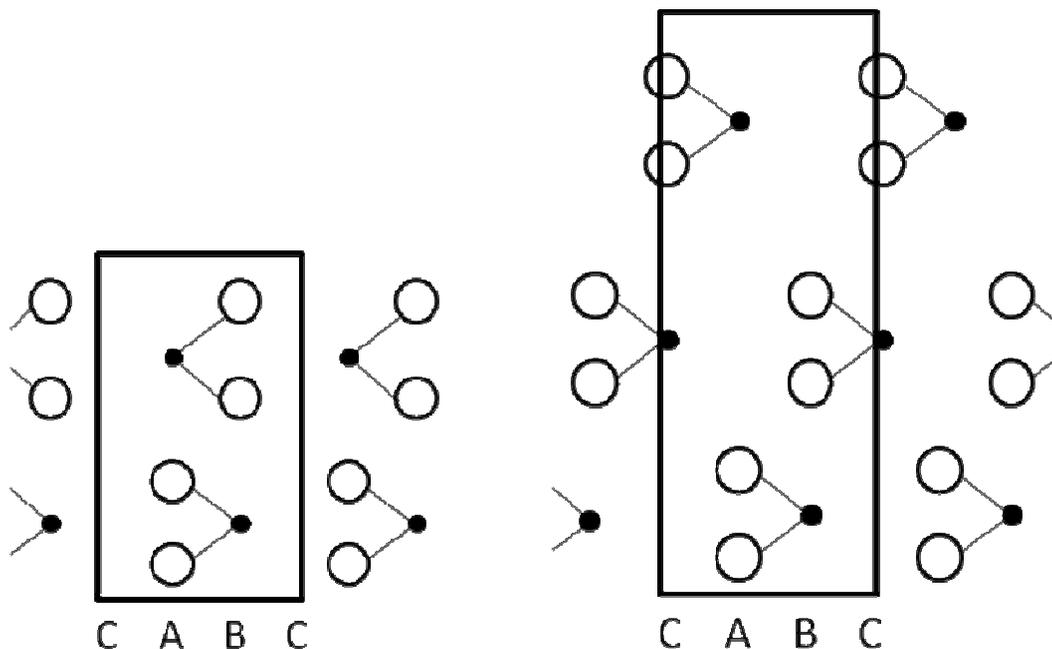
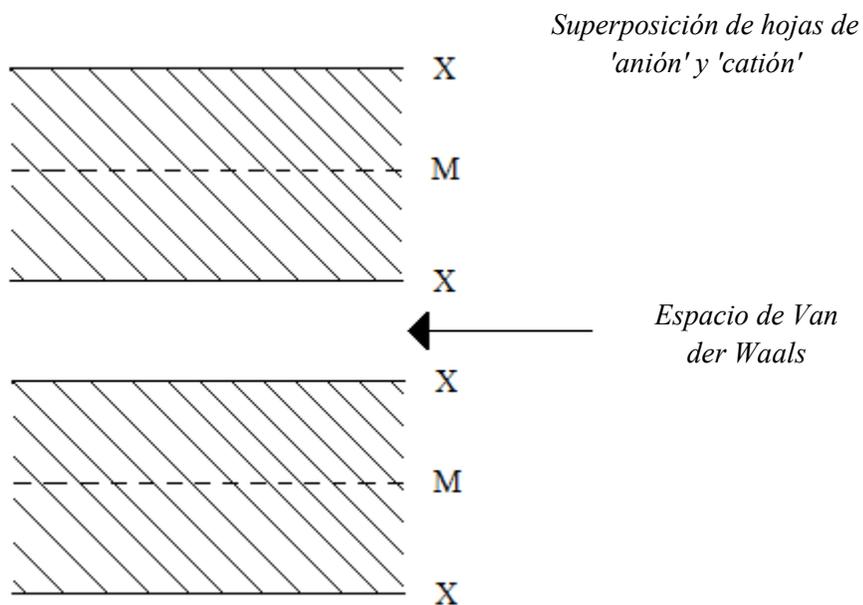
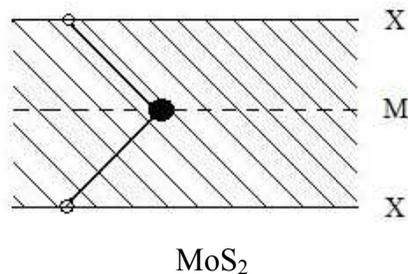


Figura 16. politipos 2H y 3R

La superposición de las hojas de aniones y cationes en el MoS₂ es de la siguiente forma [38]:



La localización de los átomos se muestra en la Figura 17.



El MoS₂ posee una estructura anti prisma trigonal de doble remate, Figura 18. Las capas compactas de azufre, apiladas del modo indicado, crean intersticios prismáticos trigonales que están ocupados por átomos de Mo, el apilado está hecho de tal modo que permita el fácil resbalamiento de las capas alternas

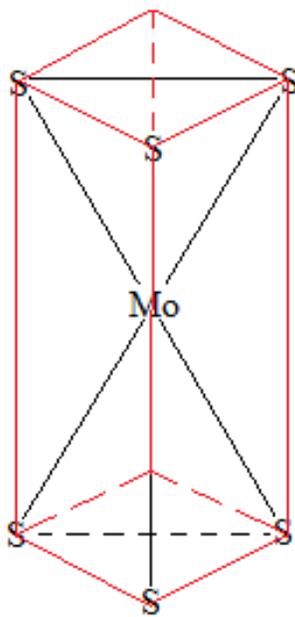


Figura 18. Estructura de la celda unitaria del sulfuro de molibdeno

REFERENCIAS

- [1] Manríquez Ángeles Verónica. Antiensuciantes IMP, beneficios para la reducción de contaminantes presentes en las corrientes de hidrocarburos de tipo gasóleo. Gaceta Electrónica IMP. Febrero **2008**.
- [2] Colegio Carmen Arriola de Marín, Petróleo y Gas, PBS Team Group **2002**.
- [3] Roginskii SZ, Heterogeneous Catalysis in the Chemical Industry , Goskhimizdat, Moscow **1955**, 29.
- [4] Tøpsoe Henrik, Hydrotreating Catalysis, Springer, Berlin Heidelberg, **1996**.
- [5] Smith AC, Moore LW, *Chem. and Met Eng* **1941**, 48.
- [6] Schuit GCA, *Gates BC AIChE Journal* 19, **1973**, 417.
- [7]Raybaud P. J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, and H. Toulhoat. Structure. Energetics and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study. *Journal of Catalysis* 190, **2000**, 128.
- [8] Voorhoeve RJH, Stuiver JCM, *Journal of Catalysis* 23, **1971**, 228.
- [9] Farragher AL, Cossee P Proc 5th Int Cong Cat, Hightower JW North Holland, Amsterdam, **1973**, 1301.
- [10] Huisman R, de Johge R, Haas C, Jelineck F, *Journal of Solid State Chemistry* 3, **1971**, 56.
- [11] Delmon B, Proc 3rd Int Conf on Chemistry and Uses of Molybdenum, Barry HF, Mitchell PCH, Climax Molybdenum Company **1979**, 73.
- [12] Grange P, *Catal Rev-Sci Eng* 22, **1980**, 401.
- [13] Pirotte D, Zabala JM, Grange P, Delmon B, *Bull Soc Chim Belg* 90, **1981**, 1239.
- [14] Furimsky E, *Catal Rev-Sci Eng*, 21, **1980**, 134.

- [15] Topsoe H, Canadia R, Topsoe N-Y, Clausen BS, *Bull Soc Chim Belg* 93, **1984** 783.
- [16] Topsoe , Proc of the NATO Advanced Study Institute on Surface Properties and Catalysis by Non-Metals: Oxides, Sulfides and Other Transition Metal Compounds, Bonnelle JP, DelmonB, Derouane E Reidel, Dordrecht , **1983**, 329.
- [17] Clausen BS, Morups S, Topsoe H, Candia R, *Journal of Physique*, 37, **1976**, 249.
- [18] Clausen BS, Topsoe H, Canadia R, Villadsen J, Lengeler B, Als-Nielsen J, Christensen F, *Journal of Physique Chem* 85, **1982**, 3868.
- [19] Wivel C, Candia R, Clausen B S, Morup S, Topsoe H, *Journal of Catalysis* 68, **1981**, 453.
- [20] Clausen BS, Lengeler B, Candia R, Als-Nielsen J, Topsoe H, *Bull Soc Chim Belg*, 90, **1981**, 1249.
- [21] Sivasanker S, Ramaswamy AV, Ratnasamy P, In: Barry MF, Mitchell PCH, Proc 3rd Int Conf on Chemistry and Uses of Molybdenum Company 98, **1979**.
- [22] Ratnasamy P, Ramaswamy AV, Sivasanker S, *Journal of Catalysis*, 61, **1980**, 519.
- [23] Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Clausen B.S., Topsoe. H., Besenbacher F., *Am Chem. Soc* 128, **2006**, 13950.
- [24] Levine N. Ira. Química Cuántica Editorial AC. España **1974**.
- [25] Clausen B S ,PhD Dissertation LTF II, Technical University of Denmark, **1979**.
- [26] Pecoraro T A, Chianelli R R *Journal of Catalysis* 1, **1981**, 67.
- [27] Harris S., Chianelli R., *Journal of Catalysis*. 17, **1986**, 98.
- [28] Kuhn M.; Rodríguez J.A., *Surf Sci*. 85, **1996**, 355.
- [29] Thomas L. H. Proc Cambridge Philos Soc 23, **1927**, 542.
- [30] Fermi E. Z, *Phys* 48, **1928**, 73.

- [31] Alonso J.A.; Girifalco L. A., *Phys Rev B* 17, **1978**, 3735.
- [32] Dirac, P. A. M. *Proc Cambridge Philos Soc* 26, **1930**, 376.
- [33] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys Rev B* 864, **1964**, 136.
- [34] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, **1996**, 3865.
- [35] Leidler Fisicoquímica, McGraw Hill, México 1980.
- [36] Jaffé, H., Orchin, M. *Symmetry in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. New York, **1967**.
- [37] Schonfeld B., Huang J. J., Moss S. C. *Acta Crystallographica B* 39, **1983**, 404.
- [38] Science and Technological Series, *Advance in Physics*, 18, **1993**, 335.

CAPÍTULO II

TRABAJO EXPERIMENTAL

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.

A.Einstein

METODOLOGÍA

- Construcción del modelo

Tomando como base las investigaciones sobre los cúmulos de morfología triangular reportados para el sistema Mo₁₅S₄₂ [1, 2, 3, 4], sintetizado sobre la superficie (111) de un cristal de oro [5]. Construimos una supercelda que contiene un nanocúmulo de Mo₁₅S₄₂. Los parámetros utilizados para la supercelda, en este estudio, son: $a=b=22.162 \text{ \AA}$, $c=12.275 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Con el propósito de evitar interacciones no existentes entre los átomos constituyentes de los cúmulos de celdas vecinas. Fijamos un espacio mínimo entre cualquier par de átomos de celdas vecinas de 6.332 \AA . De acuerdo a lo reportado en la literatura, estudios teóricos en el manejo de la Teoría del Funcional de Densidad, han mostrado que la relajación máxima de los átomos internos de un cúmulo triangular de Mo₁₅S₄₂ es de menos de 0.01 \AA [6], por lo tanto en nuestros modelos hemos mantenido todos los átomos fijos en las posiciones que ocuparían en el cristal. Una desventaja clara de este modelo es que no conserva la relación estequiométrica del MoS₂ (Figura 19) no obstante nos permitirá derivar conclusiones importantes del comportamiento del catalizador en el proceso HDS.

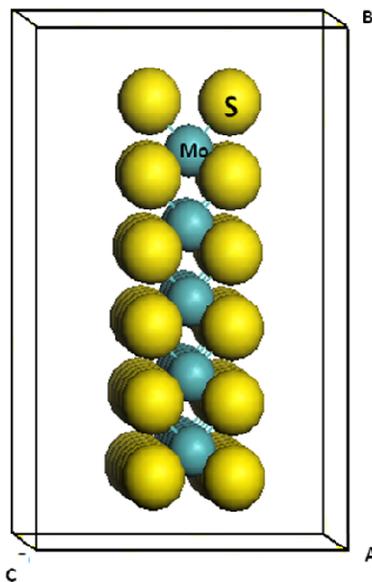


Figura 19. Cúmulo inicial de estequiometría Mo₁₅S₄₂

Como se observa en la Figura 20, el molibdeno (esferas pequeñas) está presente en quince posiciones, sin embargo por la simetría a través del plano solo hay cuatro distintas, numeradas de uno a cuatro. Dichas posiciones son aquellas donde será necesario sustituirlo por Ni o Co lo que origina cuatro modelos para Ni y el mismo número para Co, además del cúmulo original sin sustitución. Las cuatro posiciones posibles se indican en la Figura 20, donde los números distinguen aquellas que son distintas por simetría.

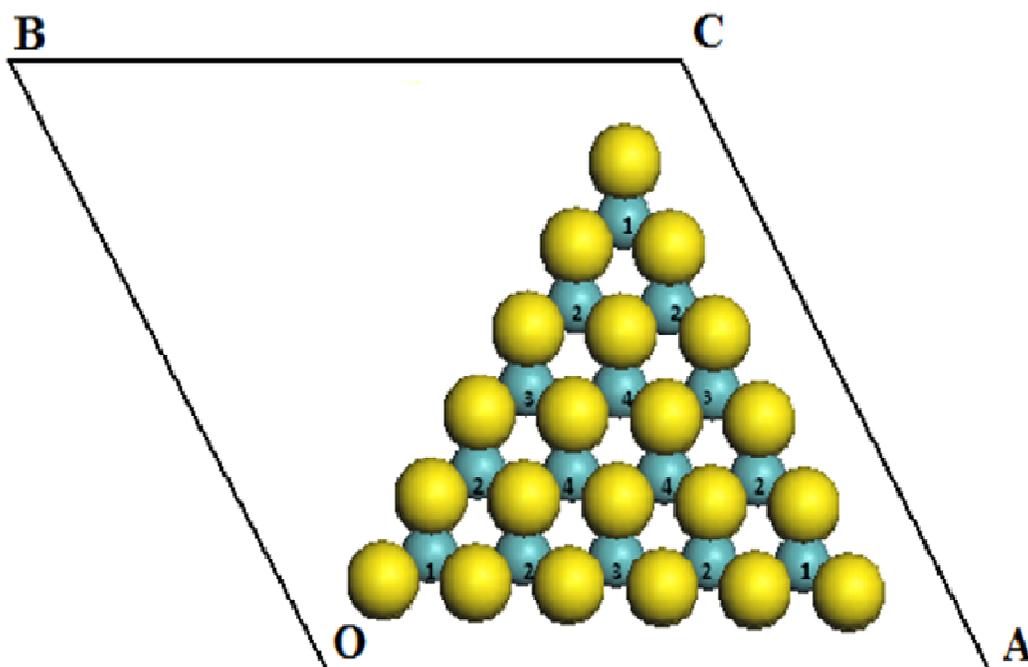


Figura 20. Posiciones de dopaje

Los cálculos de estos sistemas se realizaron empleando el paquete de programas DMol3, cuyo código se basa en la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Como primer paso, realizamos un procedimiento de calibración del método, donde probamos los funcionales BLYP y RPBE con la base DNP, la cual considera la inclusión de funciones de polarización, que son importantes por la presencia de los átomos de azufre. Además, para la descripción de los electrones internos decidimos emplear la aproximación de pseudopotenciales, lo cual reduce el costo computacional sin sacrificar la calidad de los resultados. La precisión establecida para considerar que la energía ha convergido es que la diferencia de éste parámetro en dos ciclos consecutivos de iteración sea menor a 1×10^{-6} .

Un parámetro que debe manejarse con precaución es la distribución de los electrones en el límite de los orbitales ocupados y no ocupados (*smearing*). Cuando se permite que los electrones se distribuyan en orbitales no ocupados la convergencia del cálculo se acelera, sin embargo pueden obtenerse resultados no confiables. En el paso de calibración se probaron valores de *smearing* desde 0 hasta 0.005. La decisión sobre cual valor de *smearing* considerar en nuestros cálculos se tomó observando el valor de la ocupación de los orbitales HOMO (orbital de energía más alta ocupado) y el LUMO (orbital de energía más baja desocupado), es decir, el que tiene el menor número de orbitales virtuales ocupados, después de la energía del LUMO, tomando como ocupación más próxima a 0.001 electrones.

Posteriormente se calcularon las cargas de Hirshfield sobre las posiciones atómicas en busca de la influencia del átomo dopante sobre los molibdenos más cercanos (primeros vecinos). Así mismo analizamos el comportamiento de la densidad de estados (DOS) proyectada en los orbitales tipo d de los sitios metálicos. Este análisis nos permitirá establecer la afectación de la estructura electrónica del Mo debido a la presencia del átomo de Ni(Co) en el sistema. De esta manera, tomando como estado de referencia el cúmulo a dopar podemos conocer las modificaciones en la reactividad de los sitios de molibdeno más cercanos al dopante inducido por Ni(Co) y que pudieran tener correlación con la actividad catalítica.

REFERENCIAS

- [1] Lauritsen J.V., Nyberg M., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsoe H., Laegsgaard E., and Besenbacher F., Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy, *Journal of Catalysis* 224, **2004**, 128.
- [2] Helveg S., Lauritsen J.V., Laegsgaard E., Stensgaard I., Norskov J.K., Clausen B. S., Topsoe H., y Besenbacher F., Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters, *Physical Review Letters*, 84, **2000**, 951.
- [3] Bollinger M.V., Lauritsen J.V., Acobsen K.W.J, Norskov J.K., Helveg S., and Besenbacher F., One-Dimensional Metallic Edge States in MoS₂, *Physical Review*, 87, **2001**, 41.
- [4] Russell R. Chianelli, Mohammad H. Perez De la Rosa S., and M., Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials, *Catalysis Review*, 48, **2006**, 1.
- [5] Brorson M., Carlsson A., Topsoe H., The morphology of MoS₂, WS₂, Co-Mo-S, Ni-Mo-S and Ni-W-S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HASDF-STEM.
- [6] Tianshu L., Giulia G., *Journal of Physique Chem.* 111, **2007**, 16192.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.

A.Einstein

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Calibración del método

Al realizar los cálculos, los resultados arrojan la posición tanto del HOMO como del LUMO, la ocupación de electrones en los orbitales, entre otros datos, para la calibración lo más importante es que se cumpla la ocupación de los orbitales, así que los mejores resultados, es decir el funcional más adecuado, es en donde el HOMO tiene un electrón o con el uso de *smearing* tiende a 1, mientras que el LUMO tiene cero o tiende a cero electrones, en nuestro caso el cero tiene una tolerancia de 1×10^{-3} electrones.

A continuación se muestran los resultados de los cálculos realizados con diferente *smearing*, es importante señalar que los cálculos con *smearing* de 0.001 y 0.002, no se reportan ya que no convergieron dichos cálculos.

Smearing	0.003	FUNCIONAL	BLYP	RPBE
		Posición del HOMO	882	882
		Posición del LUMO	883	883

Estado		Energía (au)		Energía (eV)		Occupación	
881	881	-0.221368	-0.227586	-6,024	-6,193	0.719	0.726
882	882	-0.220421	-0.227207	-5,998	-6,182	0.651	.698
883	883	-0.218028	-0.223646	-5,933	-6.131	0.457	.416
884	884	-0.218027	-0.223643	-5,933	-6,086	0.457	0.416
885	885	-0.216199	-0.221932	-5,883	-6,039	0.314	0.287
886	886	-0.215799	-0.221564	-5,872	-6,029	0.286	0.263
887	887	-0.215798	-0.221563	-5,872	-6,029	0.286	0.263
888	888	-0.210661	-0.215874	-5,732	-5,874	0.067	0.051
889	889	-0.210660	-0.215874	-5,732	-5,874	0.067	0.051
890	890	-0.210299	-0.215615	-5,723	-5,867	0.060	0.047
891	891	-0.207601	-0.211533	-5,649	-5,756	0.025	0.012
892	892	-0.207600	-0.211532	-5,649	-5,756	0.025	0.012
893	893	-0.206584	-0.210422	-5,621	-5,726	0.018	0.009

Smearing	0.004	FUNCIONAL	BLYP	RPBE
		Posición del HOMO	884	882
		Posición del LUMO	885	883

Estado		Energía (au)		Energía (eV)		Ocupación	
883	881	-0.218927	-0.228349	-5.957	-6,214	0.526	0.716
884	882	-0.218927	-0.227388	-5.957	-6,188	0.526	0.665
885	883	-0.216684	-0.224181	-5.896	-6,100	0.388	0.471
886	884	-0.216291	-0.224180	-5.886	-6,100	0.365	0.471
887	885	-0.216291	-0.222038	-5.886	-6,042	0.365	0.342
888	886	-0.212601	-0.221671	-5.785	-6,032	0.186	0.322
889	887	-0.212601	-0.221670	-5.785	-6,032	0.186	0.322
890	888	-0.212292	-0.217258	-5.777	-5,912	0.174	0.136
891	889	-0.209992	-0.217257	-5.714	-5,912	0.106	0.136
892	890	-0.209992	-0.217016	-5.714	-5,905	0.106	0.129
893	891	-0.209034	-0.213695	-5.688	-5,815	0.085	0.061
894	892	-0.19376	-0.213694	-5.272	-5,815	0.002	0.061
895	893	-0.193109	-0.212623	-5.255	-5,786	0.002	0.047
896	894	-0.192879	-0.199266	-5.249	-5,422	0.002	0.002
897	895	-0.192879	-0.199140	-5.248	-5,419	0.002	0.002
898	896	-0.192466	-0.197092	-5.237	-5,363	0.001	0.001
899	897	-0.18991	-0.197092	-5.168	-5,363	0.001	0.001
900	898	-0.18991	-0.196836	-5.168	-5,356	0.001	0.001
901	899	-0.188171	-0.195410	-5.12	-5,317	0.001	0.001
902	900	-0.188171	-0.195409	-5.12	-5,317	0.001	0.001

Smearing	0.005	FUNCIONAL	BLYP	RPBE
		Posición del HOMO	882	884
		Posición del LUMO	883	885

Estado		Energía (au)		Energía (eV)		Ocupación	
881	883	-0.220433	-0.225341	-5.998	-6.132	0.598	0.532
882	884	-0.218816	-0.22534	-5.954	-6.132	0.519	0.532
883	885	-0.218366	-0.223168	-5.942	-6.073	0.496	0.424
884	886	-0.218365	-0.22274	-5.942	-6.061	0.496	0.403
885	887	-0.217949	-0.222739	-5.931	-6.061	0.475	0.403
886	888	-0.217948	-0.219637	-5.931	-5.977	0.475	0.266
887	889	-0.217006	-0.219636	-5.905	-5.977	0.429	0.266
888	890	-0.215161	-0.219421	-5.855	-5.971	0.341	0.258
889	891	-0.21516	-0.216643	-5.855	-5.895	0.341	0.166
890	892	-0.214877	-0.216642	-5.847	-5.895	0.329	0.166
891	893	-0.212733	-0.215653	-5.789	-5.868	0.242	0.141
892	894	-0.212733	-0.199929	-5.789	-5.44	0.242	0.007
893	895	-0.211926	-0.199323	-5.767	-5.424	0.214	0.006
894	896	-0.194442	-0.197362	-5.291	-5.37	0.008	0.004
895	897	-0.193869	-0.197361	-5.275	-5.37	0.007	0.004
896	898	-0.193869	-0.197111	-5.275	-5.364	0.007	0.004
897	899	-0.193761	-0.195992	-5.273	-5.333	0.007	0.003
898	900	-0.19296	-0.195992	-5.251	-5.333	0.006	0.003
899	901	-0.190312	-0.194553	-5.179	-5.294	0.004	0.002
900	902	-0.190312	-0.194552	-5.179	-5.294	0.004	0.002
901	883	-0.188678	-0.225341	-5.134	-6.132	0.003	0.532
902		-0.188678		-5.134		0.003	

Como se muestra en las tablas, se tienen resultados utilizando tres diferentes valores de *smearing*, y dos funcionales distintos. Primero comparamos los resultado entre los

diferentes *smearing* utilizados, es decir, 0.003, 0.004 y 0.005 en los cuales se observa la ocupación de orbitales virtuales en los tres casos. En el *smearing* de 0.003, el número de orbitales con población después del LUMO es de 10 para ambos funcionales, mientras que para el *smearing* de 0.004 es de 17 orbitales por arriba del LUMO. En tanto que para el *smearing* de 0.005 tenemos 19 orbitales virtuales para BLYP y 18 para RPBE. Entonces decidimos que el *smearing* más adecuado, pues con este se obtiene el de menor orbitales virtuales ocupados es el de 0.003.

Posteriormente se comparan los funcionales, pero ya con el *smearing* seleccionado, es decir comparamos la ocupación de orbitales virtuales entre ambos funcionales, para el funcional BLYP hay mayor cantidad de electrones en los orbitales virtuales que para el RPBE así que optamos por seleccionar el funcional RPBE, con un *smearing* de 0.003.

Análisis de las cargas en las posiciones atómicas

Al cúmulo con el que se trabajó se le asignó la siguiente numeración de las posiciones de los átomos tanto de Mo, como de S, para visualizar las posiciones de dopaje con sus respectivos primeros vecinos, (Figura 21).

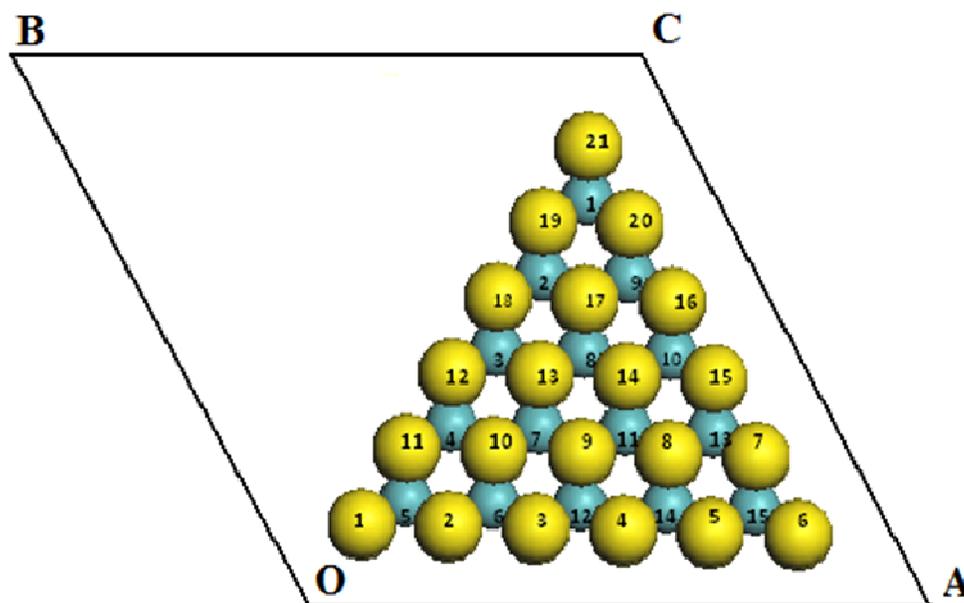


Figura 21. Posición de los átomos, vista frontal de la supercelda

Es importante mencionar que a simple vista se observa una figura simétrica, por lo cual los resultados de las cargas de los átomos simétricos deberían ser iguales, pero las distancias entre lo azufre-molibdeno, tanto delanteros como traseros no son iguales, tienen valores de 2.425 y 2.414 Å como se muestra en la Figura 22, es decir, el cúmulo no es simétrico, por lo cual en las tablas se tienen dos azufres, ya que uno es el que se encuentra en la parte delantera y otro en la parte trasera.

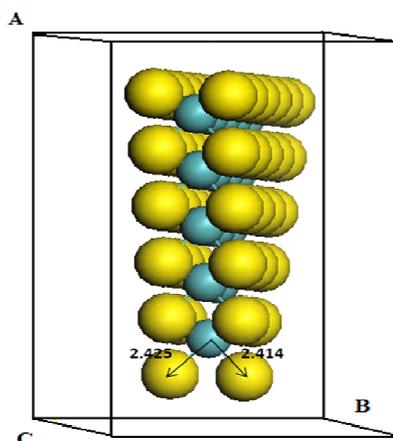


Figura 22. Distancias entre S-Mo, las cuales están dadas en Å

Cargas sobre Molibdeno

La Tabla 5 reporta las cargas de Hirshfeld para las estructuras dopadas con Ni o Co en la posición Mo1 (señalada con X), comparando con la estructura de MoS₂ puro. La nomenclatura usada se refiere a los siguiente; Ni@1Mo₁₄S₄₂, es decir, el dopaje es con Ni en la posición 1, por lo cual se tiene 1 átomo de Ni(Co), 14 átomos de Mo y 42 átomos de S.

Tabla 5. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co

	<i>Ni@1Mo₁₄S₄₂</i>	<i>Co@1Mo₁₄S₄₂</i>	<i>Mo₁₅S₄₂</i>
X	0.039	-0.156	-0.198
Mo2	-0.222	-0.209	-0.177
Mo9	-0.222	-0.209	-0.177
S17	0.167	0.16	0.147
S19	0.036	0.059	0.055
S20	0.037	0.059	0.055
S21	-0.013	0.017	0.012
S17b	0.163	0.156	0.147
S19b	0.033	0.055	0.059
S20b	0.033	0.055	0.059
S21b	-0.014	0.015	0.01

Como se puede observar, la carga sobre los molibdenos primeros vecinos, Mo2 y Mo9 disminuye cuando el Mo1, del cúmulo puro, se sustituye con Ni o Co, pasando de -0.177 a -0.222 y -0.209 respectivamente. Tanto la posición Mo2 como la posición Mo9 presentan los mismos valores de carga, como es de esperarse por la simetría del cúmulo. El incremento en la carga sobre dichos sitios de molibdeno indica que éste se reduce, como se ha reportado previamente [1]. Esta misma tendencia, aumento de carga sobre los molibdenos vecinos, se puede observar cuando se efectúan las sustituciones en las posiciones Mo2, Mo3 y Mo7, como se puede comprobar de los resultados reportados en las Tablas 6,7 y 8

Tabla 6. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co

	Ni@2Mo₁₄S₄₂	Co@2Mo₁₄S₄₂	Mo₁₅S₄₂
Mo1	-0.215	-0.21	-0.198
X	0.005	0.193	-0.177
Mo3	-0.206	-0.195	-0.162
Mo9	-0.188	-0.181	-0.177
Mo8	-0.2	-0.188	-0.169
S13	0.131	0.126	0.115
S17	0.139	0.162	0.147
S18	0.004	0.037	0.025
S19	0.047	0.076	0.055
S20	0.066	0.061	0.055
S13b	0.134	0.129	0.118
S17b	0.143	0.166	0.147
S18b	0.007	0.040	0.027
S19b	0.05	0.81	0.059
S20b	0.071	0.066	0.059

Tabla 7. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co

	Ni@3Mo₁₄S₄₂	Co@3Mo₁₄S₄₂	Mo₁₅S₄₂
Mo2	-0.22	-0.211	-0.177
X	0.009	-0.188	-0.162
Mo7	-0.199	-0.191	-0.169
Mo8	-0.2	-0.191	-0.169
Mo4	-0.22	-0.211	-0.177
S10	0.165	0.161	0.147
S12	0.003	0.036	0.025
S13	0.121	0.139	0.115
S17	0.165	0.161	0.147
S18	0.003	0.036	0.025
S10b	0.169	0.164	0.15
S12b	0.006	0.04	0.027
S13b	0.124	0.142	0.118
S17b	0.169	0.164	0.147
S18b	0.006	0.04	0.027

Cargas sobre Azufre

Ahora, con respecto a los átomos de azufre, podemos observar en la Tabla 5 que la carga sobre los azufres primeros vecinos, S19, S20 y S21 aumenta al dopar con Ni, y disminuye al dopar con Co. Para el S19 pasa de 0.055 (en el sistema puro) a 0.037 (sistema con Ni) y 0.059 (sistema con Co), mientras que para el S20 la variación es desde 0.055 a 0.036 (Ni) y 0.059 (Co), finalmente para el S21 el cambio va de 0.012 a -0.013 (Ni) y 0.017 (Co). Esta misma tendencia, aumento de carga sobre los azufres vecinos en las posiciones dopadas con Ni, y disminución de cargas en las posiciones dopadas con Co, se puede observar cuando se efectúan las sustituciones en las posiciones Mo2 y Mo3 como se puede ver en los resultados reportados en las Tablas 6 y 7, aunque en la sustitución de Mo3, se rompe dicha tendencia en el S13, esto puede ser por que es un primer vecino que esta mas cerca del centro que los otros dos. Mientras que la sustitución en Mo7,(Tabla 8) las cargas de los azufres disminuyen en ambos casos, pero se observa una disminución mayor en el cúmulo dopado con Co en los vecinos S9, S10 y S13 pasando de 0.115 a 0.12 y 0.149 respectivamente en el S9 y de 0.147 a 0.159 y 0.183 respectivamente en S10 y de 0.115 a 0.12 y 0.149 respectivamente en el S13.

Tabla 8. Comparación de las cargas de Hirshfeld, cambiando el Mo por Ni o Co

	<i>Ni@7Mo₁₄S₄₂</i>	<i>Co@7Mo₁₄S₄₂Co4</i>	<i>Mo₁₅S₄₂</i>
Mo3	-0.179	-0.171	-0.162
X	-0.019	-0.231	-0.169
Mo11	-0.21	-0.2	-0.169
Mo8	-0.21	-0.2	-0.169
Mo4	-0.198	-0.19	-0.177
Mo6	-0.198	-0.191	-0.177
Mo12	-0.179	-0.172	-0.162
S3	0.14	0.014	0.025
S9	0.12	0.149	0.115
S10	0.159	0.183	0.147
S12	0.014	0.014	0.025
S13	0.12	0.149	0.115
S14	0.134	0.13	0.115
S3b	0.1	0.018	0.027
S9b	0.117	0.153	0.118
S10b	0.156	0.186	0.15
S12b	0.01	0.018	0.027
S13b	0.117	0.152	0.118
S14b	0.132	0.132	0.118

El análisis de la estructura electrónica del cúmulo, a través de la densidad de estados del metal, nos da información de los estados electrónicos responsables del efecto catalítico. En particular podemos utilizar el modelo de donación retro-donación para explicar la interacción entre el metal y el azufre.

La retrodonación se trata de un efecto sinérgico por medio del cual, el metal suele deshacerse de su "exceso de carga" mediante otra donación simultánea a través del sistema π . Chatt y Duncanson [2] sugirieron el modelo donador receptor, dicho modelo involucra donación σ de los electrones π en un enlace C=C a un orbital d vacío en un metal, acompañado por una retrodonación π de un orbital d lleno dentro del orbital vacío π^* C=C

Figura 23

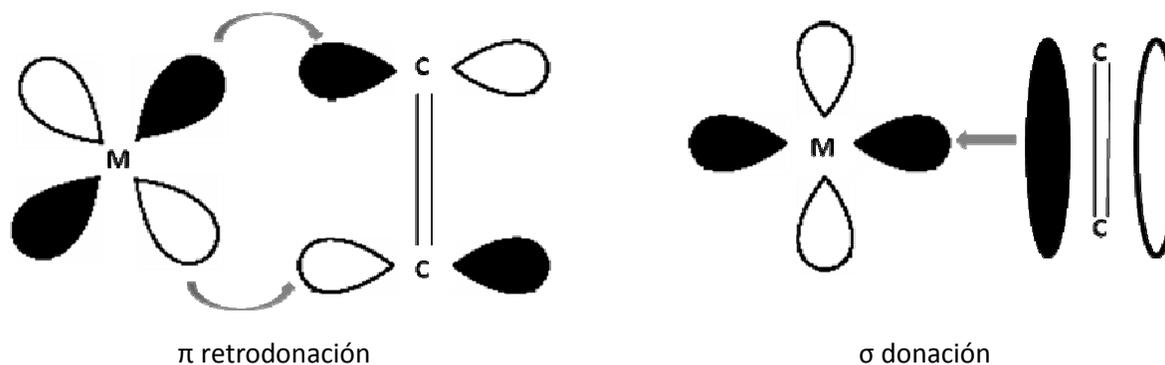


Figura 23. Representación esquemática de la donación y retrodonación según Chatt y Duncanson

El análisis de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi ($E = 0$ eV), para el metal, nos permite identificar aquellos estados a la derecha como participantes de la aceptación de electrones, y los localizados a la izquierda como los que participan en la etapa de retrodonación de carga, lo que origina el debilitamiento del enlace C-S adyacente al enlace C = Cen el proceso HDS.

En este caso solo se analizaron los orbitales d , ya que se trabajó con metales de transición (Mo, Ni y Co), cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d parcialmente lleno de electrones, es decir, poseen electrones alojados en el orbital d , y es en donde se lleva a cabo la catálisis.

De la Gráfica 1, donde se presenta la variación de la densidad de estados d como función del sitio metálico en el cúmulo, podemos observar que al pasar del molibdeno en la posición Mo1 a la posición Mo7, la más interna en el cúmulo, la densidad de estados por arriba del nivel de Fermi desaparece. Las posiciones Mo2 y Mo3 representan situaciones intermedias entre estos dos extremos. Así, el molibdeno con mayor posibilidad de participar en la etapa de donación en la HDS es aquel localizado en el vértice del cúmulo, en tanto que el Mo7 no tendría poca posibilidad de exhibir efectos catalíticos.

Análisis de cúmulos dopados con Ni

La Gráfica 2 presenta los sitios dopados con Ni(Co) en la posición 1 comparado con el sistema puro. Se observa que disminuye la densidad de estados por arriba del nivel de Fermi en la posición de dopaje, y en las posiciones Mo3 y Mo8, la densidad de estados es muy similar, es decir no hay cambios, esto puede ser porque ambos son vecinos secundarios, en cambio la posición Mo2 (primer vecino) aumenta la densidad de estados a la derecha del nivel de Fermi.

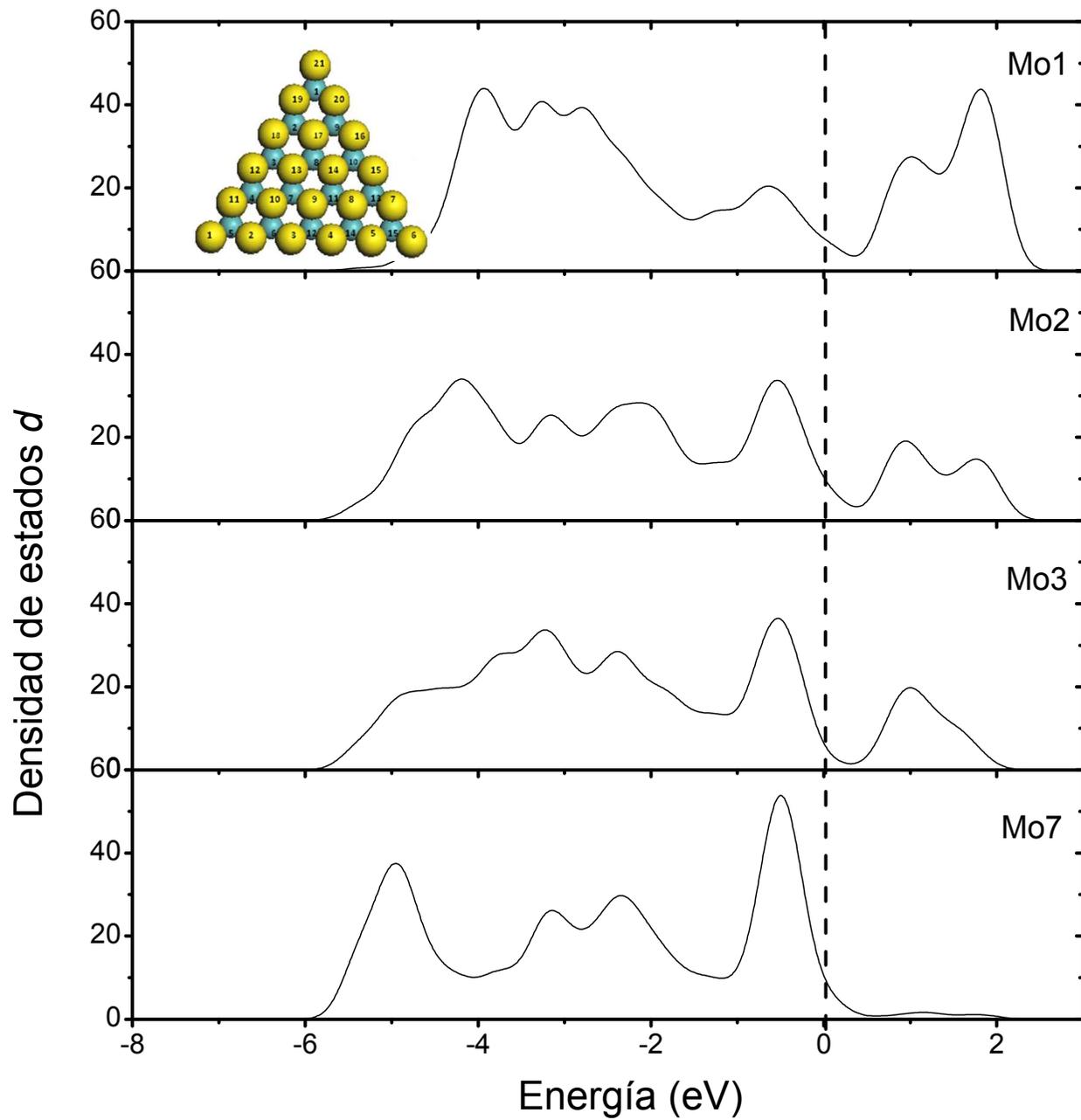
Por otro lado la tendencia que sigue a la izquierda del nivel de Fermi, se comporta igual que a la derecha. Entonces en esta Gráfica, el molibdeno 2 tiene mayor posibilidad de participar en la HDS, mientras que el molibdeno 3 y 8 tendrían poca posibilidad. El cobalto sigue una tendencia muy similar, al Ni pero con un desplazamiento del máximo de 0.5 unidades a la derecha aproximadamente, por lo cual podemos decir que la posición más adecuada para que participe en la HDS es la posición dos.

En la posición de dopaje se observa que las DOS de Mo y Co son menores a las de Ni por arriba del nivel de Fermi. El máximo en las DOS para el sistema con Ni está más cerca del nivel de Fermi que para los sistemas con Mo y Co. Ahora, a la izquierda del nivel de Fermi observamos un aumento significativo de la DOS para el sistema con Ni, comparado con los sistemas con Mo y Co. No obstante las tres curvas son muy parecidas cerca del nivel de Fermi por la izquierda.

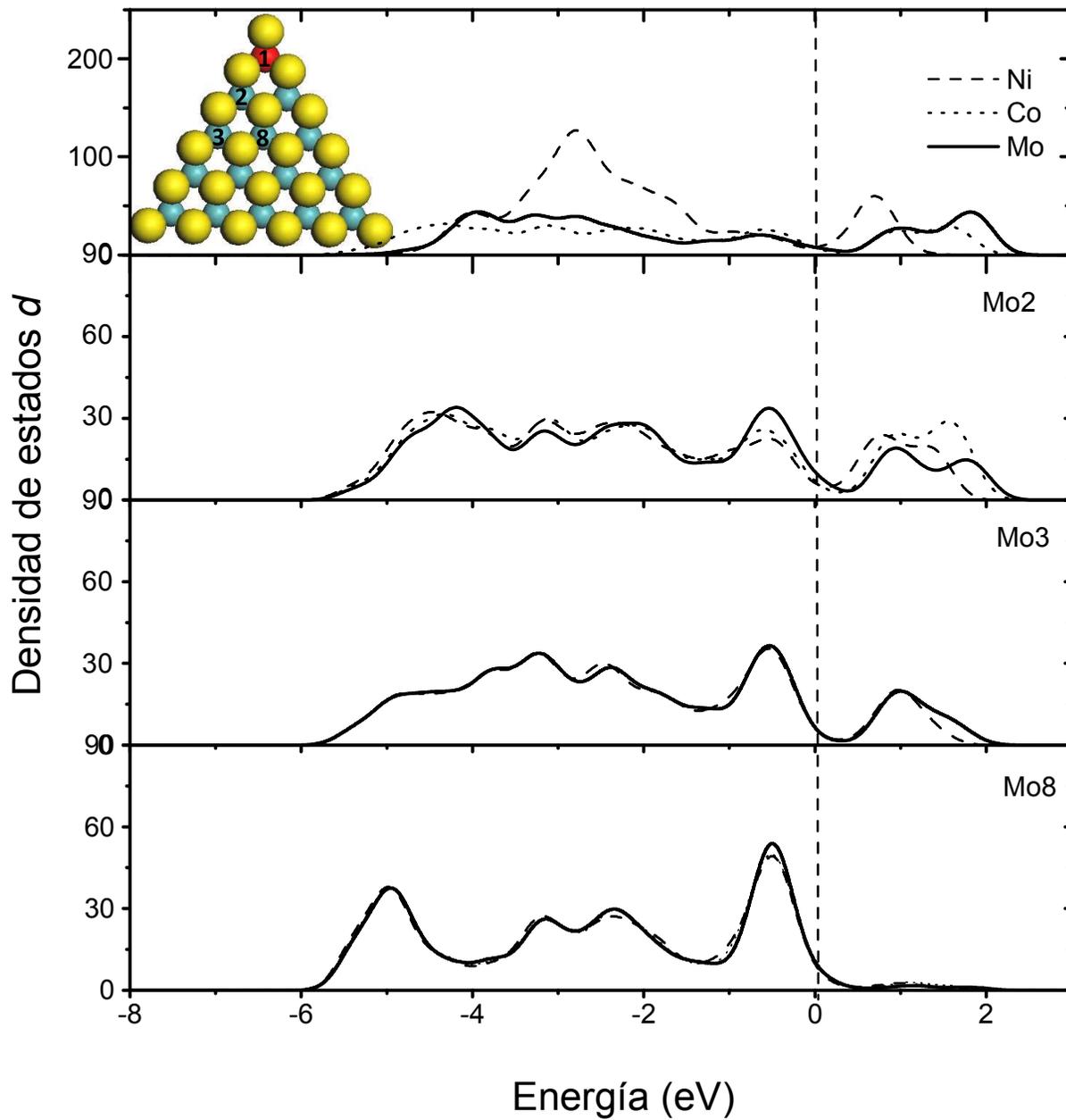
En la posición Mo₂ las DOS corresponden al Molibdeno primer vecino, se observa que cuando se trata de los sistemas con Ni y Co la DOS a la derecha del nivel de Fermi disminuye, asimismo los máximos se acercan al nivel de Fermi. La disminución de la DOS se observa también a la izquierda del nivel de Fermi, aunque aparece mayor DOS cerca del nivel de Fermi para los sistemas dopados. Para los átomos Mo₃ y Mo₈ que no son primeros vecinos los cambios no son significativos.

La mayor actividad catalítica de los sistemas Ni/MoS₂ podría estar asociada con el aumento de DOS por encima del nivel de Fermi observado en la posición de dopaje y en la posición Mo₂, puesto que estos niveles son los responsables de capturar electrones del doble enlace C = C en la etapa de donación el aumento de la DOS por la derecha del nivel de Fermi en la posición Mo₂ puede favorecer la etapa de retrodonación que debilita el enlace C-S.

Gráfica 1
Nanocúmulo Mo₁₅S₄₂



Gráfica 2
Nanocúmulo Ni/Co@1Mo₁₄S₄₂

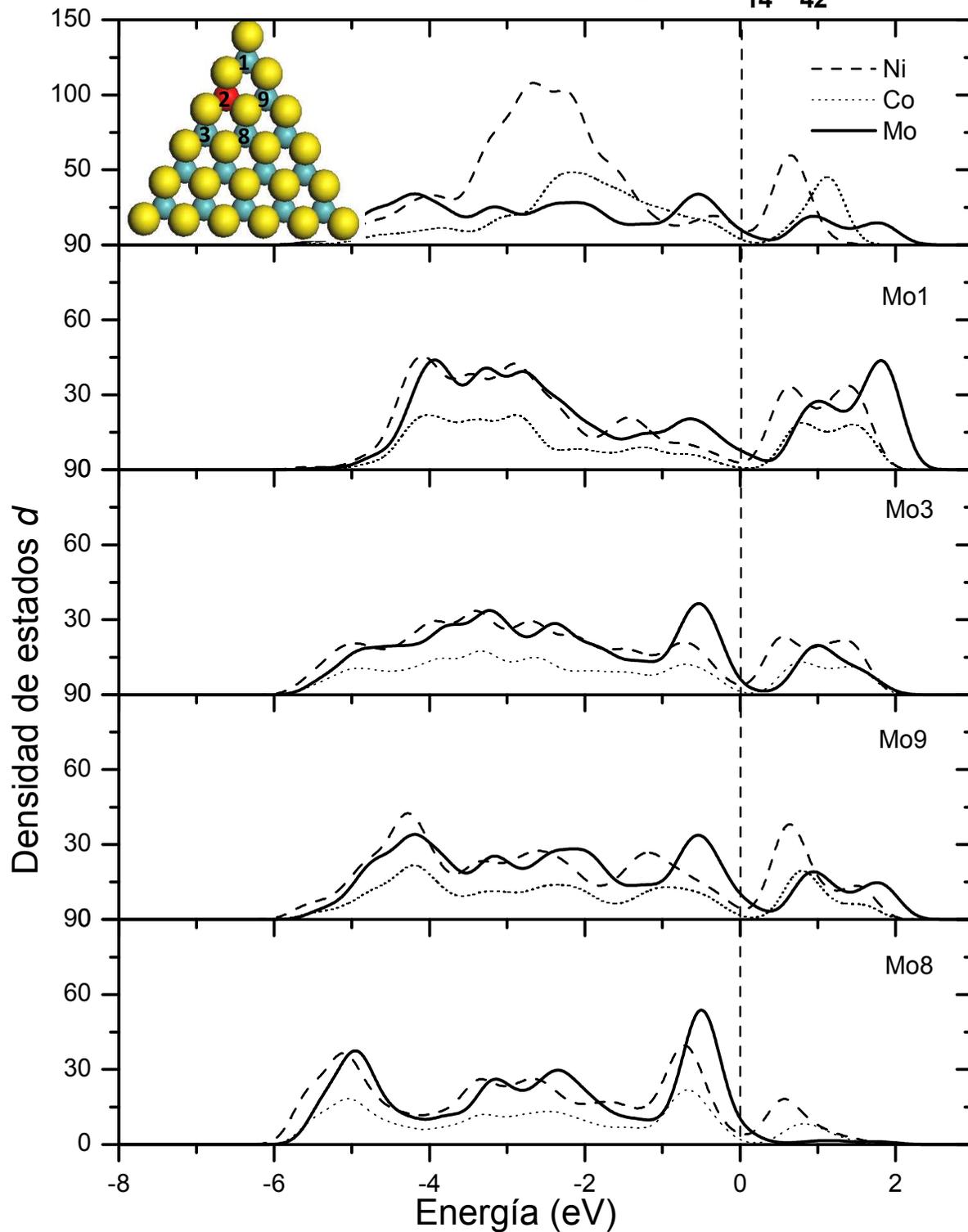


En la Gráfica 3, las densidades de estado de los primeros vecinos a la derecha del nivel de Fermi aumentan, pero hay un aumento considerable en la posición uno, (vértice del cúmulo) por lo tanto es la posición con mayor posibilidad de que se lleve a cabo la etapa de donación de HDS. En las posiciones 3 y 9, posiciones simétricas, la densidad de estados por arriba del nivel de Fermi aumenta pero no se compara con la posición 1, esto por que la posición 1 se encuentra en la esquina de nuestro cúmulo. La posición 8 aumenta muy poco, aunque es primer vecino, se encuentra en el centro del cúmulo, por lo tanto no se observa un aumento considerable.

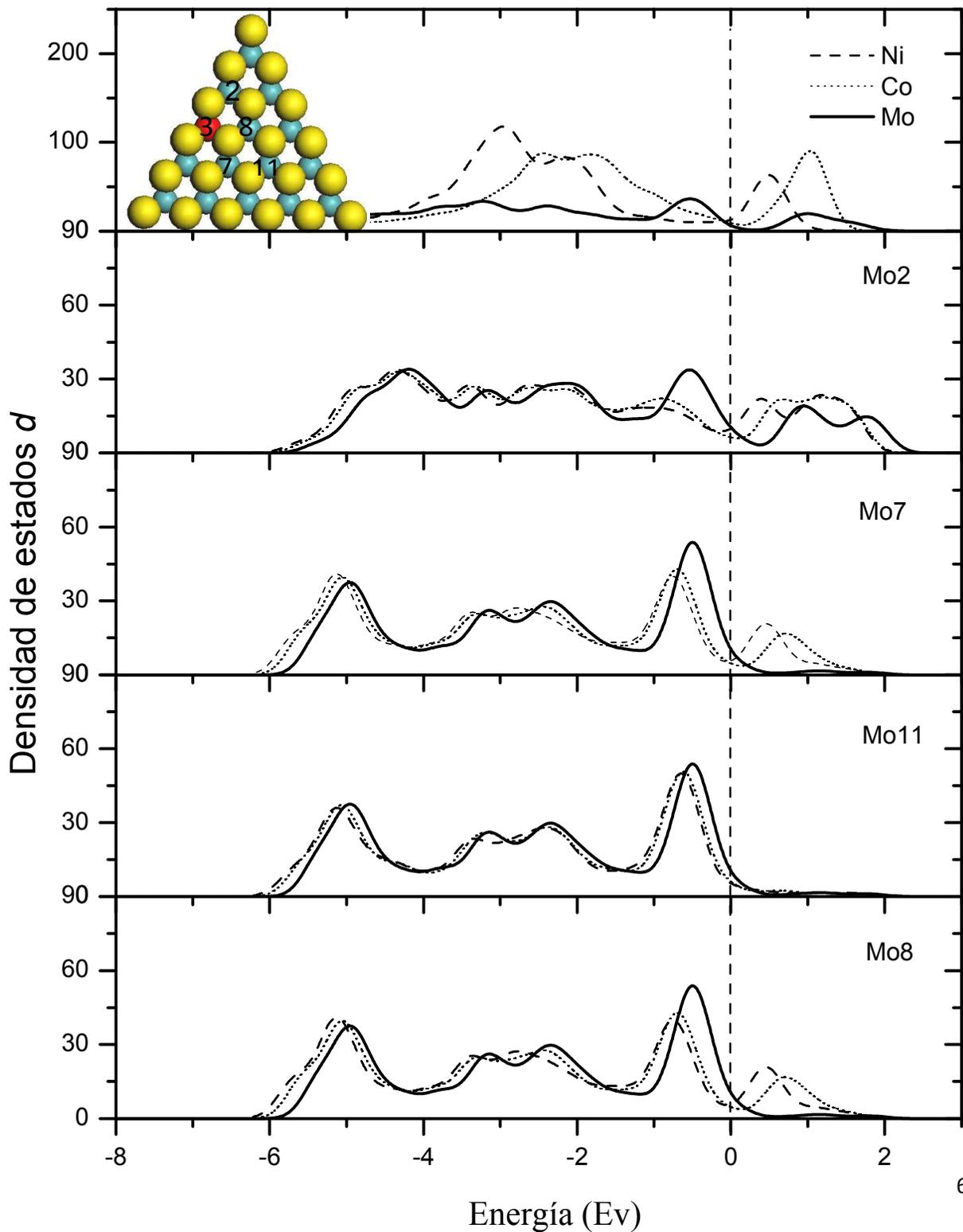
Con respecto a la Gráfica 4, la mayoría de las posiciones aumentaron la densidad de estados por arriba del nivel de Fermi, excepto la posición 8, ya que ésta posición no es primer vecino. La posición que tuvo un mayor aumento es la del molibdeno 2, es decir la posición más cercana al vértice del cúmulo, la cual en este caso es la más adecuada para que se lleve a cabo la etapa de donación de HDS.

Observando la Gráfica 5, en todas las posiciones aumenta la densidad de estados a la derecha del nivel de Fermi, resaltando que en las posiciones molibdeno 3 y 8 la densidad de estados por arriba del nivel de Fermi es la misma y la más alta, por lo tanto, ambas posiciones son adecuadas para que se lleve a cabo la etapa de donación de HDS.

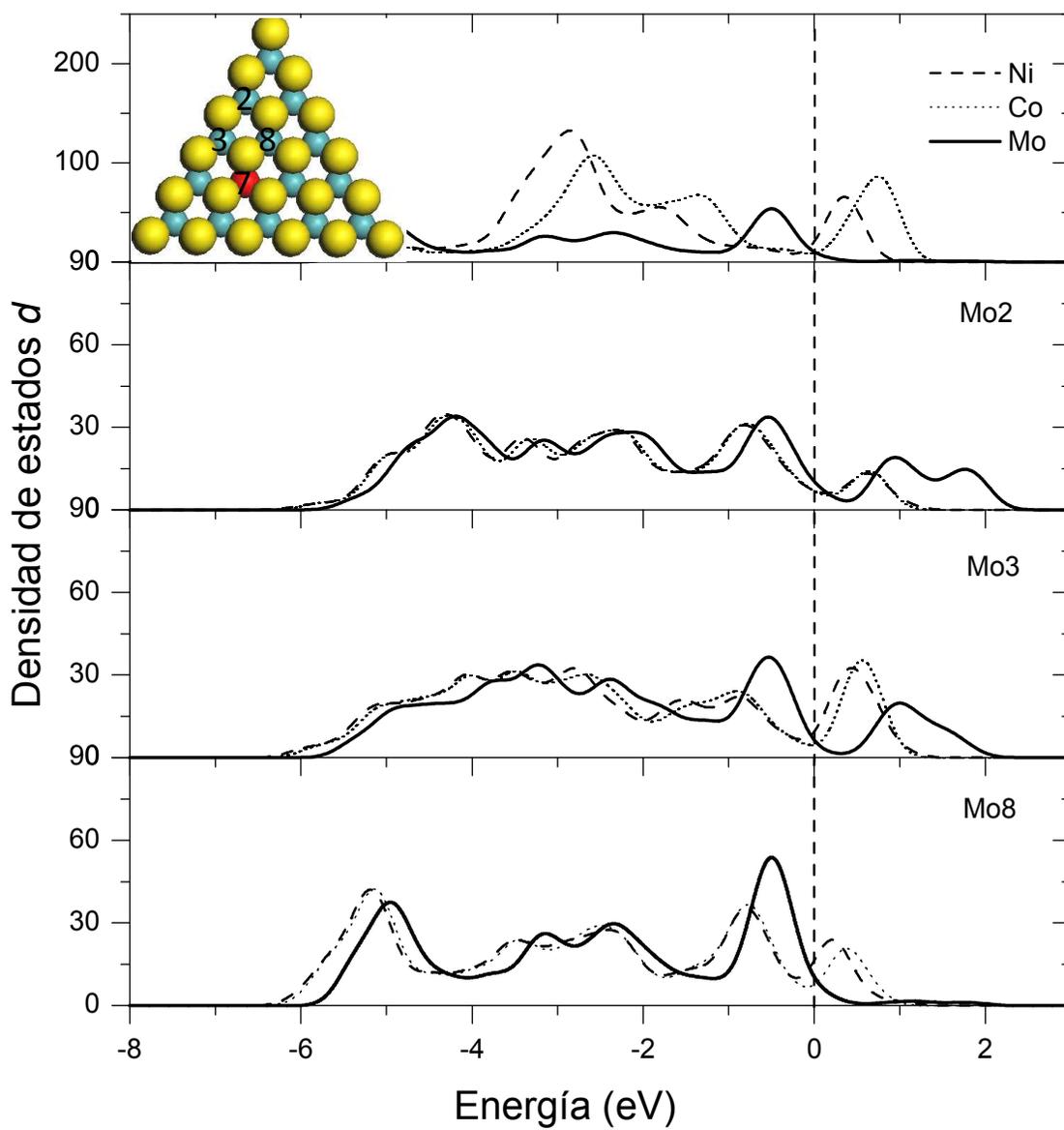
Gráfica 3
Nanocúmulo Ni/Co@2Mo₁₄S₄₂



Gráfica 4
Nanocúmulo Ni/Co@3Mo₁₄S₄₂



Gráfica 5
Nanocúmulo Ni/Co@4Mo₁₄S₄₂



ORBITALES

Al comparar los orbitales desde HOMO -5 hasta LUMO +4 de los cúmulos dopados con los del cúmulo sin dopar se observaron diferentes cambios.

Ni

En el caso del cúmulo dopado en la posición 1 con Ni, la energía en los orbitales sigue la misma tendencia que el cúmulo sin Ni. Se observa una disminución de energía en la posición del HOMO -5, mientras que en las demás posiciones aumenta la energía, con respecto al cúmulo sin dopar, la posición que aumenta considerablemente es la posición LUMO +1 Tabla 9.

Tabla 9. Energía del cúmulo dopado Ni@1Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

<i>Posición</i>	<i>Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)</i>	<i>Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)</i>	<i>Diferencia de energías (kJ/mol)</i>
HOMO -5	-143.37	-143.21	-0.16
HOMO -4	-143.02	-143.21	0.19
HOMO -3	-142.40	-142.60	0.19
HOMO -2	-141.98	-142.43	0.45
HOMO -1	-141.821	-142.43	0.61
HOMO	-141.68	-142.22	0.54
LUMO	-139.57	-139.99	0.42
LUMO +1	-138.49	-139.99	1.50
LUMO +2	-138.18	-138.90	0.72
LUMO +3	-138.05	-138.67	0.61
LUMO +4	-136.54	-138.67	2.13

Con lo que respecta a las figuras de representación de los orbitales, Figura 24, se tienen algunas similitudes entre el cúmulo dopado y el cúmulo sin dopar, en la Tabla 10 se lista las posiciones similares junto con su energía.

Tabla 10. Energía del cúmulo dopado Ni@1Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición de cúmulo dopado	Energía (KJ/mol)	Posición de cúmulo sin dopar	Energía (KJ/mol)
HOMO -5	-143.37	HOMO	-142.22
LUMO	-139.57	LUMO	-139.99
		LUMO +1	-139.99
LUMO +2	-141.98	LUMO +3	-138.67
		LUMO +4	-138.67

Se observa que el orbital LUMO isoenergético con el orbital LUMO +1 del cúmulo sin dopar corresponde al HOMO -1 en el cúmulo dopado en la posición 1. En la Gráfica 6, se muestra el cambio de posición de los orbitales del cúmulo sin dopar con respecto al cúmulo dopado, observando que los orbitales isoenergéticos se desdoblan y aumentan su energía. La diferencia entre el LUMO y el HOMO del sistema con Ni es menor que en el sistema puro, 2.10 y 2.23 KJ/mol respectivamente.

En el cúmulo dopado con Ni en la posición 2, se observa que de igual manera aumenta la energía, de el mayor cambio se presenta en la posición del HOMO, existen algunas excepciones, esto es en el Homo -5 y HOMO -3, en donde la energía en el cúmulo dopada es menor que en el cúmulo sin dopar Tabla 11, Gráfica 6.

Tabla 11. Energía del cúmulo dopado Ni@2Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición	Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)	Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)	Diferencia de energías (kJ/mol)
HOMO -5	-143.86	-143.21	-0.65
HOMO -4	-142.94	-143.21	0.27
HOMO -3	-142.78	-142.60	-0.18
HOMO -2	-142.28	-142.43	0.15
HOMO -1	-142.14	-142.43	0.29
HOMO	-140.19	-142.22	2.03
LUMO	-139.86	-139.99	0.13
LUMO +1	-139.53	-139.99	0.46
LUMO +2	-138.45	-138.90	0.45
LUMO +3	-138.23	-138.67	0.44
LUMO +4	-137.94	-138.67	0.73

Con respecto a las figuras representando los orbitales, Figura 25 no se observa alguna igualdad entre ambos cúmulos (dopado y sin dopar). La diferencia entre el LUMO y el HOMO del sistema con Ni es mucho menor que en el sistema puro, 0.33 y 2.23 KJ/mol respectivamente.

El cúmulo dopado en la posición 3 con Ni, se observa lo siguiente: las energías de los orbitales aumenta con respecto a las energías del cúmulo sin dopar, siguiendo la misma tendencia que el cúmulo sin dopar el cambio más significativo está en la posición del HOMO, resaltando dos excepciones en las posiciones HOMO -5 y HOMO -3, las cuales disminuyen Tabla 12.

Tabla 12. Energía del cúmulo dopado Ni@3Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición	Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)	Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)	Diferencia de energías (kJ/mol)
HOMO -5	-143.27	-143.21	-0.06
HOMO -4	-143.20	-143.21	0.01
HOMO -3	-142.97	-142.60	-0.37
HOMO -2	-142.01	-142.43	0.42
HOMO -1	-140.56	-142.43	1.87
HOMO	-140.02	-142.22	2.20
LUMO	-138.84	-139.99	1.15
LUMO +1	-138.74	-139.99	1.25
LUMO +2	-137.86	-138.90	1.04
LUMO +3	-137.41	-138.67	1.26
LUMO +4	-136.65	-138.67	2.02

En los diagramas de representación de los orbitales Figura 26 no se encuentra similitud alguna entre los orbitales del cúmulo dopado y los cúmulos sin dopar, solo se observa el cambio de posición que ocurrió en los orbitales dopados, el desdoblamiento de los orbitales isoenergéticos en el cúmulo sin dopar. Gráfica 6, la diferencia de energía entre el LUMO y el HOMO es menor en la del cúmulo dopado que en el cúmulo sin dopar, es decir; 1.18 y 2.23 KJ/mol respectivamente.

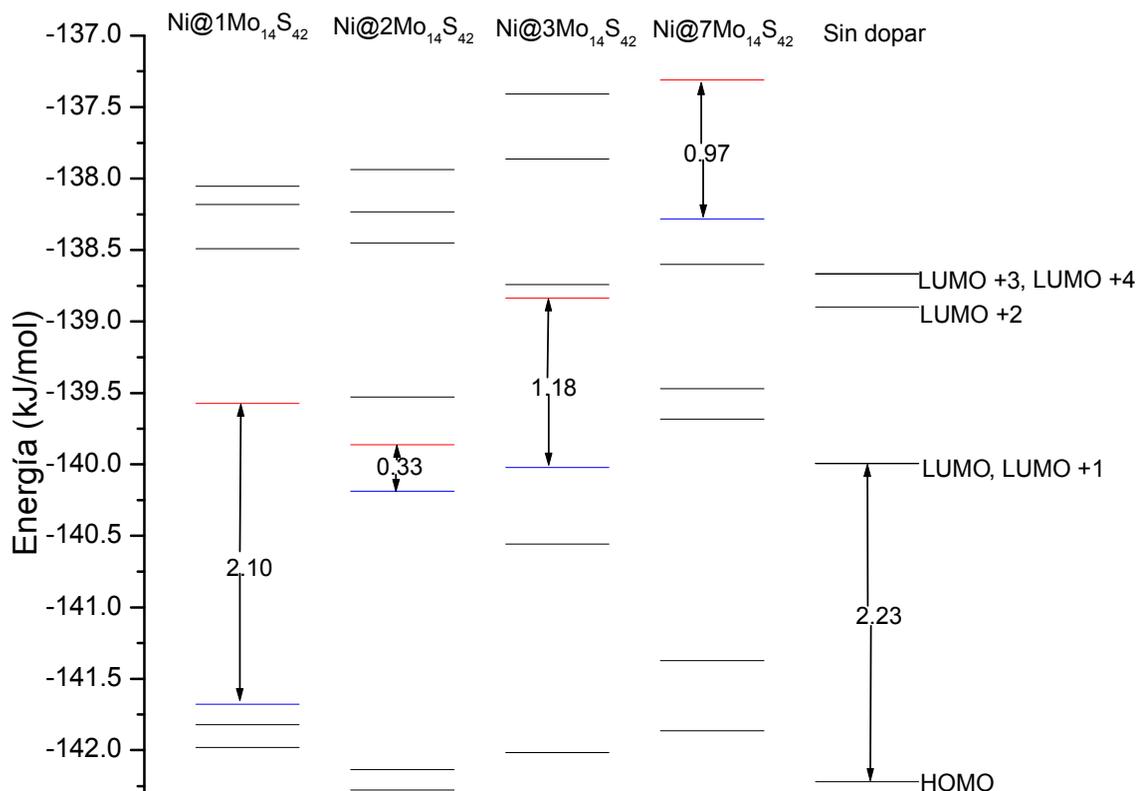
En la posición 7 dopada con Ni se observa de igual forma un aumento de energía en el cúmulo dopado, sin olvidar la tendencia, el cambio más significativo es en la posición del LUMO +4 Tabla 13

Tabla 13. Energía del cúmulo dopado Ni@7Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

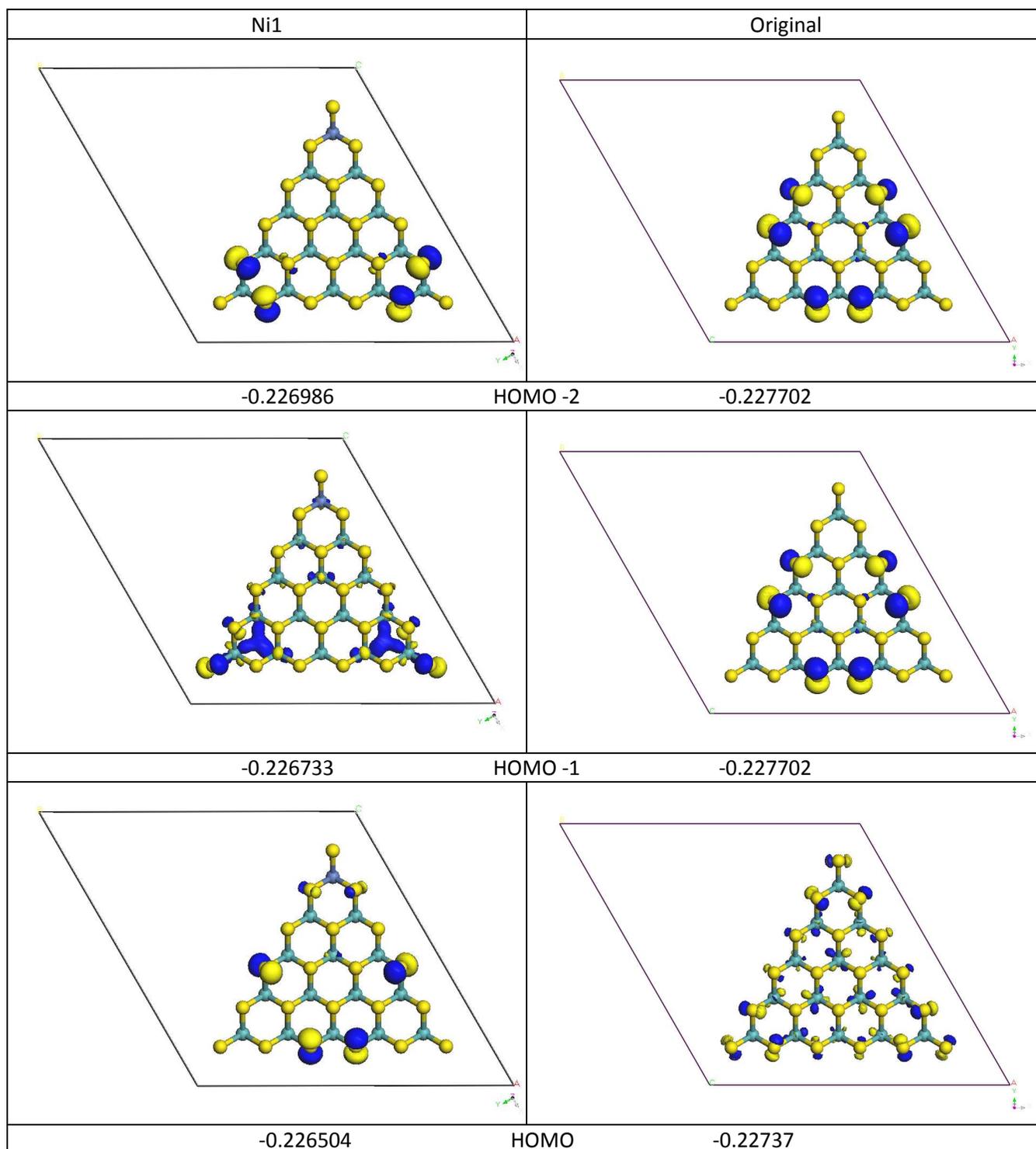
<i>Posición</i>	<i>Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)</i>	<i>Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)</i>	<i>Diferencia de energías (kJ/mol)</i>
HOMO -5	-141.86	-143.21	1.35
HOMO -4	-141.37	-143.21	1.84
HOMO -3	-139.68	-142.60	2.92
HOMO -2	-139.47	-142.43	2.96
HOMO -1	-138.60	-142.43	3.83
HOMO	-138.28	-142.22	3.94
LUMO	-137.31	-139.99	2.68
LUMO +1	-135.85	-139.99	4.14
LUMO +2	-135.77	-138.90	3.13
LUMO +3	-133.91	-138.67	4.76
LUMO +4	-133.87	-138.67	4.8

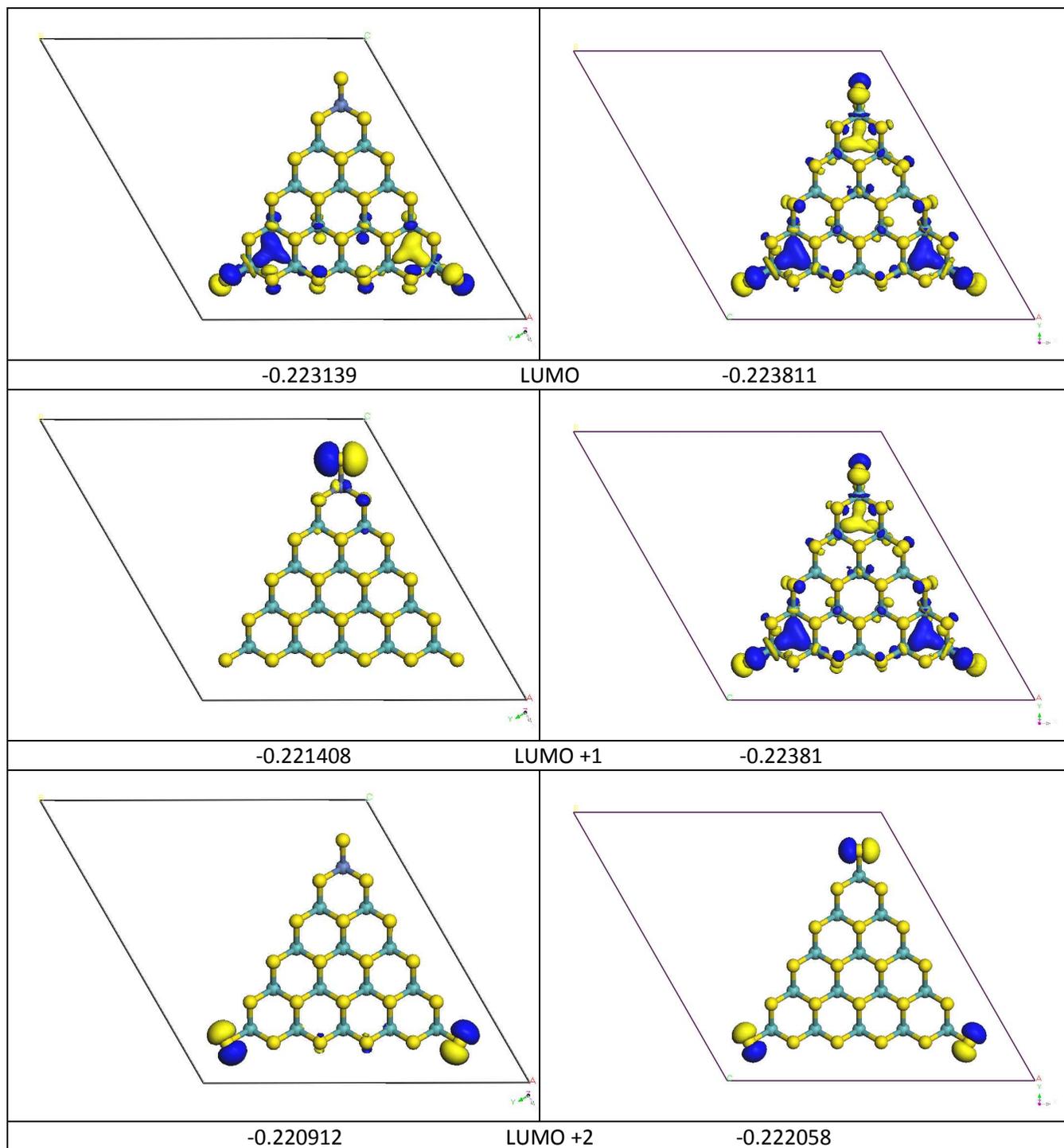
Con respecto a los diagramas de los orbitales Figura 27, no se observa ninguna similitud entre los orbitales del cúmulo dopado y los del cúmulo sin dopar, se observa el desdoblamiento de algunos orbitales isoenergéticos, por otro lado podemos observar que la diferencia entre el LUMO y el HOMO es menor en el sistema dopado que en el puro, 0.97 y 2.23 KJ/mol respectivamente Gráfica 6.

Gráfica 6. Comparación de los niveles de energía para los cúmulos dopados con Ni y el cúmulo sin dopar



Un parámetro interesante es la diferencia entre los orbitales HOMO – LUMO del cúmulo. A partir de la Gráfica 6 es posible observar que el cúmulo Ni@2Mo₁₄S₄₂ es el que presenta la diferencia más pequeña entre estos dos orbitales lo que indica un incremento en la reactividad del cúmulo con respecto a la situación donde no se ha dopado, por lo tanto podemos decir, que es el cúmulo más activo para que se lleve a cabo la HDS.





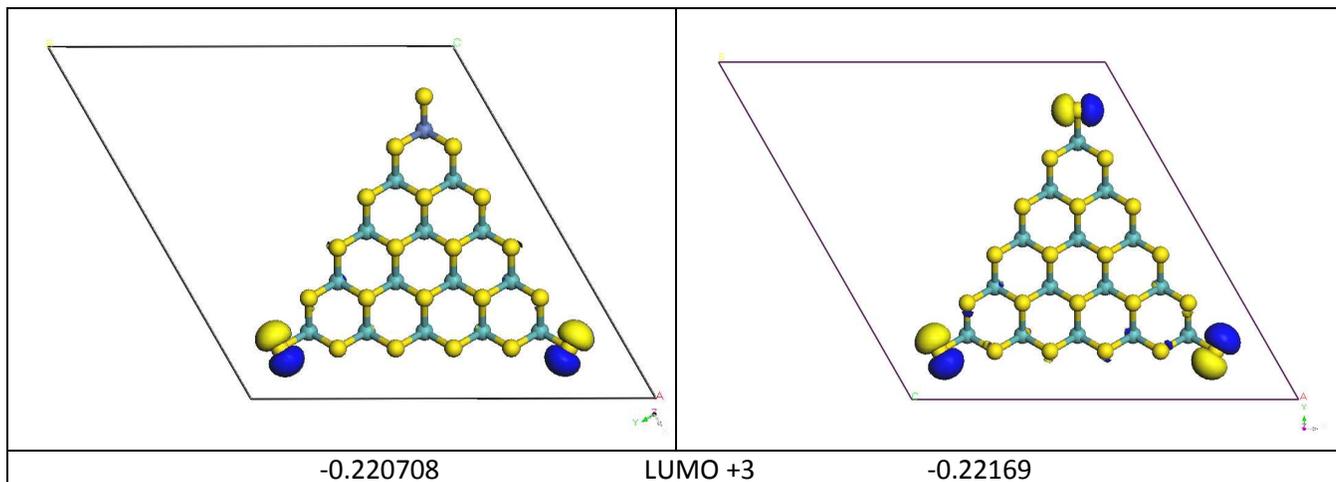
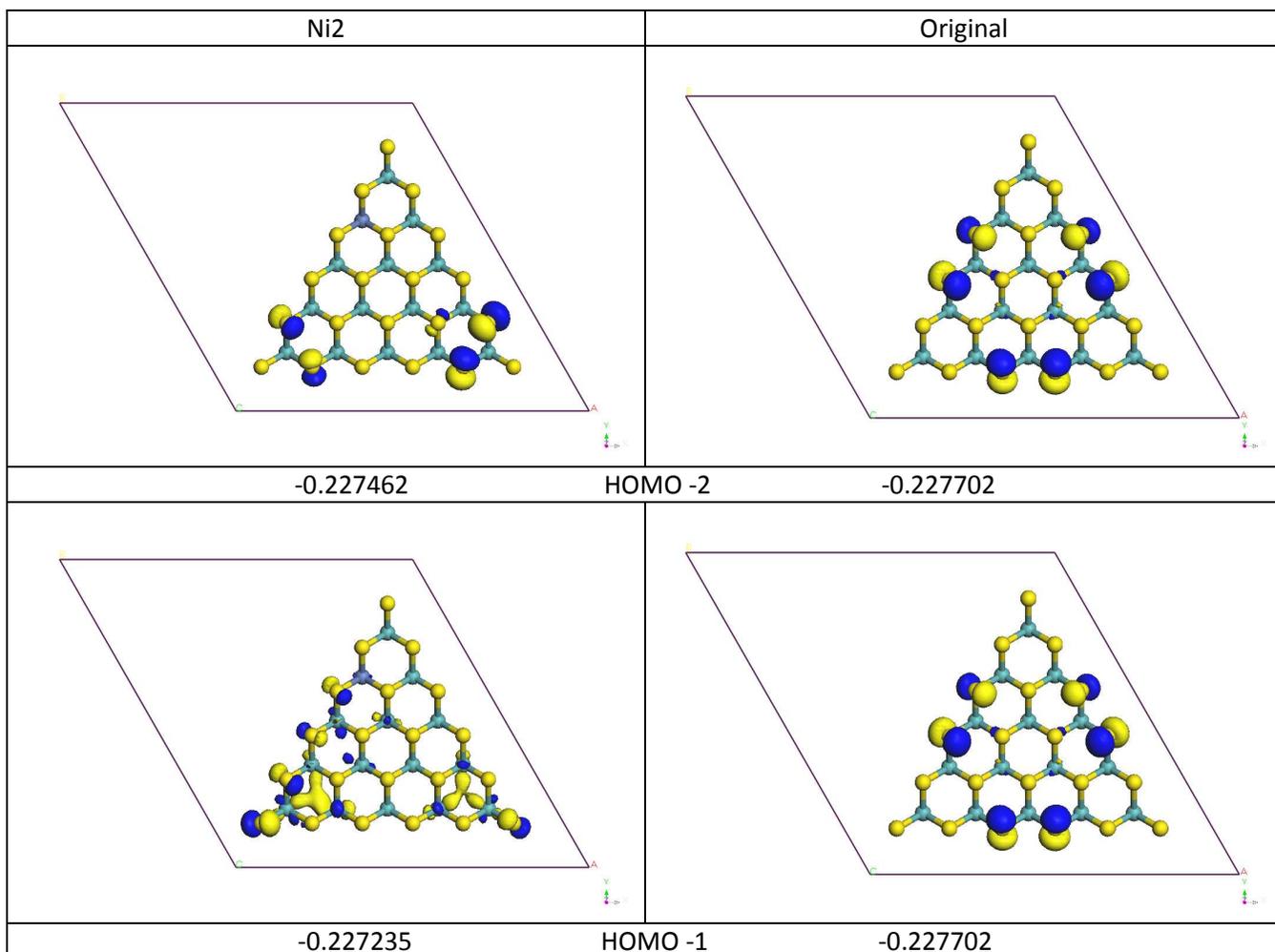
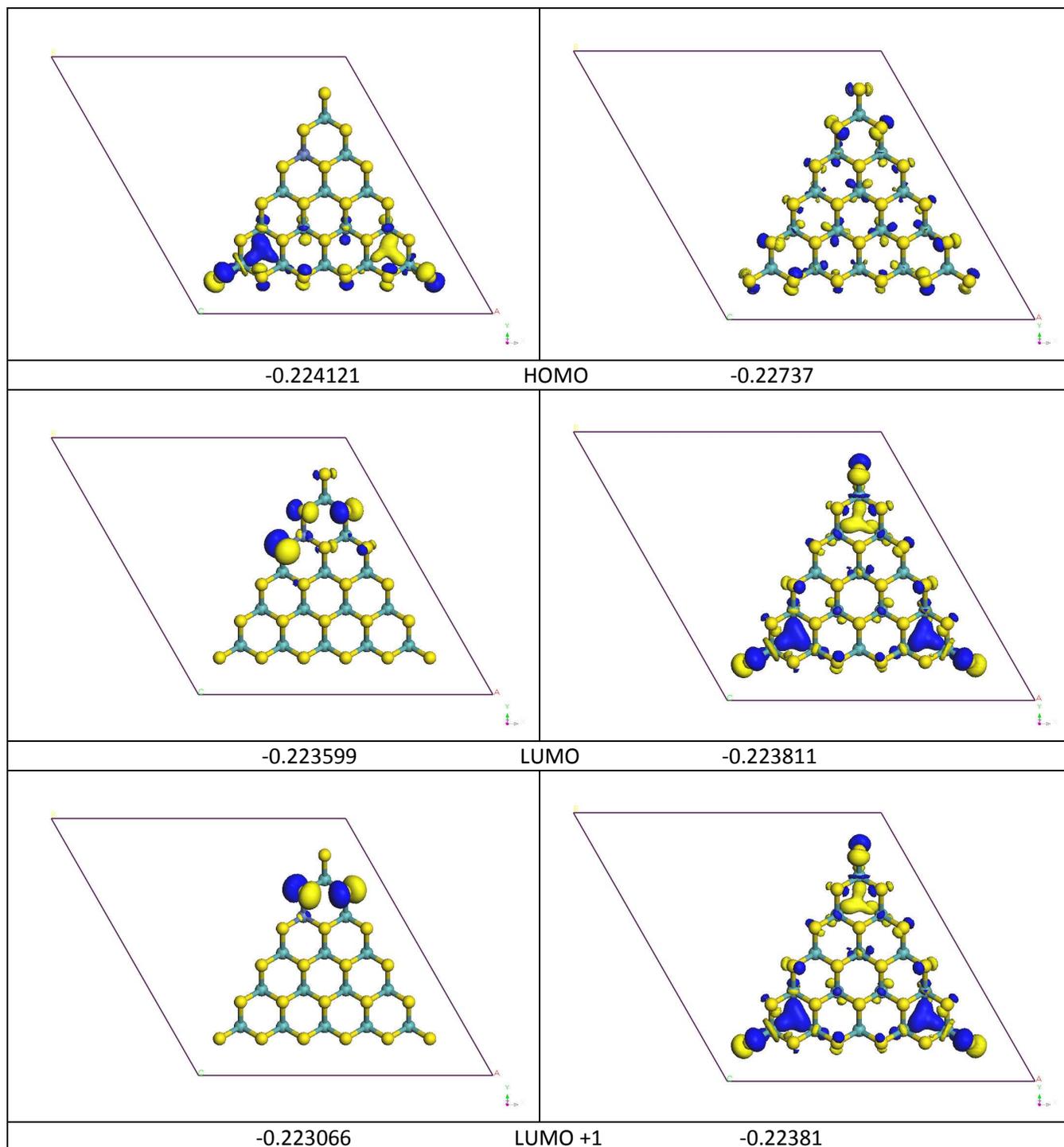


Figura 24. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas Ni@1Mo₁₄S₄₂ Mo₁₅S₄₂. Las energías están dadas en Hartrees





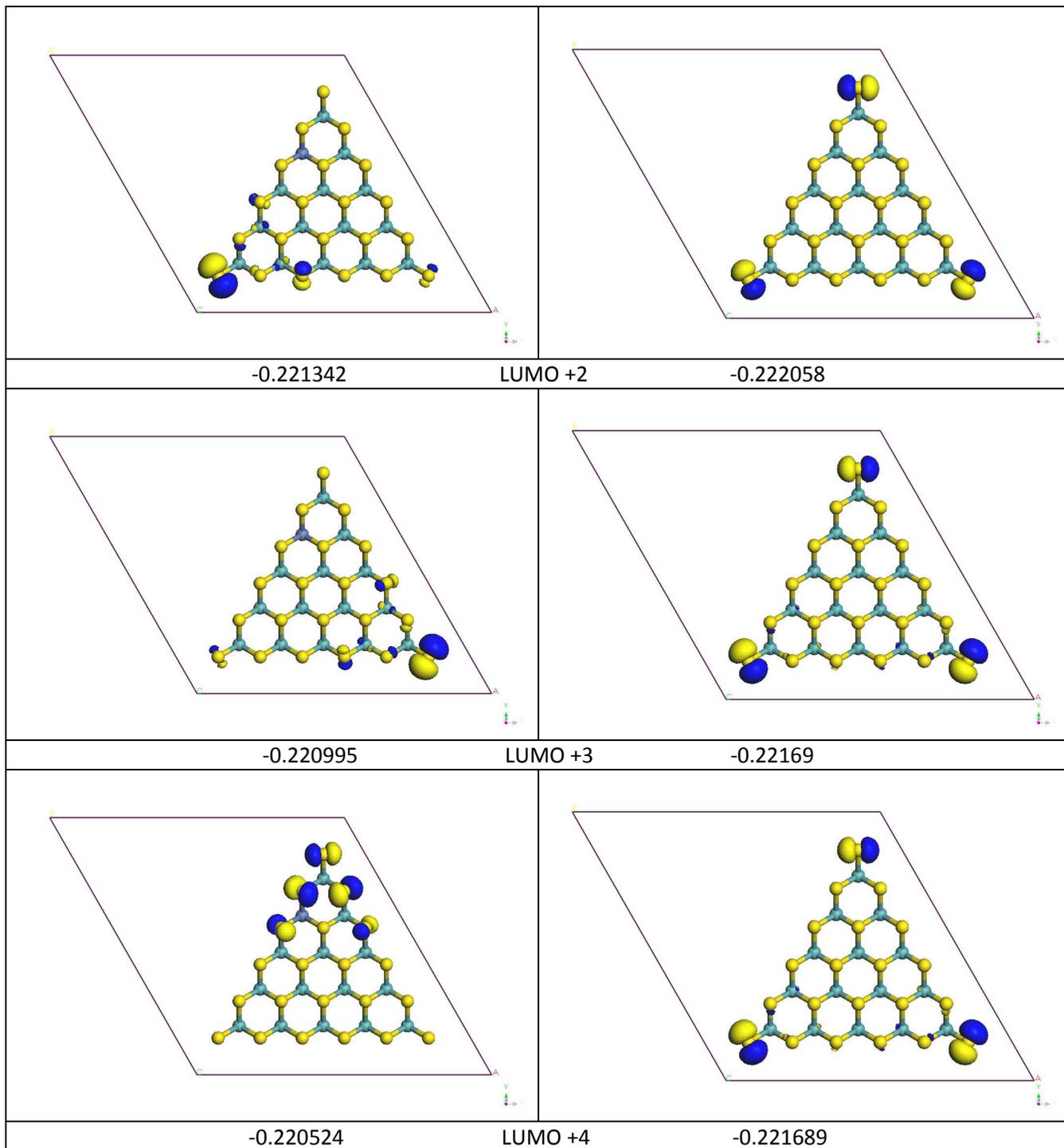
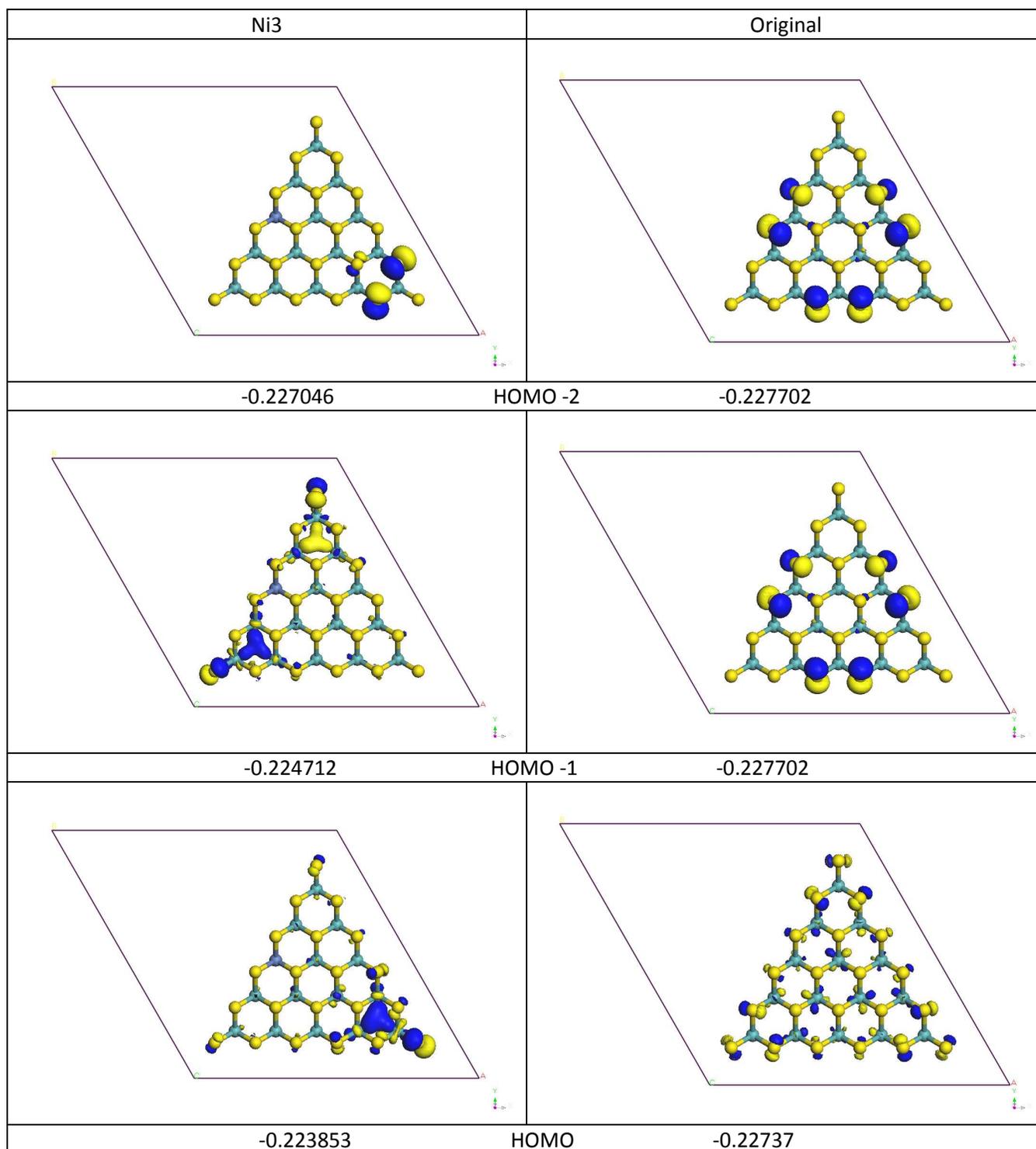
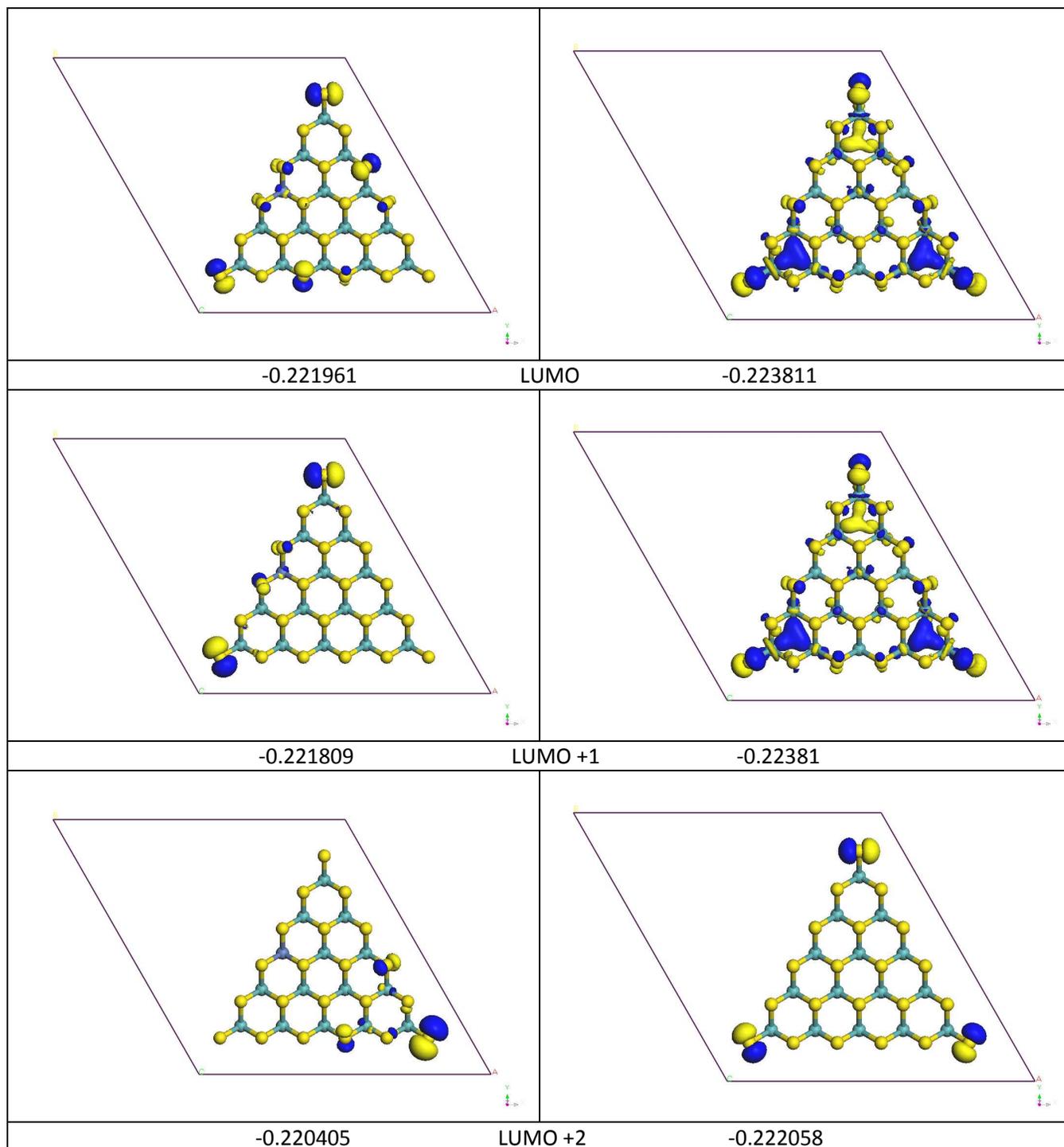


Figura 25. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas Ni@2Mo₁₄S₄₂ Mo₁₅S₄₂. Las energías están dadas en Hartrees





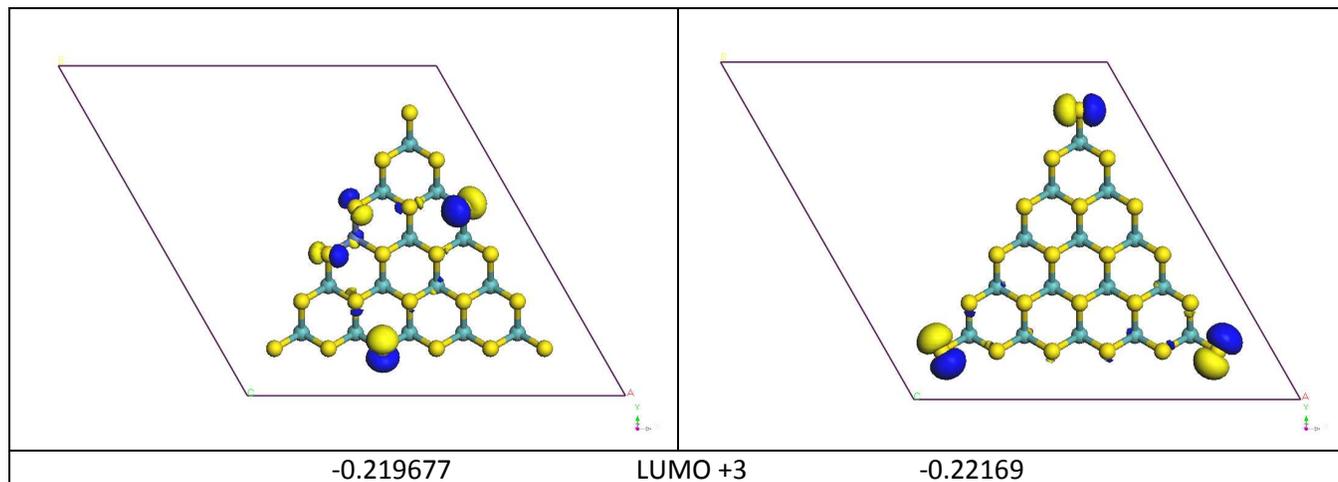
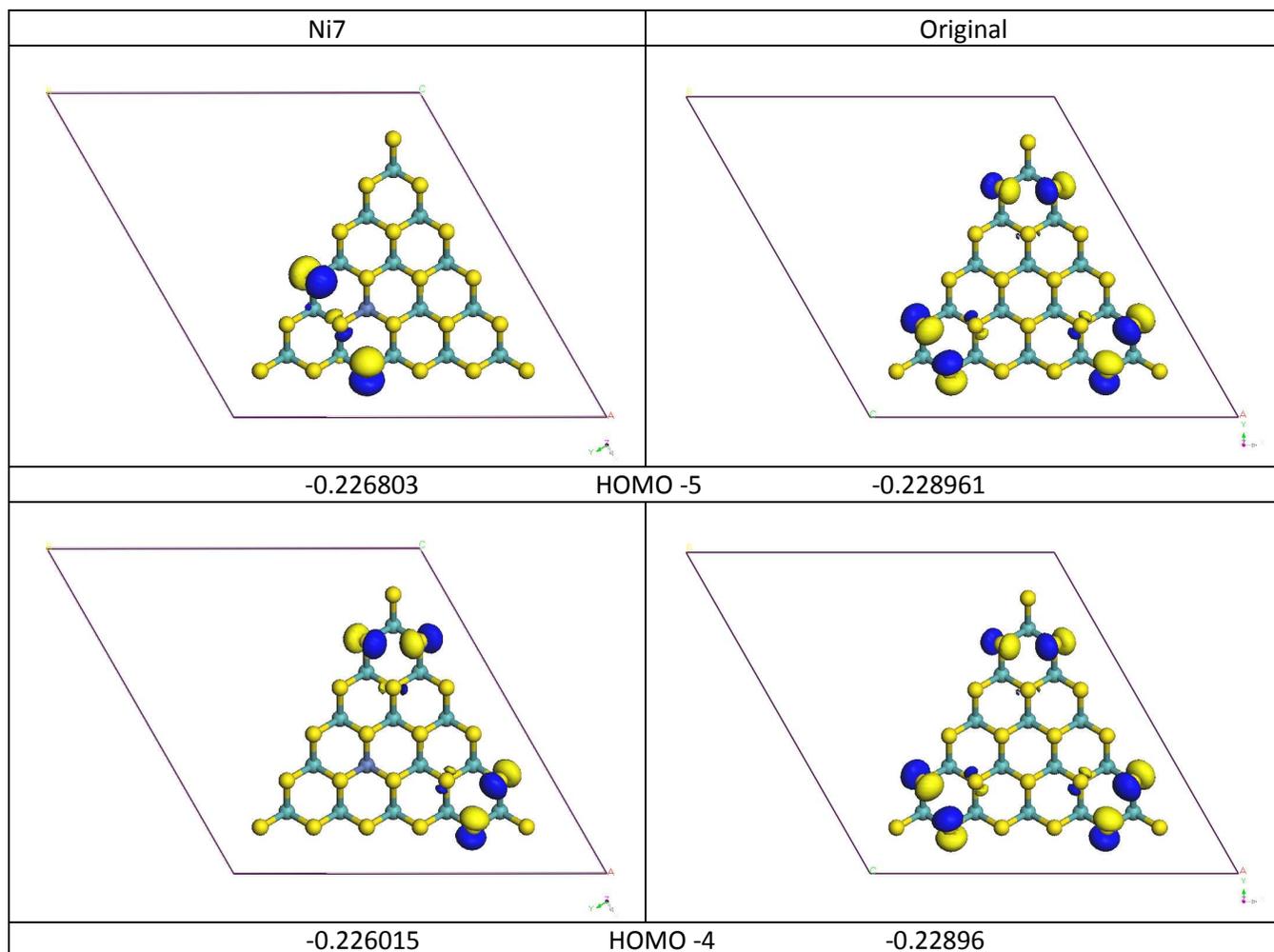
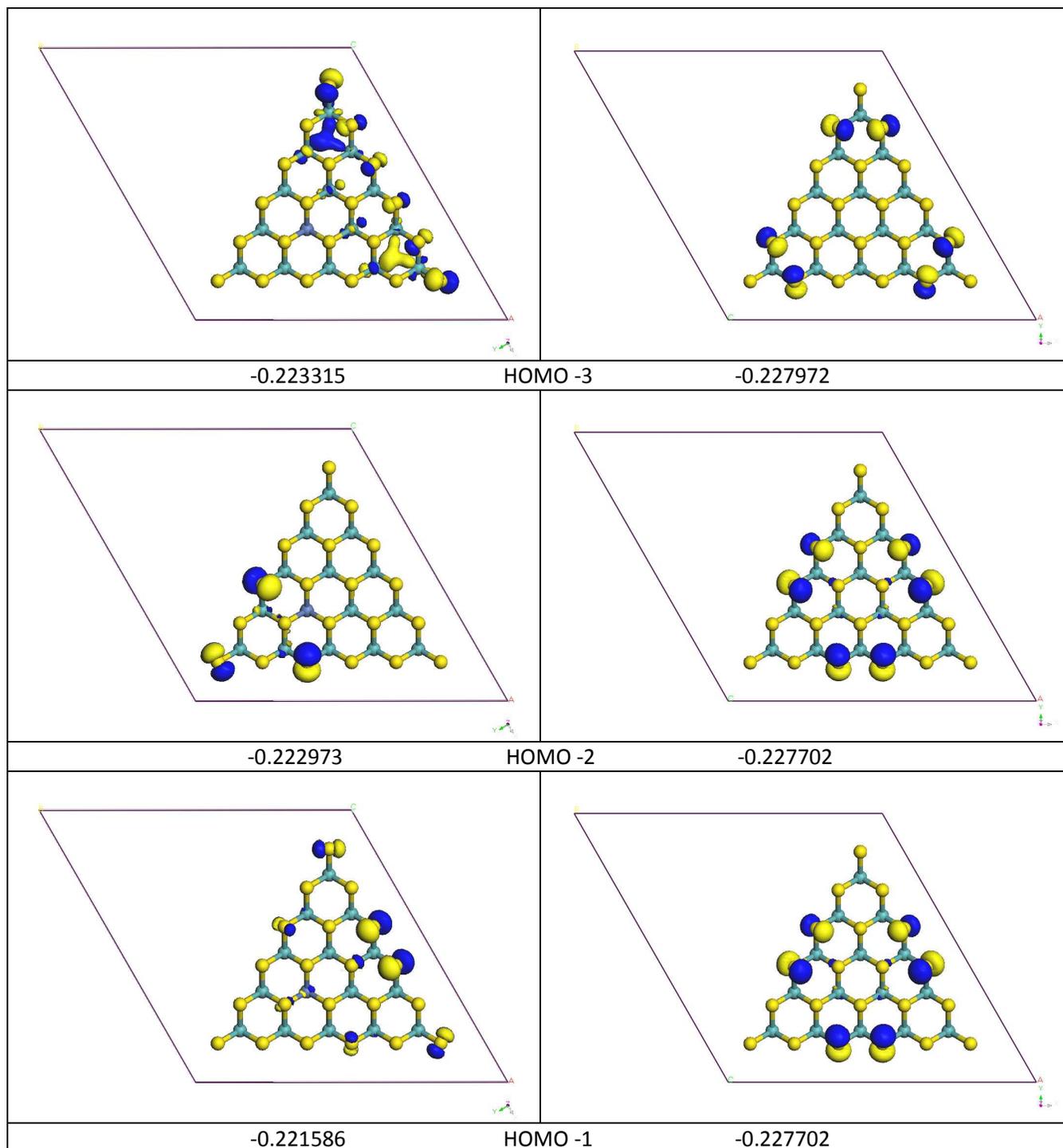


Figura 26. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas Ni@3Mo₁₄S₄₂ Mo₁₅S₄₂. Las energías están dadas en Hartrees





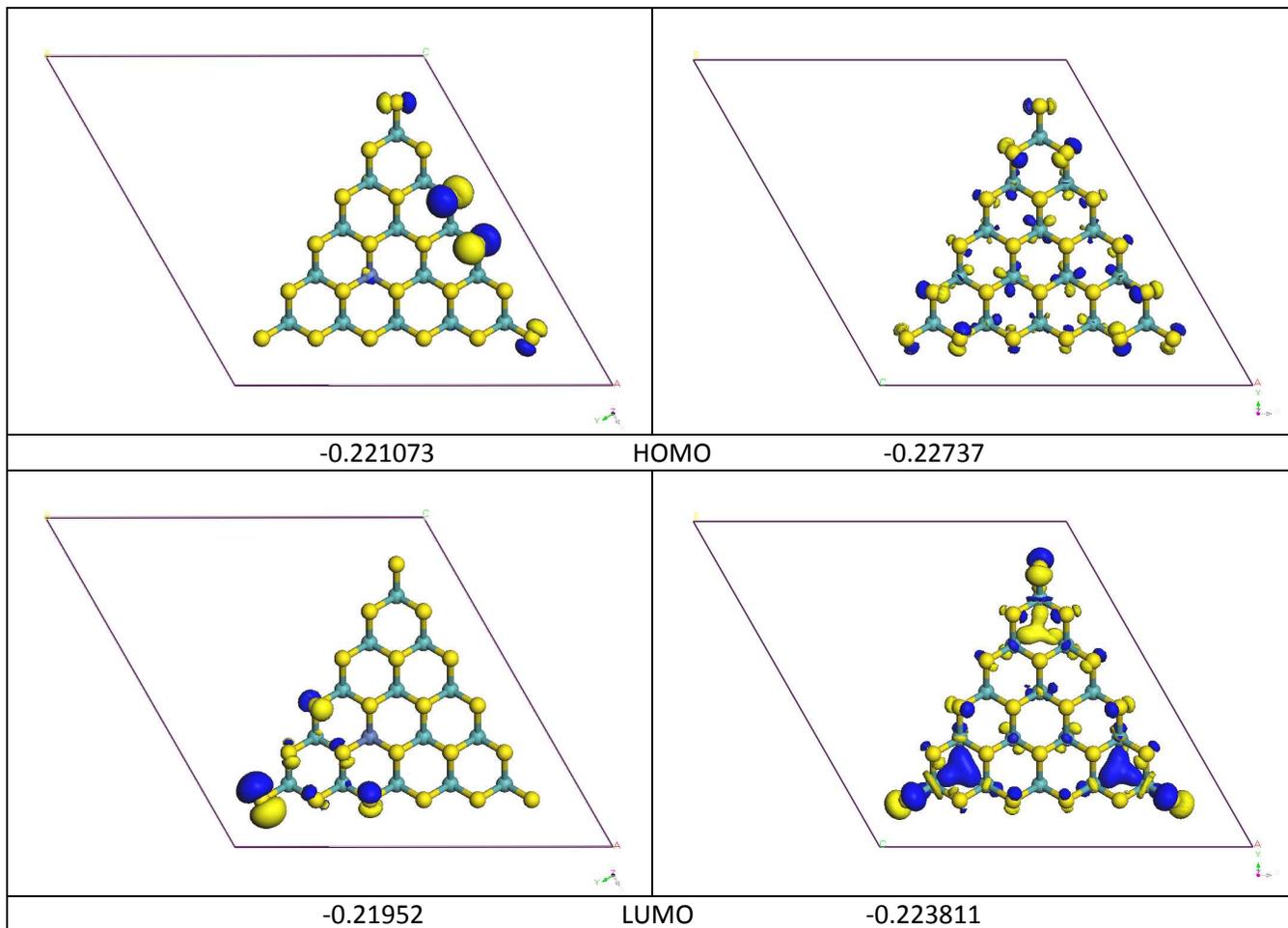


Figura 27. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas Ni@7Mo₁₄S₄₂ y Mo₁₅S₄₂. Las energías están dadas en Hartrees

Co

El cúmulo dopado con Co en la posición 1 presentó las siguientes diferencias: en todos los casos, las energías de los orbitales aumentan con respecto a las energías de los orbitales del cúmulo sin dopar, no olvidando la tendencia que siguen, la posición que presentó mayor diferencia fue la del LUMO +3 Tabla 14

Tabla 14. Energía del cúmulo dopado Co@1Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición	Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)	Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)	Diferencia de energías (kJ/mol)
HOMO -5	-142.60	-143.21	0.61
HOMO -4	-142.56	-143.21	0.65
HOMO -3	-142.14	-142.60	0.46
HOMO -2	-141.85	-142.43	0.58
HOMO -1	-141.67	-142.43	0.76
HOMO	-140.85	-142.22	1.37
LUMO	-139.65	-139.99	0.34
LUMO +1	-138.55	-139.99	1.44
LUMO +2	-138.40	-138.90	0.50
LUMO +3	-136.20	-138.67	2.47
LUMO +4	-134.84	-138.67	3.83

Con respecto a los diagramas que representan los orbitales Figura 28 se observan algunas similitudes entre los orbitales del cúmulo dopado, con los del cúmulo original Tabla 15, además de que se observa que los orbitales isoenergéticos se desdoblaron para dar origen a dos orbitales, además de que la diferencia entre el LUMO y el HOMO disminuye del sistema dopado con respecto al sistema sin dopar 1.20, 2.23 KJ/mol respectivamente Gráfica 7

Tabla 15. Energía del cúmulo dopado Co@1Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición de cúmulo dopado	Energía (kJ/mol)	Posición de cúmulo sin dopar	Energía (kJ/mol)
HOMO -4	-142.56	HOMO -2	-142.43
		HOMO -1	-142.43
HOMO -2	-141.85	HOMO	-142.22
HOMO	-140.85	LUMO	-139.99
		LUMO +1	-139.99

En el caso del cúmulo dopado con Co en la posición 2 la energía aumenta con respecto al cúmulo sin dopar, y con la misma tendencia que el cúmulo sin dopar, habiendo una excepción en la posición del LUMO en donde la energía disminuye, como se muestra en la Tabla 16

Tabla 16. Energía del cúmulo dopado Co@2Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición	Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)	Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)	Diferencia de energías (kJ/mol)
HOMO -5	-142.88	-143.21	0.33
HOMO -4	-142.84	-143.21	0.37
HOMO -3	-142.31	-142.60	0.29
HOMO -2	-141.82	-142.43	0.61
HOMO -1	-141.54	-142.43	0.89
HOMO	-140.97	-142.22	1.25
LUMO	-140.05	-139.99	-0.06
LUMO +1	-138.52	-139.99	1.47
LUMO +2	-138.31	-138.90	0.59
LUMO +3	-137.08	-138.67	1.59
LUMO +4	-135.57	-138.67	3.10

Con respecto al diagrama de los orbitales Figura 29 no se observa alguna similitud, pero en la Gráfica 7 se muestra el cambio de orbitales además del desdoblamiento de los orbitales isoenergéticos.

El cúmulo dopado con Co en la posición 3 la energía aumenta con respecto al cúmulo sin dopar, Tabla 17.

Tabla 17. Energía del cúmulo dopado Co@3Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición	Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)	Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)	Diferencia de energías (kJ/mol)
HOMO -5	-143.17	-143.21	0.04
HOMO -4	-143.01	-143.21	0.20
HOMO -3	-142.26	-142.60	0.34
HOMO -2	-141.88	-142.43	0.55
HOMO -1	-140.37	-142.43	2.06
HOMO	-140.02	-142.22	2.20
LUMO	-138.58	-139.99	1.41
LUMO +1	-138.38	-139.99	1.61
LUMO +2	-138.12	-138.90	0.78
LUMO +3	-136.08	-138.67	2.59
LUMO +4	-135.89	-138.67	2.78

En el caso de la representación de los orbitales Figura 29, se encuentra similitud en algunos orbitales del cúmulo sin dopar, con el cúmulo dopado, lo cual se muestra en la Tabla 18, la

cual muestra las posiciones similares en ambos cúmulos y sus respectivas energías. Asimismo se muestra la Gráfica 7 en donde se observan las energías de los orbitales y los desdoblamientos de los orbitales sin dopar, además de que la energía entre el LUMO y el HOMO es menor en la posición dopada que en la posición sin dopar, es decir: 1.43, y 2.23KJ/mol respectivamente.

Tabla 18. Energía del cúmulo dopado Co@3Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

Posición de cúmulo dopado	Energía (kJ/mol)	Posición de cúmulo sin dopar	Energía (kJ/mol)
HOMO -4	-0.23	HOMO	-0.23

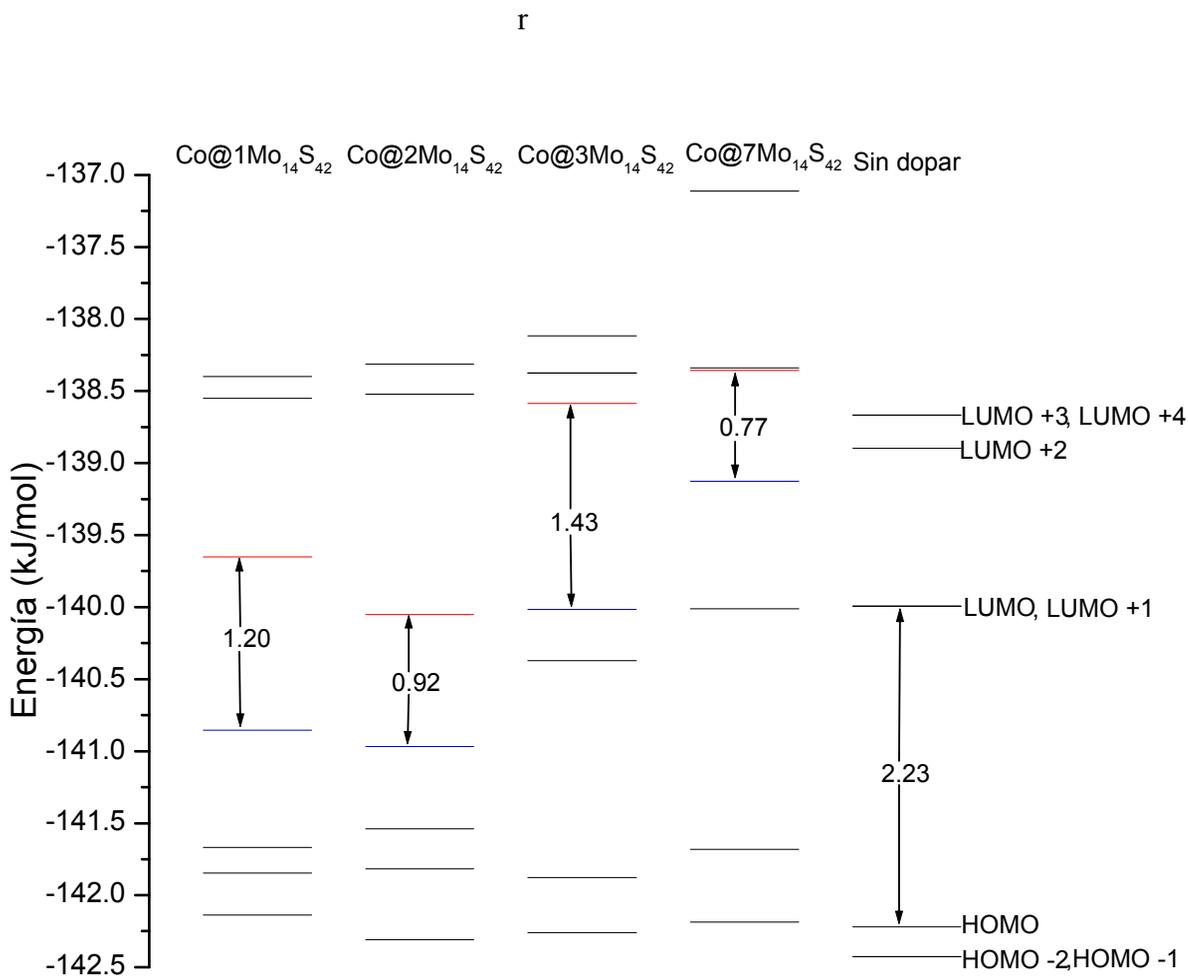
El cúmulo dopado con Co en la posición 7, la energía aumenta con respecto a la del cúmulo sin dopar con una excepción en la posición del HOMO -5, en donde la energía disminuye Tabla 19.

Tabla 19. Energía del cúmulo dopado Co@7Mo₁₄S₄₂ y del cúmulo sin dopar

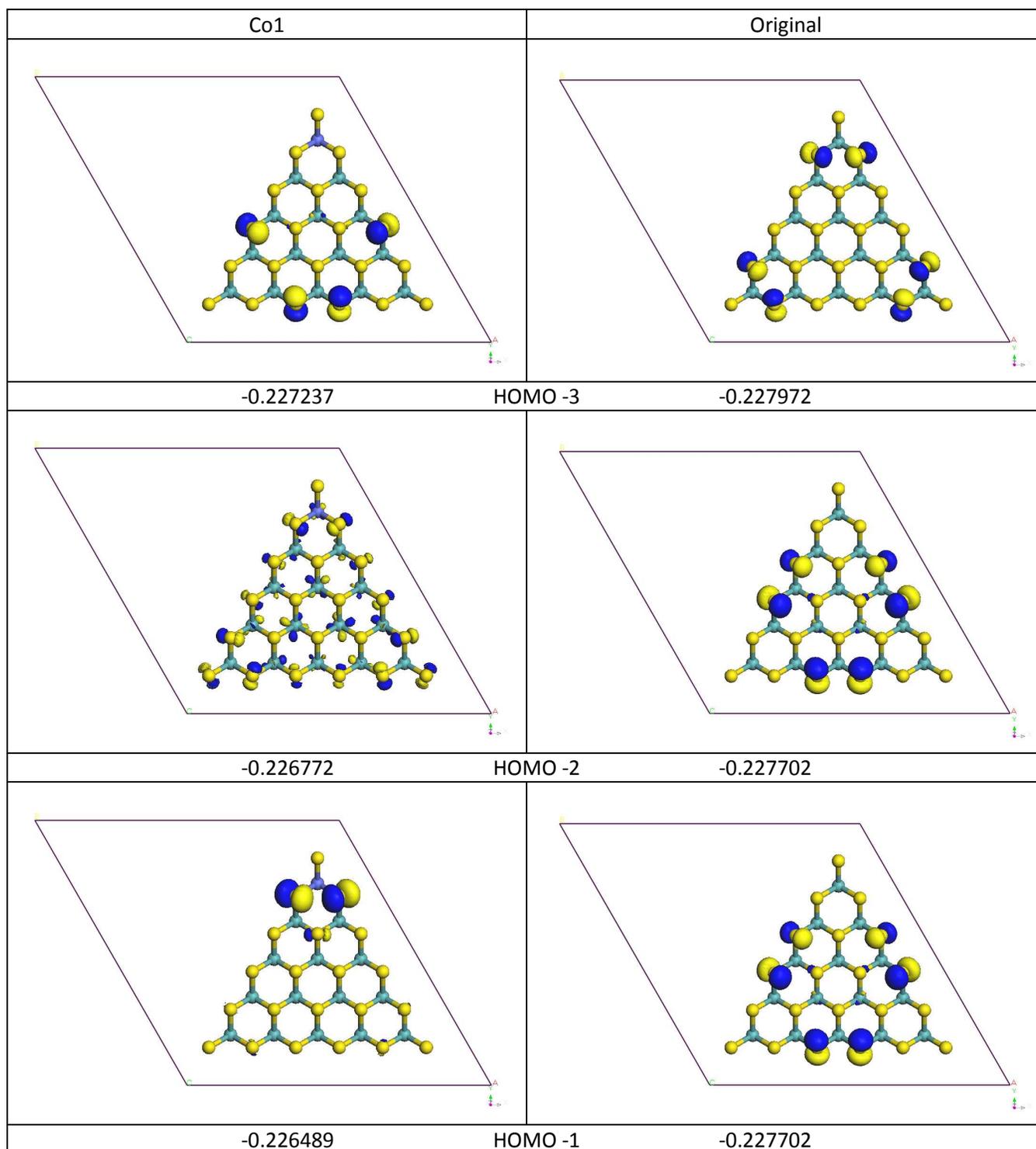
Posición	Energía del cúmulo dopado (kJ/mol)	Energía del cúmulo sin dopar (kJ/mol)	Diferencia de energías (kJ/mol)
HOMO -5	-143.57	-143.21	-0.36
HOMO -4	-143.20	-143.21	0.01
HOMO -3	-142.18	-142.60	0.42
HOMO -2	-141.68	-142.43	0.75
HOMO -1	-140.01	-142.43	2.42
HOMO	-139.13	-142.22	3.09
LUMO	-138.36	-139.99	1.63
LUMO +1	-138.34	-139.99	1.65
LUMO +2	-137.11	-138.90	1.79
LUMO +3	-136.15	-138.67	2.52
LUMO +4	-136.08	-138.67	2.59

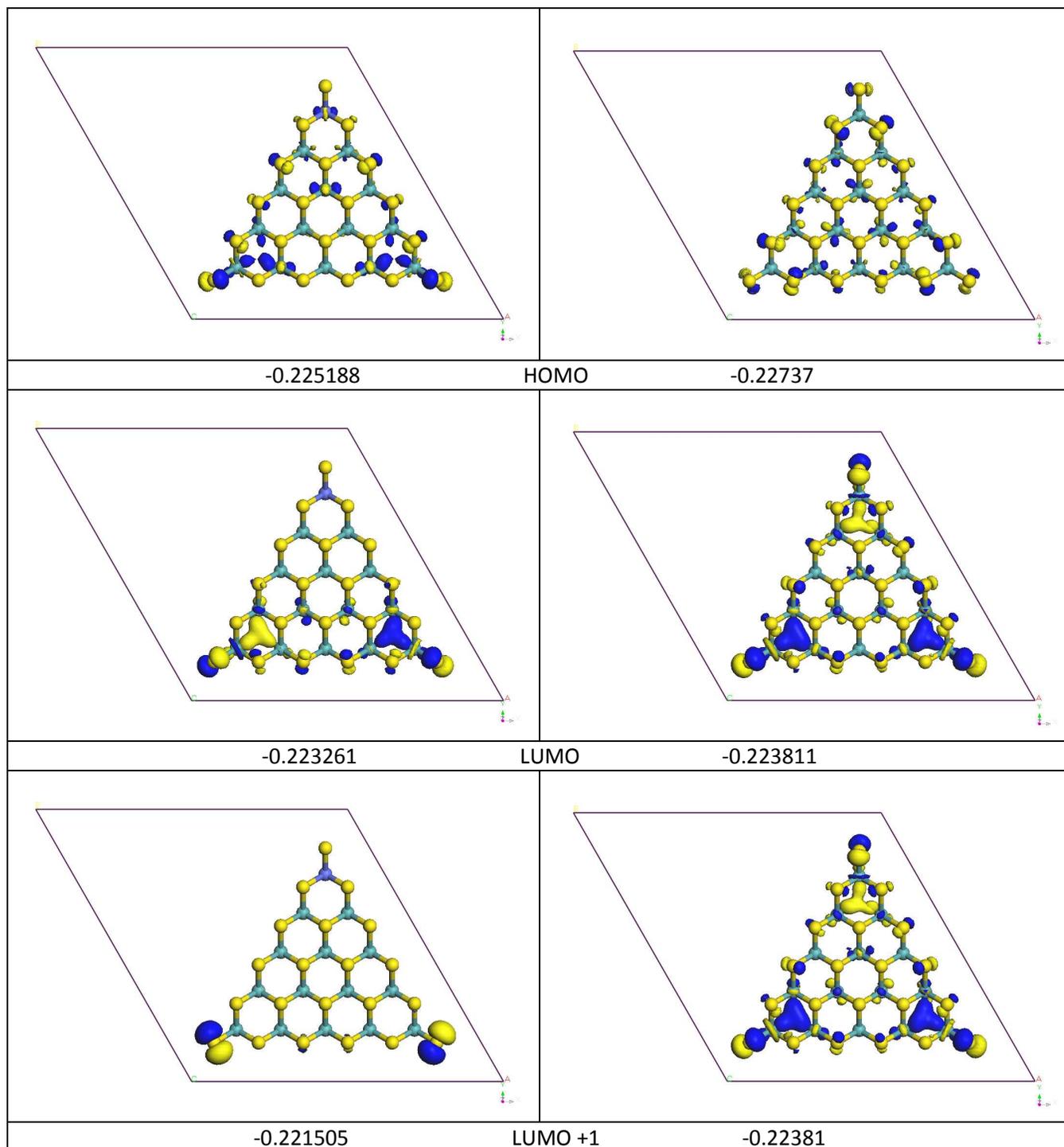
Con respecto a los diagramas de los orbitales Figura 30, no se encuentra similitud alguna, por otro lado se muestra la Gráfica 7 en la cual se representa las energías de los orbitales, el cambio de los orbitales y el desdoblamiento de los orbitales isoenergéticos, además de que la diferencia de energías entre el LOMO y el HUMO, es menor en el cúmulo dopado que en el cúmulo sin dopar, es decir: 0.77 y 2.23 KJ/mol respectivamente.

Gráfica 7. Comparación de los niveles de energía para los cúmulos dopados con Co y el cúmulo sin dopa



En la Gráfica 7 es posible observar que la menor diferencia entre los orbitales HOMO – LUMO de los cúmulos, es el cúmulo Co@7Mo₁₄S₄₂ lo cual indica un incremento en la reactividad del cúmulo con respecto a la situación de donde no se ha dopado, algo importante para mencionar es que es el cúmulo dopado en las posiciones centrales, por lo cual descartamos ese cúmulo y escogemos el segundo con menor distancia entre HOMO – LUMO, entonces el cúmulo Co@2Mo₁₄S₄₂ es el más adecuado para nuestro estudio.





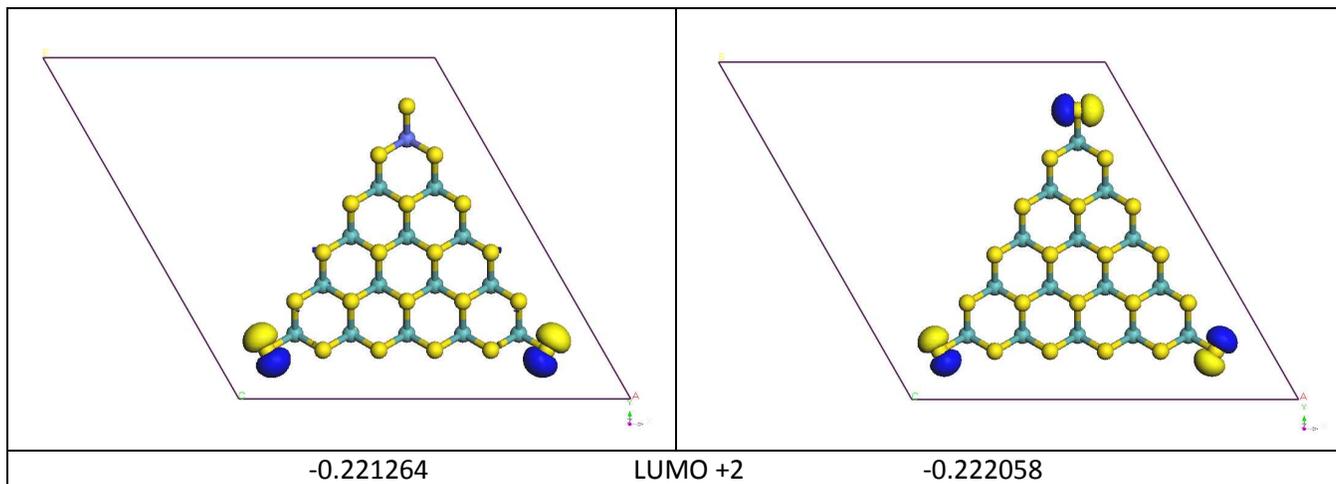
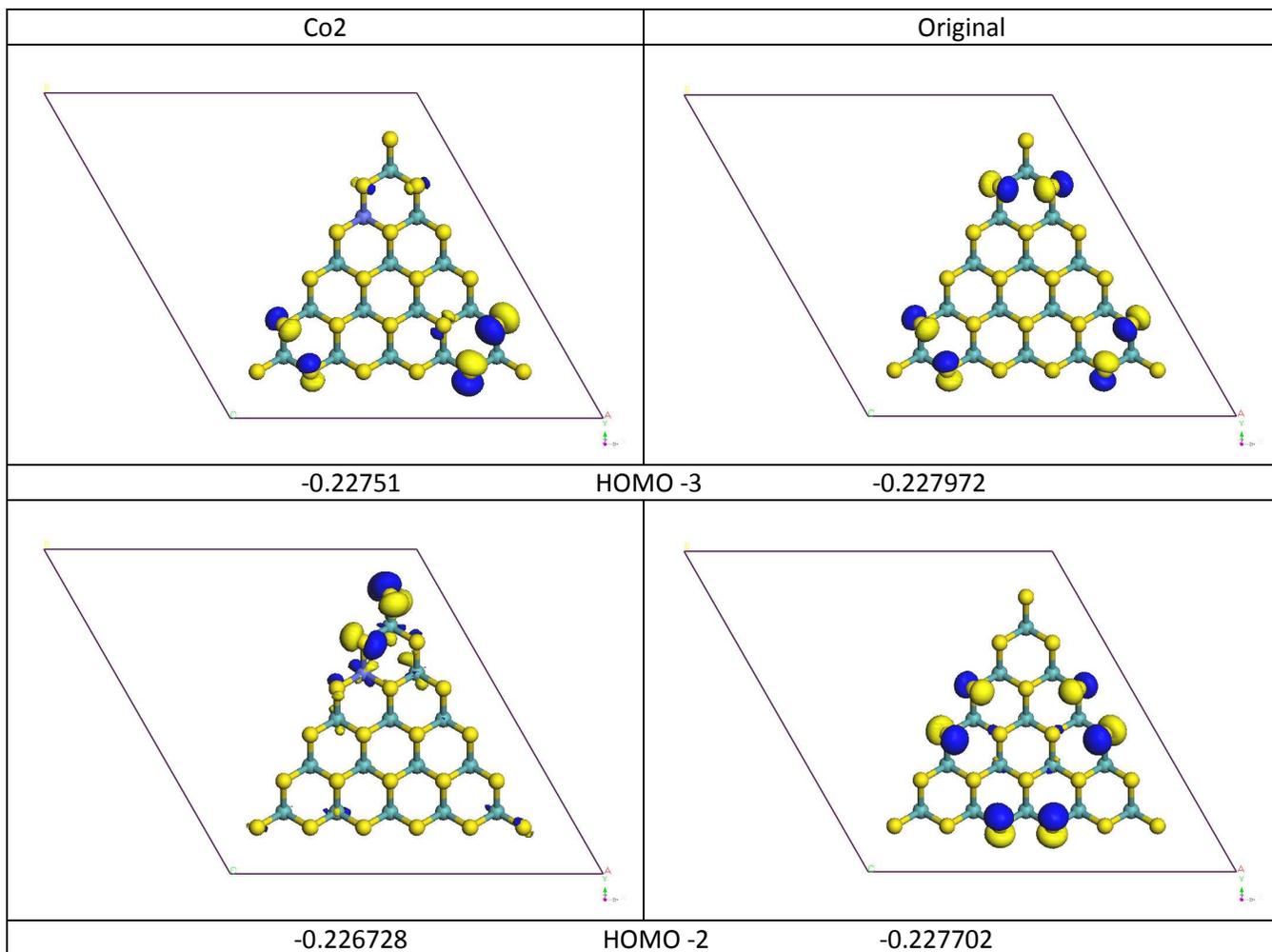
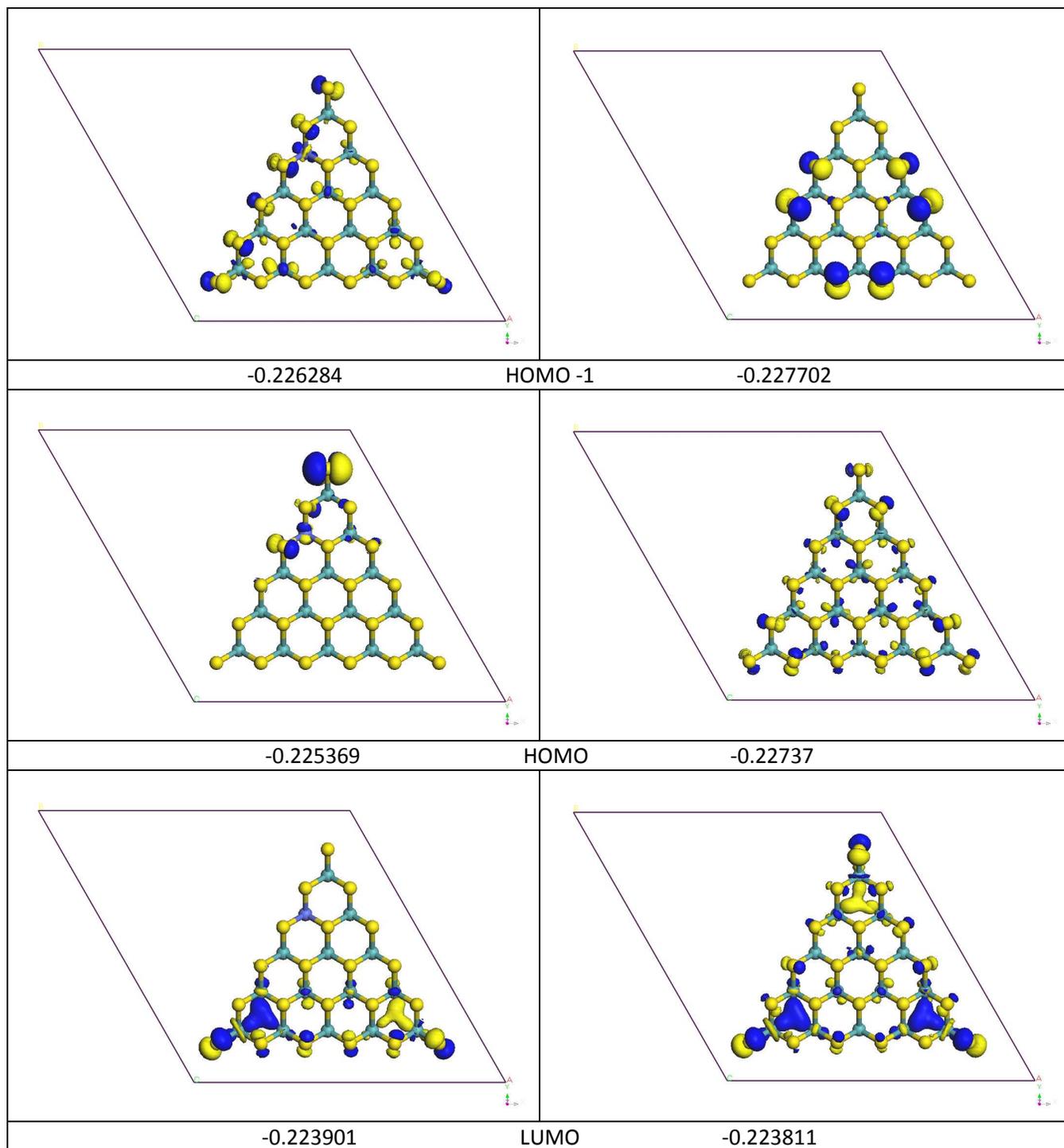


Figura 28. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas Co@1Mo₁₄S₄₂ y Mo₁₅S₄₂. Las energías están dadas en Hartrees





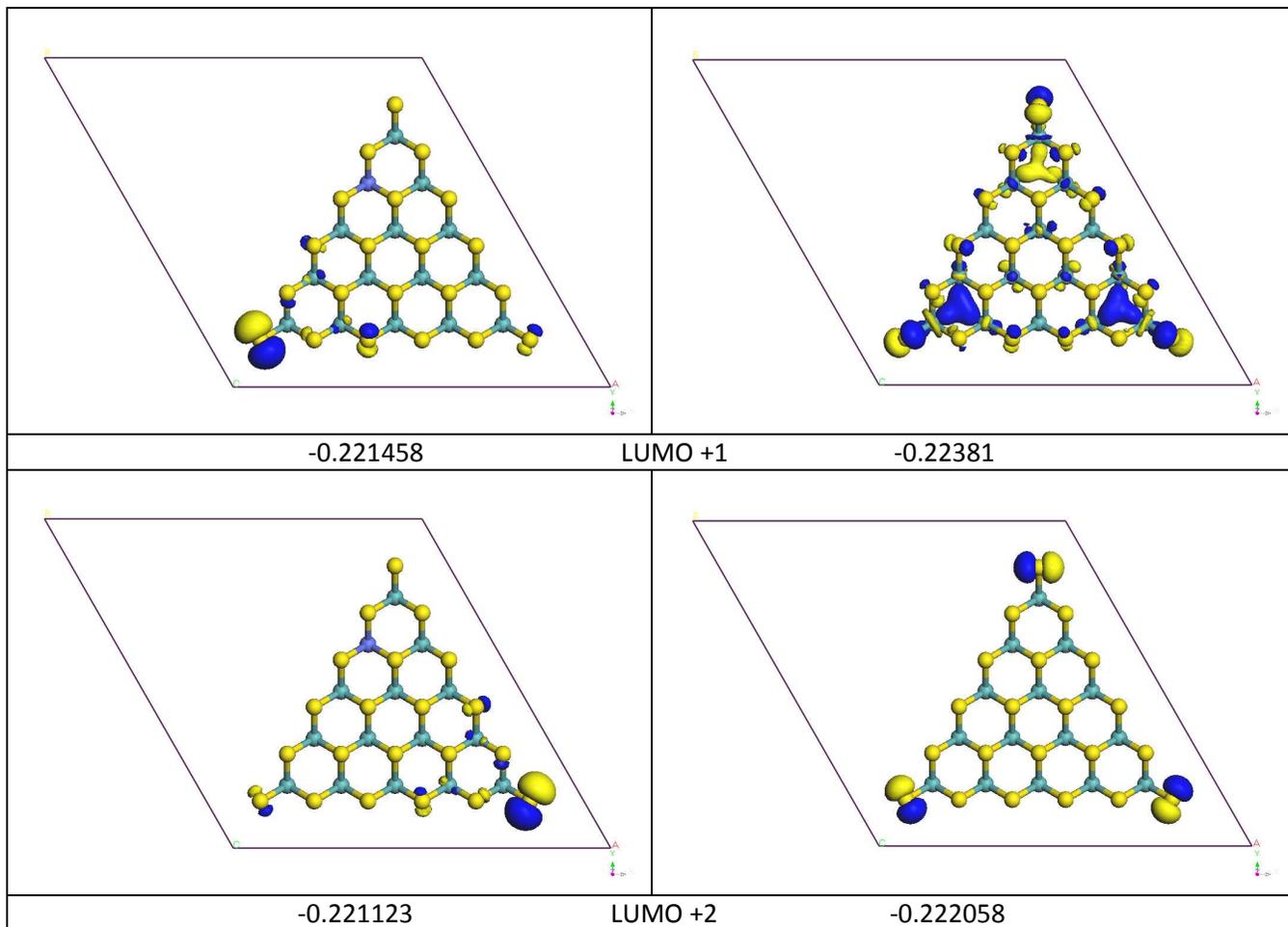
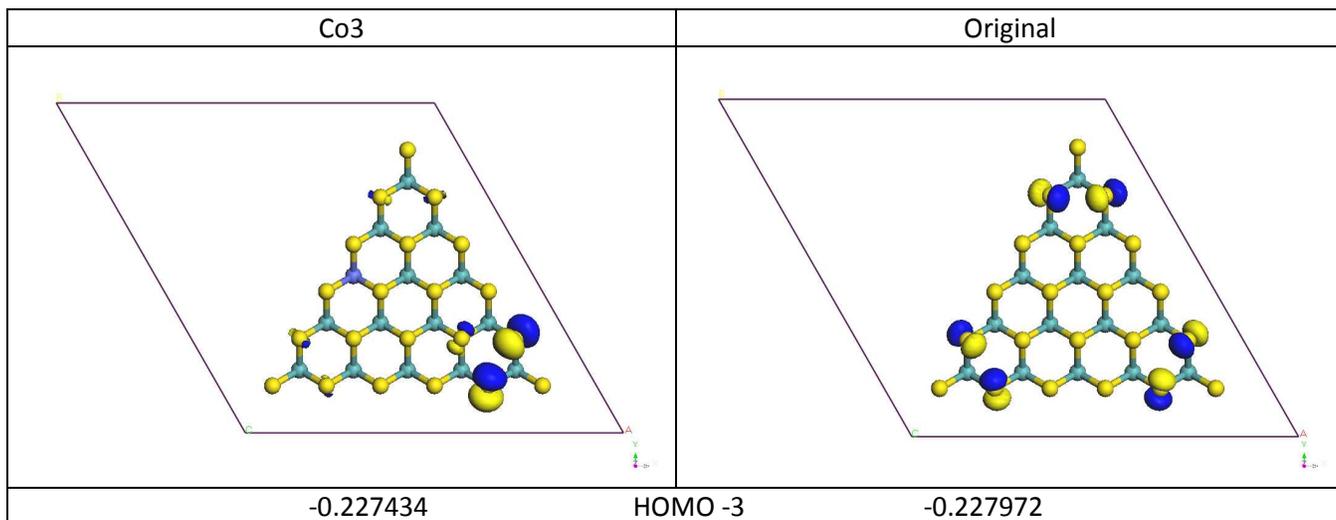
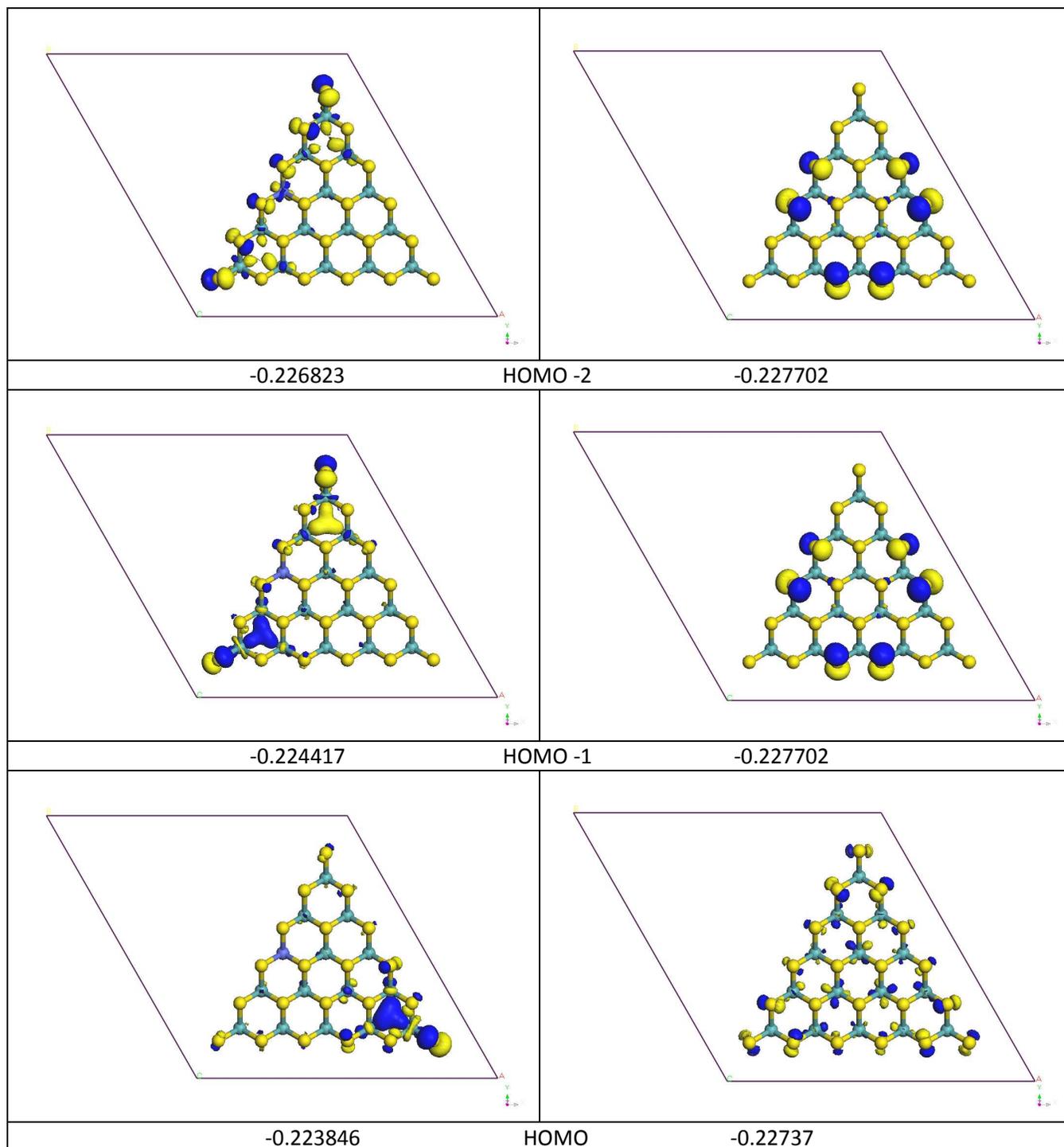


Figura 29. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas Co@2Mo₁₄S₄₂ y Mo₁₅S₄₂. Las energías están dadas en Hartrees





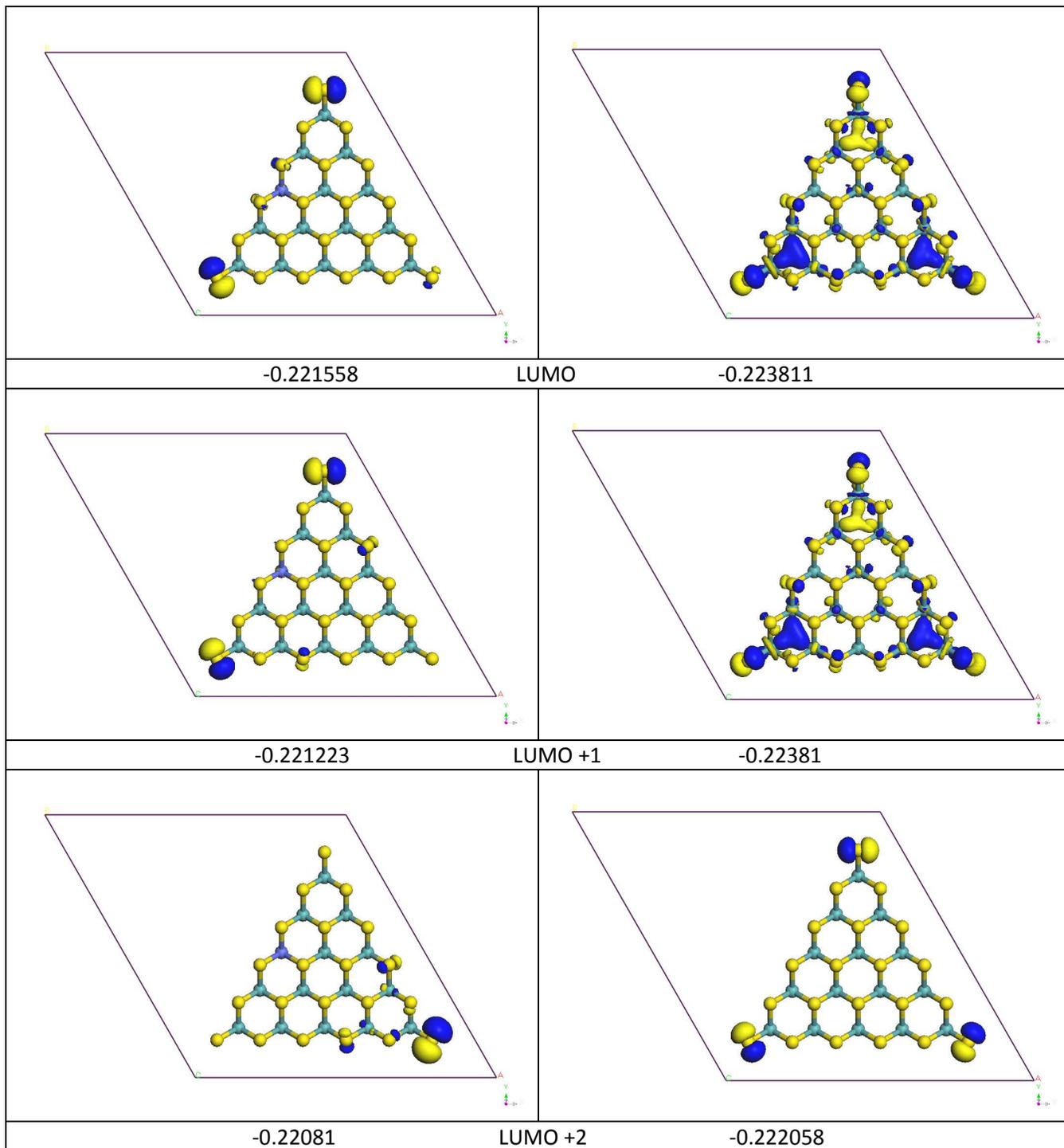
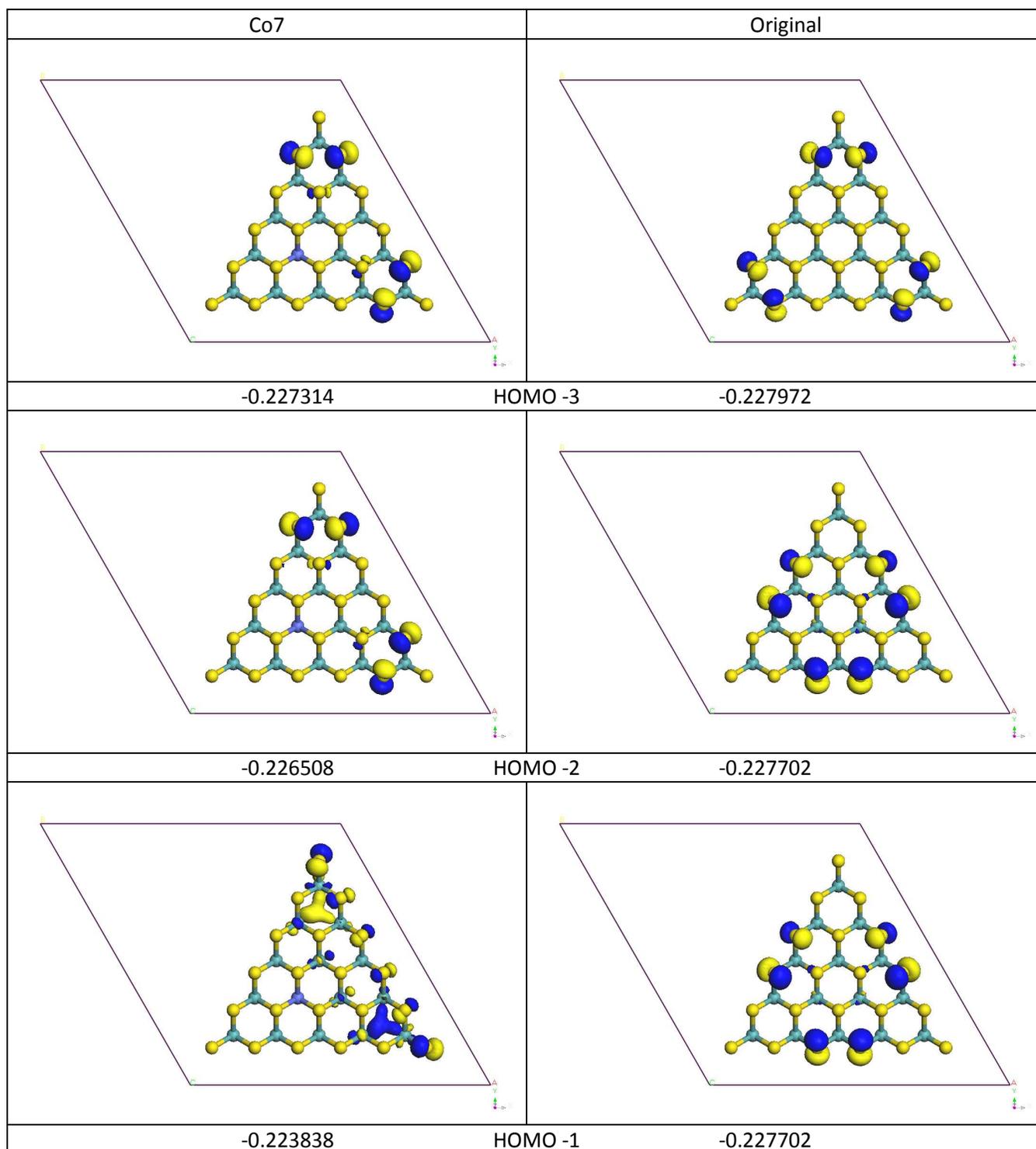
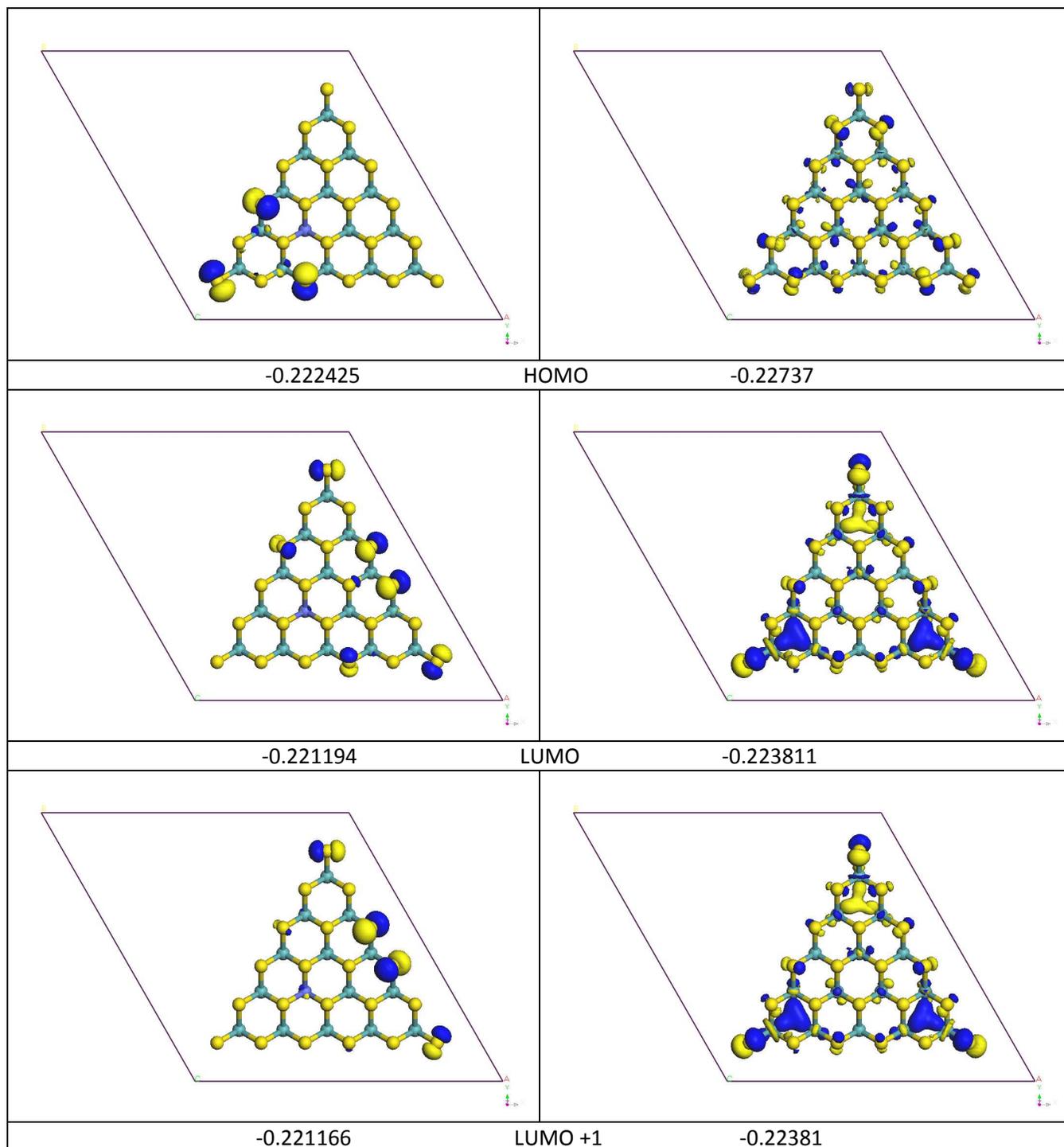


Figura 30. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas Co@3Mo₁₄S₄₂ y Mo₁₅S₄₂. Las energías están dadas en Hartrees





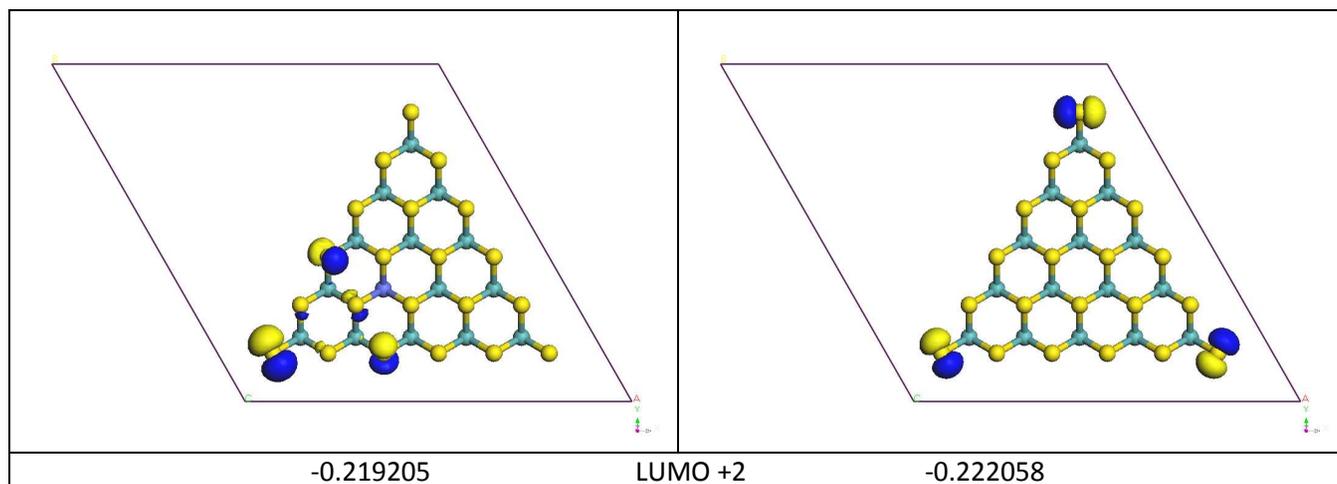


Figura 31. Comparación de los orbitales HOMO -5 a LUMO +4 para los sistemas $\text{Co}@7\text{Mo}_{14}\text{S}_{42}$ y $\text{Mo}_{15}\text{S}_{42}$. Las energías están dadas en Hartrees

REFERENCIAS

[1] Raheel S, Graham J. Hutchings, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiopenes: an overview, *Catalysis Today* 59, 2000, 423-442.

[2] Carbó-Martín J., Theoretical insights into the chemistry of organometallic compounds with C₂ μ -Ligands: Alkenes and Alkynes, 2002.

CONCLUSIONES

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.

A.Einstein

CONCLUSIONES

El MoS₂ es un componente efectivo de los catalizadores comúnmente empleados en la industria de la refinación. Es sabido que la inserción de Ni o Co en la estructura de MoS₂ incrementa la actividad catalítica. Para comprender un poco más acerca de esta mejoría en la actividad catalítica de cúmulos de tamaño nanométrico de MoS₂, realizamos un estudio de la estructura electrónica.

Se construyó un modelo para la fase activa del MoS₂ de morfología triangular de estequiometría Mo₁₅S₄₂. De manera similar, se construyeron modelos de sulfuro de molibdeno promovido utilizando cúmulos de estequiometría (Ni)Mo₁₄S₄₂ y (Co)Mo₁₄S₄₂ mediante el método de superceldas, donde el cúmulo de Mo₁₅S₄₂ fue dopado en cuatro posiciones tanto para Ni como para Co.

Se realizaron cálculos químico-cuánticos dentro del marco de la teoría de los funcionales de la densidad empleando el código DMol3, utilizando un modelo de superceldas donde cada celda contiene un cúmulo, con el auxilio de un visualizador realizamos el análisis de población de Hirschfeld, obtuvimos las densidades de estados d proyectadas sobre los sitios atómicos y los orbitales moleculares del cúmulo. El análisis de estas propiedades permite estudiar la influencia de los átomos de Ni y Co sobre la actividad catalítica del sulfuro de molibdeno.

Los resultados indican que la mejor posición, es decir la que tiene mayor posibilidad de participar en la etapa de donación en la HDS es el Mo del vértice del cúmulo sin dopar. En tanto, para el cúmulo dopado por Ni o Co, el molibdeno primer vecino participará preferentemente en la etapa de retrodonación, cuando el átomo dopante se encuentra en la, posición 2.

La comparación del efecto promotor entre los dos metales incluidos en esta tesis, el análisis de la densidad de estados del molibdeno primer vecino, señala que el níquel es mejor promotor que el cobalto.

nexo1

Cargas de las diferentes estructuras

Tabla 20. Cargas de todos los átomos de la estructura sin dopar

Posición y metal de dopaje	Original	Ni1	Co1	Ni2	Co2	Ni3	Co3	Ni7	Co7
Mo1	-0.198	0.039	-0.156	-0.215	-0.21	-0.195	-0.199	-0.195	-0.197
Mo2	-0.177	-0.222	-0.208	0.005	-0.193	-0.22	-0.211	-0.171	-0.171
Mo3	-0.162	-0.164	-0.166	-0.206	-0.195	0.009	-0.188	-0.179	-0.171
Mo4	-0.169	-0.175	-0.172	-0.167	-0.167	-0.199	-0.191	-0.019	-0.231
Mo5	-0.177	-0.222	-0.208	-0.188	-0.181	-0.172	-0.177	-0.174	-0.179
Mo6	-0.162	-0.165	-0.166	-0.151	-0.152	-0.163	-0.166	-0.154	-0.157
Mo7	-0.177	-0.182	-0.181	-0.177	-0.177	-0.178	-0.181	-0.174	-0.179
Mo8	-0.169	-0.175	-0.172	-0.173	-0.173	-0.166	-0.169	-0.21	-0.2
Mo9	-0.169	-0.172	-0.168	-0.2	-0.188	-0.2	-0.191	-0.21	-0.2
Mo10	-0.177	-0.181	-0.181	-0.176	-0.179	-0.22	-0.211	-0.198	-0.19
Mo11	-0.198	-0.202	-0.202	-0.2	-0.201	-0.195	-0.200	-0.191	-0.192
Mo12	-0.177	-0.184	-0.181	-0.181	-0.181	-0.173	-0.177	-0.198	-0.191
Mo13	-0.162	-0.168	-0.166	-0.164	-0.165	-0.163	-0.166	-0.179	-0.172
Mo14	-0.177	-0.184	-0.181	-0.181	-0.181	-0.178	-0.182	-0.171	-0.172
Mo15	-0.198	-0.202	-0.202	-0.2	-0.2	-0.199	-0.203	-0.195	-0.198
S1	0.12	0.007	0.009	0.13	0.13	0.002	0.007	-0.009	-0.002
S2	0.055	0.06	0.060	0.56	0.56	0.057	0.057	0.072	0.063
S3	0.025	0.028	0.028	0.206	0.26	0.021	0.023	0.014	0.014
S4	0.025	0.028	0.028	0.024	0.24	0.021	0.022	0.023	0.011
S5	0.055	0.061	0.060	0.057	0.57	0.054	0.056	0.055	0.053
S6	0.012	0.007	0.009	0.014	0.13	0.011	0.012	0.002	0.007
S7	0.055	0.06	0.060	0.054	0.55	0.054	0.056	0.057	0.054
S8	0.147	0.154	0.153	0.15	0.15	0.15	0.151	0.164	0.16
S9	0.115	0.121	0.120	0.118	0.118	0.122	0.122	0.12	0.149
S10	0.147	0.154	0.153	0.152	0.151	0.165	0.161	0.159	0.183
S11	0.055	0.06	0.060	0.054	0.055	0.052	0.054	0.072	0.063
S12	0.025	0.025	0.027	0.015	0.018	0.003	0.036	0.014	0.014
S13	0.115	0.123	0.120	0.131	0.126	0.121	0.139	0.12	0.149
S14	0.115	0.123	0.120	0.126	0.122	0.122	0.122	0.134	0.13
S15	0.025	0.025	0.027	0.018	0.2	0.021	0.022	0.019	0.02
S16	0.025	0.021	0.027	0.01	0.12	0.021	0.023	0.019	0.02
S17	0.147	0.167	0.160	0.139	0.162	0.165	0.161	0.164	0.26

Estudio del efecto promotor de Ni/Co sobre las propiedades catalíticas del MoS₂

S18	0.025	0.021	0.027	0.004	0.037	0.003	0.036	0.023	0.01
S19	0.055	0.036	0.059	0.047	0.076	0.052	0.054	0.055	0.052
S20	0.055	0.037	0.059	0.066	0.061	0.057	0.057	0.057	0.054
S21	0.012	-0.013	0.017	-0.016	-0.008	0.002	0.007	0.002	0.007
S1b	0.01	0.009	0.011	0.01	0.01	0	0.005	-0.007	-0.004
S2b	0.059	0.056	0.056	0.06	0.6	0.061	0.061	0.067	0.067
S3b	0.027	0.026	0.025	0.028	0.028	0.024	0.026	0.01	0.018
S4b	0.027	0.026	0.025	0.027	0.027	0.023	0.025	0.018	0.015
S5b	0.059	0.056	0.056	0.061	0.061	0.059	0.06	0.051	0.057
S6b	0.01	0.009	0.011	0.011	0.01	0.009	0.01	0.005	0.005
S7b	0.059	0.056	0.056	0.059	0.059	0.058	0.06	0.053	0.058
S8b	0.15	0.151	0.149	0.153	0.153	0.153	0.154	0.161	0.163
S9b	0.118	0.118	0.117	0.12	0.12	0.125	0.125	0.117	0.153
S10b	0.15	0.15	0.149	0.156	0.155	0.169	0.164	0.156	0.186
S11b	0.059	0.056	0.056	0.058	0.059	0.058	0.06	0.067	0.067
S12b	0.027	0.023	0.024	0.019	0.022	0.006	0.04	0.01	0.018
S13b	0.118	0.121	0.118	0.134	0.129	0.124	0.142	0.117	0.152
S14b	0.118	0.121	0.118	0.128	0.125	0.125	0.125	0.132	0.132
S15b	0.027	0.023	0.024	0.021	0.022	0.023	0.025	0.016	0.023
S16b	0.027	0.018	0.024	0.015	0.015	0.024	0.026	0.016	0.023
S17b	0.15	0.163	0.156	0.143	0.166	0.169	0.164	0.161	0.163
S18b	0.027	0.018	0.024	0.007	0.04	0.006	0.04	0.018	0.015
S19b	0.059	0.033	0.055	0.05	0.081	0.058	0.06	0.051	0.057
S20b	0.059	0.033	0.055	0.071	0.066	0.061	0.061	0.053	0.058
S21b	0.01	0.014	0.015	-0.016	0.009	0	0.005	0.005	0.005

- [1] Gómez Balderas Rodolfo, Actividad catalítica y efecto promotor de algunos sulfuros de los metales de transición 3d, un estudio teórico, Carlos Amador Bedolla, México Fesc-Cuautitlán (UNAM), **2001**, Tesis.
- [2] Estudio de evaluación socioeconómico del proyecto integral de calidad de combustibles, Reducción de azufre en gasolinas y diesel, 2006.
- [3] Manríquez Ángeles Verónica. Antiensuciantes IMP, beneficios para la reducción de contaminantes presentes en las corrientes de hidrocarburos de tipo gasóleo. Gaceta Electrónica IMP. Febrero **2008**.
- [4] Colegio Carmen Arriola de Marín, Petróleo y Gas, PBS Team Group **2002**.
- [5] Roginskii SZ, Heterogeneous Catalysis in the Chemical Industry , Goskhimizdat, Moscow **1955**, 29.
- [6] Tøpsoe Henrik, Hydrotreating Catalysis, Springer, Berlin Heidelberg, **1996**.
- [7] Smith AC, Moore LW, *Chem. and Met Eng* **1941**, 48.
- [8] Schuit GCA, *Gates BC AIChE Journal* 19, **1973**, 417.
- [9]Raybaud P. J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, and H. Toulhoat. Structure. Energetics and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study. *Journal of Catalysis* 190, **2000**, 128.
- [10] Voorhoeve RJH, Stuiiver JCM, *Journal of Catalysis* 23, **1971**, 228.
- [11] Farragher AL, Cossee P Proc 5th Int Cong Cat, Hightower JW North Holland, Amsterdam, **1973**, 1301.
- [12] Huisman R, de Johge R, Haas C, Jelineck F, *Journal of Solid State Chemistry* 3, **1971**, 56.
- [13] Delmon B, Proc 3rd Int Conf on Chemistry and Uses of Molybdenum, Barry HF, Mitchell PCH, Climax Molybdenum Company **1979**, 73.
- [14] Grange P, *Catal Rev-Sci Eng* 22, **1980**, 401.
- [15] Pirotte D, Zabala JM, Grange P, Delmon B, *Bull Soc Chim Belg* 90, **1981**, 1239.

- [16] Furimsky E, *Catal Rev-Sci Eng*, 21, **1980**, 134.
- [17] Topsoe H, Canadia R, Topsoe N-Y, Clausen BS, *Bull Soc Chim Belg* 93, **1984** 783.
- [18] Topsoe , Proc of the NATO Advanced Study Institute on Surface Properties and Catalysis by Non-Metals: Oxides, Sulfides and Other Transition Metal Compounds, Bonnelle JP, DelmonB, Derouane E Reidel, Dordrecht , **1983**, 329.
- [19] Clausen BS, Morups S, Topsoe H, Candia R, *Journal of Physique*, 37, **1976**, 249.
- [20] Clausen BS, Topsoe H, Canadia R, Villadsen J, Lengeler B, Als-Nielsen J, Christensen F, *Journal of Physique Chem* 85, **1982**, 3868.
- [21] Wivel C, Candia R, Clausen B S, Morup S, Topsoe H, *Journal of Catalysis* 68, **1981**, 453.
- [22] Clausen BS, Lengeler B, Candia R, Als-Nielsen J, Topsoe H, *Bull Soc Chim Belg*, 90, **1981**, 1249.
- [23] Sivasanker S, Ramaswamy AV, Ratnasamy P, In: Barry MF, Mitchell PCH, Proc 3rd Int Conf on Chemistry and Uses of Molybdenum Company 98, **1979**.
- [24] Ratnasamy P, Ramaswamy AV, Sivasanker S, *Journal of Catalysis*, 61, **1980**, 519.
- [25] Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Clausen B.S., Topsoe. H., Besenbacher F., *Am Chem. Soc* 128, **2006**, 13950.
- [26] Levine N. Ira. Química Cuántica Editorial AC. España **1974**.
- [27] Clausen B S ,PhD Dissertation LTF II, Technical University of Denmark, **1979**.
- [28] Pecoraro T A, Chianelli R R *Journal of Catalysis* 1, **1981**, 67.
- [29] Harris S., Chianelli R., *Journal of Catalysis*. 17, **1986**, 98.
- [30] Kuhn M.; Rodríguez J.A., *Surf Sci*. 85, **1996**, 355.
- [31] Thomas L. H. Proc Cambridge Philos Soc 23, **1927**, 542.
- [32] Fermi E. Z, *Phys* 48, **1928**, 73.
- [33] Alonso J.A.; Girifalco L. A., *Phys Rev* B17, **1978**, 3735.

- [34] Dirac, P. A. M. Proc Cambridge Philos Soc 26, **1930**, 376.
- [35] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys Rev* B864, **1964**, 136.
- [36] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, **1996**, 3865.
- [37] Leidler Fisicoquímica, McGraw Hill, México 1980.
- [38] Jaffé, H., Orchin, M. Symmetry in Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. New York, **1967**.
- [39] Schonfeld B., Huang J. J., Moss S. C. Acta Crystallographica B39, **1983**, 404.
- [40] Science and Tecnological Series, *Advance in Physics*, 18, **1993**, 335.
- [41] Lauritsen J.V., Nyberg M., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsoe H., Laegsgaard E., and Besenbacher F., Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy, *Journal of Catalysis* 224, **2004**, 128.
- [42] Helveg S., Lauritsen J.V., Laegsgaard E., Stensgaard I., Norskov J.K., Clausen B. S., Topsoe H., y Besenbacher F., Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters, *Physical Review Letters*, 84, **2000**, 951.
- [43] Bollinger M.V., Lauritsen J.V., Acobsen K.W.J, Norskov J.K., Helveg S., and Besenbacher F., One-Dimensional Metallic Edge States in MoS₂, *Physical Review*, 87, **2001**, 41.
- [44] Russell R. Chianelli, Mohammad H. Perez De la Rosa S., and M., Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials, *Catalysis Review*, 48, **2006**, 1.
- [45] Brorson M., Carlsson A., Topsoe H., The morphology of MoS₂, WS₂, Co-Mo-S, Ni-Mo-S and Ni-W-S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HASDF-STEM.
- [46] Tianshu L.,Giulia G., *Journal of Physique Chem.* 111, **2007**, 16192.
- [47] Raheel S, Graham J. Hutchings, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiopenes: an overview, *Catalysis Today* 59, 2000, 423-442.
- [48] Carbó-Martín J., Theoretical insights into the chemistry of organometallic compounds with C₂ μ -Ligands: Alkenes and Alkynes, 2002.