



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**“HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA:
ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL”**

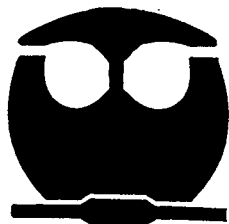
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

DIEGO GERARDO VALENCIA MENDOZA



MÉXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

FEBRERO 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Jesús Gracia Fadrique.
Vocal	Profa. María Asunción Castellanos Román.
Secretario	Profa. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.
1er. Suplente	Prof. J. Jesús Hernández Trujillo.
2do. Suplente	Profa. Emma González Chimeo.

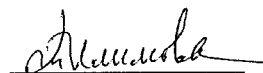
Sitio en donde se desarrolló el tema:

Conjunto E, Laboratorio 222, Facultad de Química, UNAM, México, D.F.

Edificio 17, Cubículo 04 Centro de Supercómputo para la Modelación y Simulación de Procesos, Dirección de Investigación y Posgrado, Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F.


Asesor del tema:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



Supervisor técnico:

Dr. Isidoro García Cruz



Sustentante:

Diego Gerardo Valencia Mendoza



Agradecimientos

Es necesario un pequeño comentario antes del desfile de hechos y personajes. Los agradecimientos los debo por esta tesis, para nada es un espacio para agradecer lo que soy. Claramente la deuda es total, sin quitarle crédito a Paz, nunca la vida es nuestra, es de los otros.

A la Dra. Tatiana Klimova por su excelente dirección, comentarios, confianza, correcciones y apoyo. Al Dr. Isidoro García Cruz por su confianza, apertura, comentarios y enseñanza.

A mi familia, que en todo momento ha estado conmigo. Sin intentar excluir a ninguno, pero con especial afecto por Rita, Nata y César. Faltarían líneas para decirles lo que ya bien conocen.

A Selene que ha tenido el gran atrevimiento de compartir y confabular conmigo, por los bellos momentos y los difíciles. Estamos aprendiendo a caminar por este mundo, a observar y a quedarnos quietos, siendo esta, tal vez, la más difícil proeza que uno pueda aventurarse a imaginar.

A mi gran amigo Roberto. Que junto con los compañeros a lo largo de los últimos años, estuvieron en la mayoría de las buenas calificaciones y las desventuras propias de la edad. Le agradezco sus correcciones a mi inútil esfuerzo de poder expresarme (correctamente). Y lo que se sabe tan bien de memoria. A Javier y Fernanda por los ratos de laboratorios y diversión.

A los colegas del laboratorio, por su apoyo, convivencia, consejos, etc. A Lilia, Yair, Fernando, Óscar, Alejandro y Elena.

Al proyecto del CONACyT 46354-Y por el financiamiento y la beca otorgados dentro del marco de esta tesis.

A los miembros de jurado que me hicieron las correcciones precedentes y con especial énfasis al Dr. Jesús Hernández Trujillo, por sus valiosos comentarios, voluntariamente, en todo lo que versó de teórica.

Al Dr. Raúl Oviedo por dedicarme tiempo con el Materials. Por tenerme agendado y no olvidado.

Al Dr. Gustavo Fuentes por las facilidades para operar el equipo de DRS.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por el apoyo en el análisis de las muestras por DRX de polvos.

Al I.Q. Manuel Aguilar Franco por los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I.Q. Iván Puente por los análisis de microscopía, SEM-EDX y HRTEM.

Sin pretender extender mi gratitud hasta los orígenes de la vida, del Estado, del lenguaje o de cuando seres hambrientos y menesterosos huyeron en busca de nuevas y mejores aventuras: a todas aquellas personas que motivaron en pequeña o gran medida lo que propició la culminación de este trabajo, y que mi empañado recuerdo hubiese olvidado. Dejo abierta la adjudicación a quien tenga perfectamente lúcido el lugar de su incidencia en mí, para no parecer ingrato, gracias de antemano.

*El asombro es la emoción genuinamente
filosófica, en la cual debemos buscar la
raíz de todo filosofar*

Platón

A Rita y Nata

Índice

Capítulo	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	6
2.1. Hidrotratamiento	7
2.2. Catálisis heterogénea	7
2.3. HDS	9
2.4. Modelos de adsorción de alquidibenzotiofenos en MoS ₂	15
2.5. Formación de vacancias en MoS ₂	20
2.6. Cristales líquidos	23
2.7. SBA-15	26
2.8. Injertado químico	28
2.9. Métodos teóricos utilizados en este estudio	30
2.10. Aproximación <i>ab initio</i> : modelo Hartree-Fock	31
2.11. Teoría de funcionales de la densidad (DFT)	40
2.12. Funciones de base	44
2.13. Funciones de base con polarización	45
2.14. Funciones de base numéricas	45
2.15. Teorema de Koopmans	46
2.16. Índices de reactividad	47
2.17. Índices de aromaticidad teóricos	49
3. Desarrollo experimental	51
3.1. Síntesis de SBA-15	52
3.2. Injertado químico de ZrO ₂	52
3.3. Preparación de γ -Al ₂ O ₃	53
3.4. Preparación de catalizadores NiMo	53
3.5. Activación del catalizador	54
3.6. Evaluación de la actividad catalítica	55
3.7. Fisisorción de Nitrógeno	56
3.8. SEM-EDX	58
3.9. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	58
3.10. Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)	59
3.11. Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)	60
3.12. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	60
3.13. Metodología computacional	61

4. Resultados y discusión	63
4.1. Energía de reacción teórica del esquema de HDS	64
<i>DBT</i>	64
<i>4,6-DMDBT</i>	67
4.2. Índices de reactividad por NICS	70
4.3. Propiedades electrónicas	73
4.4. Injertado químico de SBA-15 con ZrO ₂	75
<i>Fisorción de Nitrógeno</i>	75
<i>SEM-EDX</i>	77
<i>DRX de ángulos bajos</i>	78
<i>DRX de polvos</i>	79
4.5. Caracterización de catalizadores NiMo	80
<i>Fisorción de Nitrógeno</i>	80
<i>DRX de ángulos bajos</i>	83
<i>DRX de polvos</i>	84
<i>DRS</i>	85
<i>HRTEM</i>	88
4.6. Evaluación de la actividad catalítica	88
<i>Distribución de productos</i>	93
Catalizador 12NiMo/SBA-15	93
Catalizador 12NiMo/ZrSBA-15 (1)	95
Catalizador 12NiMo/ZrSBA-15 (2)	97
Catalizador 18NiMo/ZrSBA-15 (2)	99
Catalizador 12NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	101
5. Conclusiones	112
6. Bibliografía	115
7. Apéndices	120

Resumen

Las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas en el uso de sustancias químicas útiles para las necesidades del hombre, que a la vez no dañen el medio ambiente. Uno de los problemas a que se enfrenta la industria petrolera es la eliminación de azufre presente en el crudo.

Entre las estrategias más socorridas para lograr dicho objetivo es hidrotratamiento, para el caso concreto del azufre, hidrodesulfuración (HDS). Las fracciones de petróleo contienen diferentes compuestos azufrados, que presentan diferente reactividad a las condiciones convencionales de HDS. Este comportamiento se puede entender analizando la estructura molecular de los compuestos orgánicos azufrados. Los compuestos que presentan menor reactividad a HDS son los compuestos con anillos aromáticos condensados, el del azufre el único heterocíclico. Al conocer las propiedades moleculares de estos compuestos, el diseño de los catalizadores será teniendo más eficiente.

En el presente trabajo se hace un estudio sistemático de cinco catalizadores, cuatro derivados del SBA-15 (tres modificados con ZrO_2 en la superficie) y el catalizador soportado en $\gamma-Al_2O_3$ como referencia. La fase activa es MoS_2 con NiS como promotor. Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, DRX de polvos, DRX de ángulos bajos, espectroscopia de reflectancia difusa y HRTEM y se evaluó su actividad catalítica en una mezcla de compuestos refractarios modelo presentes en diesel: dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Se obtuvieron dos catalizadores que desulfuran en muy buenos rendimientos a los dos compuestos refractarios. Para todos los casos el DBT se convierte en mayor proporción.

Los datos cinéticos arrojan información acerca de la naturaleza del proceso. El análisis de los productos de la reacción en los diferentes catalizadores permite establecer un mecanismo de desulfuración para ambos compuestos, siendo decisiva la

desulfuración directa.

Conjuntamente al trabajo experimental, los resultados fenomenológicos se complementan con un estudio teórico realizado bajo el esquema de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Se obtuvieron las energías de reacción teóricas para las posibles vías de desulfuración de DBT y 4,6-DMDBT. Se hizo un análisis de índices de reactividad a través de NICS para los reactivos y algunos de los productos más importantes de las rutas correspondientes, la estructura electrónica mediante los orbitales frontera va en el mismo sentido que las energías de reacción.

1. Introducción

Introducción

Los niveles de azufre en el petróleo oscilan, en general, entre 1000 ppm y 30000 ppm. Uno de los mayores problemas ambientales es la producción de grandes cantidades de óxidos de azufre, nitrógeno y partículas suspendidas al quemar los combustibles del transporte. Para resolver este problema y mejorar la situación ambiental varios países han realizado muchos esfuerzos, pues se requiere la producción de combustibles con bajo contenido de azufre.

En México, la principal aportación al PIB la realiza PEMEX. El petróleo mexicano tiene alto contenido de azufre. En México hay tres variedades de petróleo crudo [1]: *Olmeca*: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso. *Itsmo*: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso. *Maya*: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

A partir de 1997, el contenido máximo de azufre en diesel estaba limitado a ~ 500 ppm en muchos países industrializados del mundo. La norma actual en Europa se propone reducirlo a 50 ppm, y para antes del año 2009 deberá estar por debajo de las 10 ppm, mientras que Japón planea reducirlo de 50 ppm a 10 ppm para el 2007; en E.U.A. se impuso la reducción a 15 ppm para 2006 [2].

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) proporciona una solución al problema, ya que mantiene estructuras químicas similares a las de los reactivos y cumple las expectativas para eliminar azufre con uso de hidrógeno y catalizador. Para mejorar la efectividad de eliminación de compuestos azufrados, existen varias soluciones que van desde manipulaciones operacionales como modificación de parámetros del reactor, aumento de presión de hidrógeno, división del proceso en varias etapas o diseño de catalizadores más efectivos y selectivos a las condiciones convencionales de HDS. Para

mejorar el catalizador de HDS se puede modificar uno o varios de sus componentes: fase activa, promotor, soporte o aditivo.

El catalizador más común para HDS son cristales de MoS_2 soportados en alúmina y promovidos con Ni o Co y dopados, opcionalmente, con flúor, fósforo o boro. Adicionalmente se usa WS_2 como fase activa o TiO_2 , óxidos mixtos, carbón y zeolitas como soportes [2].

Por antonomasia el catalizador heterogéneo de HDS mejor estudiado es (Ni ó Co)Mo/ γ - Al_2O_3 . Muchos estudios han tratado de modificar las proporciones de fase activa o promotor, cantidad de H_2 , H_2S [3]. Se ha evaluado la actividad en presencia de compuestos competentes por los sitios activos, derivados de N u O y compuestos con enlaces reactivos en condiciones de hidrogenación como naftaleno, antraceno, etc. [4]. La evaluación de la actividad en HDS se realiza con DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, los cuales representan moléculas con diferente reactividad hacia la eliminación de azufre.

El diesel contiene compuestos azufrados conocidos como refractarios, que presentan poca reactividad a la ruptura del enlace C-S. El proceso HDS que tiene como objetivo cumplir con las nuevas normas del contenido de azufre para este combustible se conoce como HDS profunda y comprende la eliminación de S de las moléculas refractarias. La mayor parte de estos compuestos están formados por anillos aromáticos condensados, con energía de estabilización por resonancia que varía por la posición y naturaleza de los sustituyentes. Los compuestos modelo para esta fracción son dibenzotiofenos alquilsustituídos. La posición de los sustituyentes y el tamaño propician diferente comportamiento en HDS. Los compuestos modelo con menor reactividad en las condiciones convencionales son 4-metildibenzotiofeno (4-MDTB) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-

Introducción

DMDBT). Con relación al dibenzotiofeno (DBT), la reactividad en HDS cambia en el siguiente orden: $DBT > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$ [5].

La menor reactividad de 4,6-DMDBT lo hace el compuesto modelo en los estudios de mejoramiento de catalizadores, como de condiciones de operación. Una gran paradoja ha sido la alta efectividad de los catalizadores convencionales para la HDS de DBT y no para 4,6-DMDBT. El último compuesto tiene la misma dificultad para ser eliminado tanto en catálisis heterogénea como en catálisis homogénea [6].

El efecto del grupo sustituyente, relacionado con su posición en los anillos aromáticos adyacentes y su naturaleza, se tiene poco estudiado. En la mayoría de los estudios se ha hecho desde la adsorción de los dibenzotiofenos en la superficie del catalizador [7] o desde la ruptura del enlace C-S por sitios ácidos del catalizador [8]. Sin embargo, los metilos deben tener un efecto inductivo que puede afectar la velocidad de diferentes etapas de HDS y a la fecha prácticamente no se ha estudiado.

El conocimiento que se tiene de la energía de las reacciones de HDS es nulo, se proponen diferentes esquemas de desulfuración para los alquildibenzotiofenos que comprenden las dos rutas principales de HDS: desulfuración directa (DSD) y desulfuración posterior a la hidrogenación de los anillos aromáticos (ruta HID). Los estudios de catálisis heterogénea han iniciado con el alquildibenzotiofeno adsorbido en la superficie de MoS_2 . La energía de reacción como tal no se ha establecido; por muy eficiente que sea un catalizador nunca la alterará. Un estudio de propiedades de dibenzotiofenos sustituidos demuestra que la diferencia entre el DBT y el 4,6-DMDBT no es mucha enfocándose en el anillo heterocíclico [9]. El estudio de los compuestos de la distribución de productos podrá permitir conclusiones globales del proceso de HDS profunda.

Introducción

En el presente trabajo se estudió la HDS profunda de dos moléculas (DBT y 4,6-DMDBT) desde un punto de vista teórico y experimental. Teóricamente se establecieron las energías de reacción de HID y DSD para cada compuesto, se calcularon índices reactividad a través de aromaticidad para estos y algunos de sus compuestos hidrogenados y analizan las propiedades electrónicas. En la parte experimental se sintetizaron 5 catalizadores NiMo en diferente soporte, se caracterizaron y se evaluó su actividad catalítica en HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT observándose la diferencia entre estos.

2. Antecedentes

2.1. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) se refiere a una variedad de procesos de hidrogenación catalítica que tienen como objetivo saturar hidrocarburos insaturados o remover S, N, O y metales de diferentes fracciones del petróleo.

HDT implica cambios pequeños en la estructura molecular de los hidrocarburos, pero en ocasiones ocurre simultáneamente la descomposición de los productos obtenidos, lo cual no mantiene estructuras químicas similares. La ventaja reside en obtener combustibles libres de elementos nocivos para el medio ambiente u otros procesos (v. g. envenenamiento de convertidores catalíticos, desgaste de tuberías, etc.) y mejorar la calidad de los productos finales. Muchos esfuerzos tecnológicos están encaminados al desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos.

Por muchos años, la reacción más importante en hidrotratamiento ha sido para remover azufre de varias fracciones de petróleo. Los catalizadores típicos de hidrodesulfuración (HDS) consisten en molibdeno o tungsteno soportado en alúmina y promovidos con níquel o cobalto para aumentar la actividad catalítica [10].

2.2. Catálisis heterogénea

Los sitios activos en un catalizador heterogéneo se encuentran en la superficie. Los catalizadores más eficientes tienen alta área de superficie catalíticamente activa expuesta en el medio de reacción. Una manera de aumentar el área es teniendo partículas muy finas, sin embargo, al calentar los catalizadores a temperaturas elevadas se aglomeran en partículas grandes e ineficientes. Este proceso se facilita con sólidos que tienen muy cercanos a otros vecinos de sí mismo. El calor promueve que la fase activa aumente su tamaño, perdiendo al mismo tiempo, área superficial activa. La

extensión de las partículas depende del catalizador, la temperatura y el tiempo de exposición al calor. Para los catalizadores más activos con partículas pequeñas se observa sinterización a temperaturas del orden de 100°C; pero los óxidos generalmente son útiles a temperaturas elevadas sin pérdida de área superficial activa.

Si las partículas catalíticamente activas se pueden separar entre sí, se elimina el problema debido a la aglomeración causada por el aumento de temperatura o, por lo menos, se disminuye. La mejor manera de lograr esto es tener las partículas catalíticas fijas en la superficie de un soporte de material termoestable como se muestra en la Figura 2.2.1.

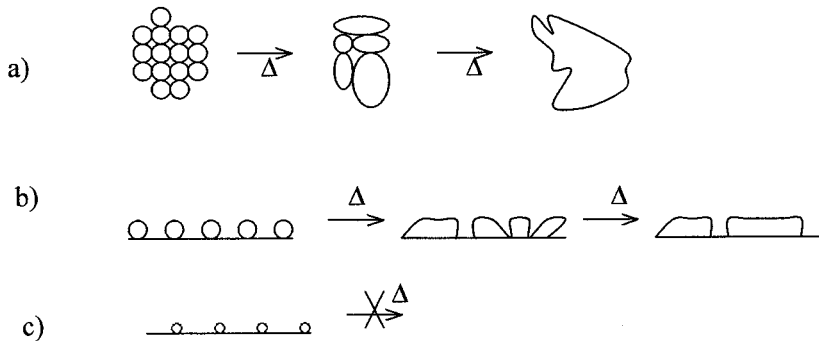


Figura 2.2.1. Efecto de la cantidad de catalizador y la presencia de un soporte en la sinterización del catalizador. a) Catalizador no soportado, b) Mucha cantidad de catalizador soportado, c) Poca cantidad de catalizador soportado

El entorno de las partículas dispersas en el soporte tiene influencia en varios factores, primero la cantidad relativa de material activo presente, la naturaleza del soporte y la magnitud de las interacciones entre el soporte y las partículas de catalizador. Los catalizadores metálicos con poca cantidad soportada generalmente están compuestos de pequeños cristales en la superficie del soporte (Figura 2.2.1c). Alta dispersión del metal implica buena actividad catalítica. Conforme se aumenta la carga metálica, el tamaño de los cristales y la distancia entre ellos va disminuyendo y el tamaño de partí-

culas aumenta conjuntamente. Obviamente cuanto mayor es el tamaño, la probabilidad de sinterización es más alta (Figura 2.2.1b). La presencia del soporte puede limitar el tamaño de las partículas sinterizadas. [11].

2.3. HDS

HDS ha sido el proceso de mayor importancia en refinación. Uno de sus propósitos es remover azufre de diferentes fracciones del petróleo (gasolina, diesel, etc.) para minimizar emisiones de óxidos de azufre al medio ambiente.

La hidrodesulfuración de compuestos orgánicos es exotérmica y esencialmente irreversible bajo condiciones de reacción empleadas industrialmente. Algunos valores representativos de equilibrios de hidrodesulfuración de compuestos orgánicos con azufre se enlistan en la Tabla 2.3.1. Todas las constantes de equilibrio disminuyen al aumentar la temperatura, consistente con HDS exotérmica.

Tabla 2.3.1. Constantes de equilibrio de algunos compuestos orgánicos de azufre para HDS [5].

Reacción	LogK		ΔH (kcal/mol)
	227 °C	427 °C	
2-propanotiol + H ₂ = propano + H ₂ S	6.05	4.45	-13
Tiociclohexano + 2H ₂ = <i>n</i> -pentano + H ₂ S	9.22	5.92	-27
Tiofeno + 4H ₂ = <i>n</i> -butano + H ₂ S	12.07	3.85	-68

La reactividad de diferentes compuestos orgánicos con azufre, reportada como constantes de velocidad de pseudo primer orden a 300 °C y 71 atm se presentan en la Tabla 2.3.2; los experimentos fueron hechos en un reactor batch con catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, usando *n*-hexadecano como disolvente. Con excepción del benzo[*b*]nafto[2,3-*d*]tiofeno, los compuestos

se convierten en productos como hidrocarburos, implicando que las velocidades de desaparición sean iguales a las velocidades de remoción de azufre de estos reactivos.

Tabla 2.3.2. Reactividad de varios compuestos heterocíclicos [5].

Reactivo	Constante de velocidad de pseudo primer orden (L/g _{cat} S)*
Tiofeno	1.38×10^{-3}
Benzotiofeno	8.11×10^{-4}
Dibenzotiofeno	6.11×10^{-5}
Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno	1.61×10^{-4}
7,8,9,10-Tetrahidrobenzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno	7.78×10^{-5}

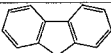
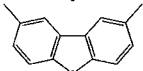
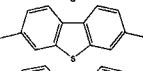
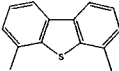
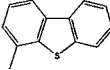
* Condiciones de reacción: reactor batch usando n-hexadecano como disolvente (0.25 mol % concentración de reactivo), 300 °C, 71 atm, catalizador CoMo/γ-Al₂O₃, cada reactivo en reacción individual.

Los compuestos con tres anillos son un orden de magnitud menos reactivos que los de dos anillos, pero la reactividad es similar para compuestos que tienen tres o más anillos. Sin embargo, otros patrones de reactividad se han reportado. Kilanowski et al. (1978) [5] encontraron reactividades aproximadamente iguales en HDS para tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno en experimentos a 450 °C, 1 atm en reactor de pulso con catalizador CoMo/γ-Al₂O₃. En experimentos de 5-30 atm con reactivos en fase vapor, Van Parijs et al. (1986) [5] observaron menor reactividad de tiofeno que benzotiofeno. Benzotiofeno y dibenzotiofeno tuvieron reactividad similar en HDS a 59 atm en presencia de inhibidores competitivos como quinolina. El contraste en los patrones de reactividad de HDS, sugiere que depende en gran medida de las condiciones de reacción. Las velocidades en HDS son funciones de varias variables, que incluyen concentraciones de reactivos orgánicos y productos, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Los da-

tos de la Tabla 2.3.2, corresponden a los reactivos en fase líquida, y probablemente son más representativos de las condiciones industriales.

El efecto de sustituyentes metilo en la reactividad de alquildibenzotiofenos en HDS ha sido investigado por Houalla et al. (Tabla 2.3.3) [5] quien determinó los valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden. Los metilos en las posiciones 3 y 7 ó 2 y 8 de dibenzotiofeno disminuyen la reactividad muy poco.

Tabla 2.3.3. Valores de constantes de velocidad para alquildibenzotiofenos [5].

Reactivo	Estructura	Constante de velocidad de pseudo primer orden* (L/g _{cat} s)
Dibenzotiofeno		7.38×10^{-5}
2,8-Dimetildibenzotiofeno		6.72×10^{-5}
3,7-Dimetildibenzotiofeno		3.53×10^{-5}
4,6-Dimetildibenzotiofeno		4.92×10^{-6}
4- Metildibenzotiofeno		6.64×10^{-6}

*Condiciones de reacción: reactor de flujo, n-hexadecano como disolvente, cada reacción se hizo individualmente a 300 °C, 102 atm con catalizador CoMo/Al₂O₃

En contraste, los metilos en posición 4 o en posiciones 4 y 6 resultan en disminución de reactividad de dibenzotiofeno en un orden de magnitud. Adicionalmente, el rendimiento del respectivo ciclohexilbenceno (MCHB) es mucho mayor que del correspondiente bifenilo (DMBF), indicando que sustituyentes en posición 4 y en 4,6 en dibenzotiofeno provocan que ocurra hidrogenación antes de que se elimine el azufre. Dado que la hidrogenación del bifenilo es muy lenta en estas condiciones, el porcentaje alto de ciclo-

hexilbenceno indica que durante la reacción ocurre con la hidrogenólisis de dibenzotiofenos hidrogenados [5].

Las dos rutas por las cuales transcurre HDS profunda son hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD). El esquema más general comprende estas rutas se presenta en la Figura 2.3.1.

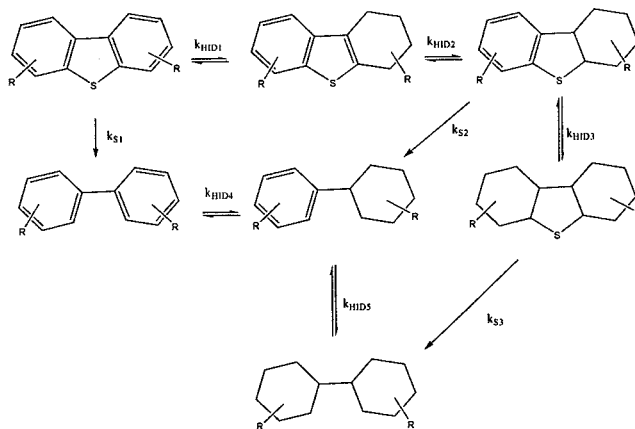


Figura 2.3.1. Esquema general de HDS profunda.

La dificultad de las reacciones de HDS profunda está relacionada con el carácter aromático de las moléculas orgánicas azufradas (Figura 2.3.2). La reactividad en HDS decrece al aumentar el tamaño de la molécula y varía dependiendo de los grupos sustituyentes. De acuerdo a la dificultad, los compuestos de azufre pueden ser clasificados en cuatro grupos:

1. Benzotiofenos alquilados.
2. Dibenzotiofeno y dibenzotiofenos alquilados sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6.
3. Dibenzotiofenos alquilados con un solo sustituyente en posición 4.
4. Dibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6.

La dificultad de eliminación de azufre crece del grupo 1 al 4. La opción más deseable para abatir los niveles de azufre en los combustibles, es

reemplazar el catalizador en el reactor existente y continuar con las mismas condiciones de reacción. La llave para la desulfuración profunda es la eliminación de compuestos de azufre refractarios. Para mejorar la actividad catalítica en la HDS profunda y remover 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), se deben modificar las formulaciones catalíticas actuales siguiendo algunas de las estrategias: modificación de la fase activa con aditivos (promotores), uso de metales nobles y modificación de los soportes. [12].

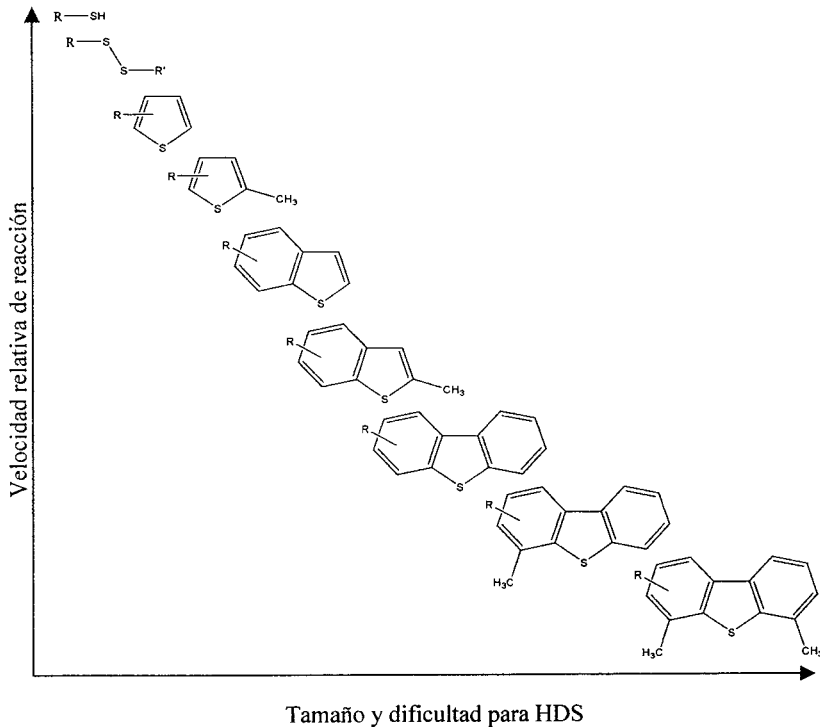


Figura 2.3.2. Compuestos de azufre presentes en petróleo, dificultad de eliminación por HDS.

Catalizadores heterogéneos en HDS

Estudios sistemáticos han demostrado que la actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) en HDS está relacionada con la posición del metal en la tabla periódica. Utilizando DBT como molécula modelo de la reacción de HDS, estos experimentos miden la actividad de hidrogenólisis del enlace C-S para una variedad de SMT no soportados.

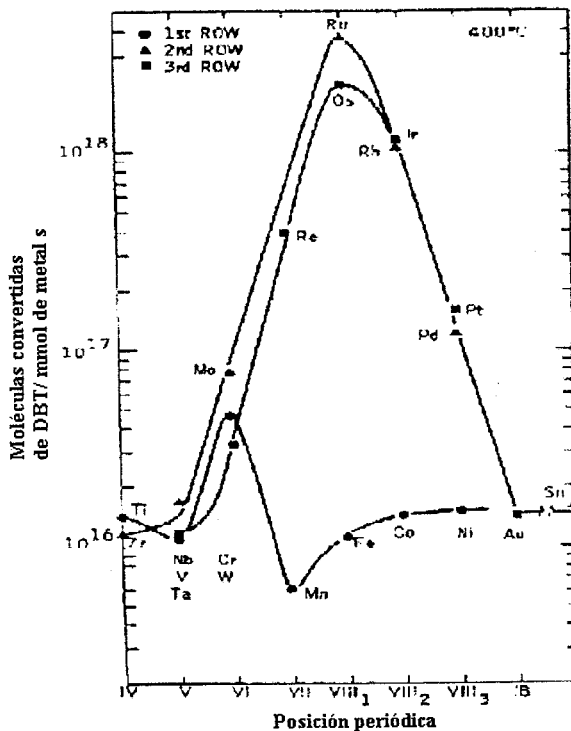


Figura 2.3.3. Conversión de DBT obtenida con sulfuros de diferentes metales de transición (SMT) en relación a su posición en la tabla periódica.

La actividad en HDS varía tres órdenes de magnitud a través de un periodo dado y hacia abajo en un grupo. La actividad máxima ocurre en la segunda y tercera serie con un pico máximo cerca de RuS_2 en el segundo periodo y en OsS_2 en el tercero de metales de transición. Los SMT del pri-

mer periodo son relativamente inactivos comparados con los del segundo y tercero (Figura 2.3.3). Combinaciones adecuadas de SMT arrojan como buenas fases activas a Mo y W, promovidos por Ni, Co, llegando a eficiencia cercana a RuS_2 [13].

2.4. Modelos de adsorción de alquildibenzotiofenos en MoS_2

Una de las grandes controversias actuales de HDS profunda es la naturaleza de los sitios activos del MoS_2 . Principalmente son dos rutas que se efectúan en el transcurso de la reacción: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD). Algunos autores consideran que los sitios activos para cada una de estas rutas son diferentes y otros creen que los sitios son iguales tanto para HID como para DSD [14].

El modo cómo se adsorben las moléculas orgánicas en la superficie está relacionado con la ruta, de forma plana seguirá HID y perpendicular por la DSD. El átomo de azufre tiene que estar en contacto directamente con un átomo de Mo para romper el enlace C-S, para hidrogenación la aptitud (η^n) de los átomos de molibdeno varía con la unión a los ciclos o heterociclos aromáticos.

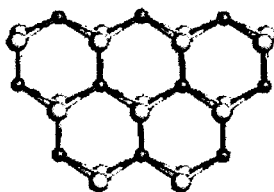


Figura 2.4.1. Aproximación de catalizador por nanoestructura $\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$.

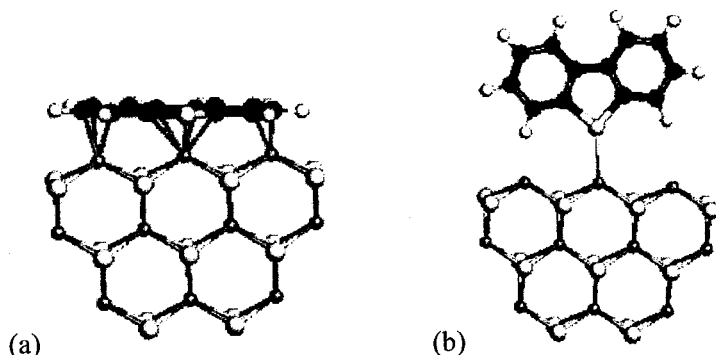


Figura 2.4.2. Adsorción de dibenzotiofeno en la superficie modelo $Mo_{10}S_{18}$ (a) adsorción plana y (b) adsorción perpendicular.

Un trabajo reciente hecho bajo el esquema de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con aproximación del catalizador $Mo_{27}S_{54}$ por la nanoestructura $Mo_{10}S_{18}$ (Figura 2.4.1) arrojó datos acerca de la energía de adsorción implicada en las rutas, transferencia de carga entre el átomo de azufre de los dibenzotiofenos y el átomo de molibdeno de la superficie [15].

Los resultados obtenidos en este trabajo, para adsorción plana (ruta de HID) y para la adsorción perpendicular (ruta de DSD) se muestran en las Tablas 2.4.1 y 2.4.2 para la serie de dibenzotiofenos alquilsustituídos correspondientes a los productos hidrogenados del DBT y 4,6-DMDBT.

Tabla 2.4.1. Valores de energía de adsorción para DBT y sus derivados hidrogenados [15].

Compuestos de DBT	ΔE_{ads} (kcal/mol)
Adsorción plana	
DBT	-77.37
4H-DBT	-60.40
6H-DBT	-54.80
TH-DBT	-40.60
Adsorción perpendicular	
DBT	-27.90
4H-DBT	-30.60
6H-DBT	-35.80
TH-DBT	-40.50

Tabla 2.4.2 Valores de energía de adsorción para 4,6-DMDBT y sus derivados hidrogenados [15].

Compuestos de 4,6-DMDBT	ΔE_{ads} (kcal/mol)
Adsorción plana	
4,6-DMDBT	-77.1
4H-4,6-DMDBT	-61.1
6H-4,6-DMDBT	-55.8
TH-4,6-DMDBT	-51.2
Adsorción perpendicular	
4,6-DMDBT	-34.1
4H-4,6-DMDBT	-36.6
6H-4,6-DMDBT	-43.1
TH-4,6-DMDBT	-48.4

De acuerdo con los valores de ΔE_{ads} , el modo más favorable es adsorción plana para ambos compuestos. Por lo tanto, la ruta preferencial de reacción de ambos casos (DBT y 4,6-DMDBT) debería ser HID. Por la dificultad de remover azufre del 4,6-DMDBT frente al DBT, la energía de adsorción perpendicular es contraria a lo esperado. La energía de adsorción perpendicular para DBT es menor que para 4,6-DMDBT, la justificación es la formación de puentes de hidrógeno establecidos entre los protones de los metilos en las posiciones 4,6 del 4,6-DMDBT y la superficie de $Mo_{10}S_{18}$. La energía de adsorción del DBT en forma perpendicular es menor debido a que esta molécula no tiene grupos capaces de formar puentes de hidrógeno con el catalizador.

La explicación de la fenomenología de HDS aún no es satisfactoria. El siguiente paso en el mismo trabajo fue calcular la transferencia de carga entre el DBT, el 4,6-DMDBT y otros dibenzotiofenos alquilsustituídos y la superficie del catalizador (Figura 2.4.3) donde se encontró explicación a lo que se observa en el laboratorio, la ruta de DSD está más favorecida para DBT que para 4,6-DMDBT por la transferencia de carga electrónica con la superficie de MoS_2 y esto impulsa la reacción con un factor adicional. Con

esta explicación se cumple la tendencia antaño conocida en HDS, la rapidez de reacción en orden decreciente es: DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT.

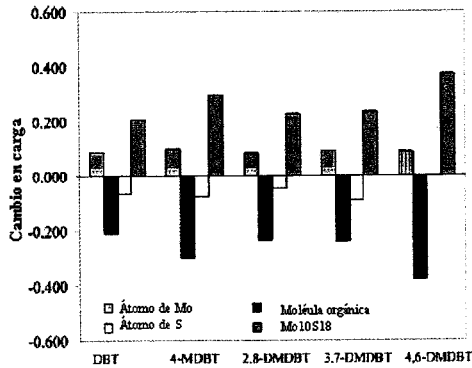


Figura 2.4.3. Cambios en carga de Mulliken para adsorción perpendicular de dibenzotiofenos alquilsustituídos sobre $Mo_{10}S_{18}$.

En las gráficas de distribución de densidad electrónica (Figura 2.4.4) esto se puede ver esquemáticamente. Se nota la interpenetración de la densidad electrónica entre DBT, 2,8-DMDBT, 3,7-DMDBT y la superficie; para 4-MDBT y 4,6-DMDBT existe un nodo por donde la carga no se transfiere.

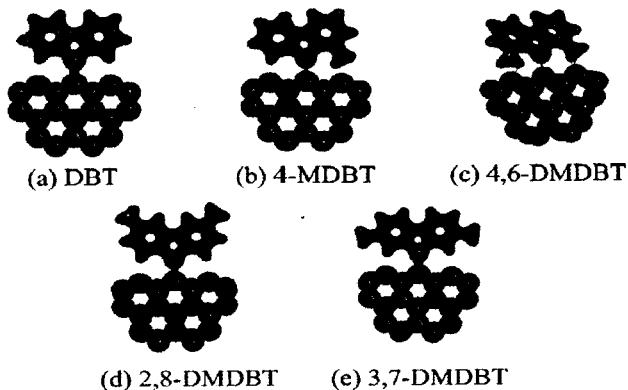
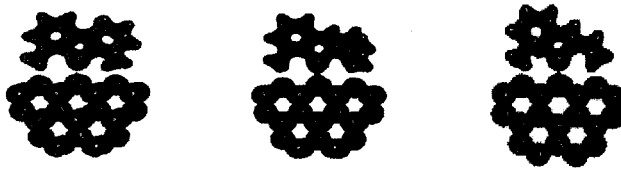


Figura 2.4.4. Distribución de densidad electrónica total de diferentes dibenzotiofenos.

Un cálculo similar de la transferencia de carga también fue realizado para los compuestos intermediarios hidrogenados del 4,6-DMDBT para establecer el punto en que es factible la reacción de desulfuración, si lo había, por donde la transferencia de carga nos indicaría que la reacción se lleva a cabo. Se encontró que la transferencia de carga del S de la molécula adsorbida en la superficie tiene lugar en el hexahidro-4,6-DMDBT (6H-4,6-DMDBT) (Figura 2.4.5). Los resultados de cálculos teóricos descritos anteriormente explican por qué el producto de mayor proporción en HDS de 4,6-DMDBT es el metilciclohexiltolueno (MCHT) y no el dimetilbifenilo (DMBF).



(a) 4H-4,6-DMDBT (b) 6H-4,6-DMDBT (c) TH-4,6-DMDBT

Figura 2.4.5. Distribución de densidad total de diferentes derivados hidrogenados de 4,6-DMDBT.

Resumiendo lo anterior, desde el punto de vista de energía de adsorción el problema de HDS profunda no tiene solución efectiva. El tratamiento del problema desde un punto de vista electrónico explica el comportamiento de diferentes moléculas azufradas en HDS profunda. En un trabajo posterior [16] se grafican los órdenes de enlace establecidos entre los alquildibenzotiofenos y la superficie del catalizador en HDS contra las constantes cinéticas, donde encuentran las primeras relaciones lineales para una serie más extendida de dibenzotiofenos alquilsustituídos.

2.5. Formación de vacancias en MoS₂

En el esquema de reacción considerado para HDS, los mecanismos propuestos requieren la participación de sitios de coordinación insaturados (CUS, por siglas en inglés "*Coordinatively unsaturated sites*") en los bordes de la fase activa de MoS₂, donde el azufre de la molécula pueda adsorberse y reaccionar. Hay evidencia experimental de formación de vacancias donde se muestra que las vacancias creadas son muy pequeñas y su número está influido sólo por incrementos en presión parcial de H₂. El mecanismo de formación de vacancias debe tener gran influencia sobre toda la reacción de desulfuración. Además, dependiendo del tamaño y el sitio donde se crean los CUS más rápido, el modo de adsorción de la molécula orgánica puede cambiar. Esta diferencia es crucial para moléculas grandes, como los dibenzotiofenos sustituidos, moléculas refractarias en proceso HDS con catalizadores clásicos.

Un trabajo teórico de Paul y Payen realizado bajo el esquema de la teoría del funcionales de la densidad (por sus siglas en inglés) proporcionan datos muy reveladores de cambios que se llevan a cabo durante el proceso de activación en la superficie de la fase activa por influencia de H₂, como lo dictan los experimentos [17].

La superficie más adecuada (100) de los cristales de fase activa de MoS₂, exhibe dos tipos de bordes, uno exponiendo átomos de molibdeno insaturados (borde -10-10) y el otro exhibiendo átomos de molibdeno saturados de azufre (borde -1010) (Figura 2.5.1).

El mecanismo estudiado comprende como primer paso la formación de vacancias en el borde metálico. El mecanismo para eliminar H₂S se puede dividir en los siguientes pasos elementales.

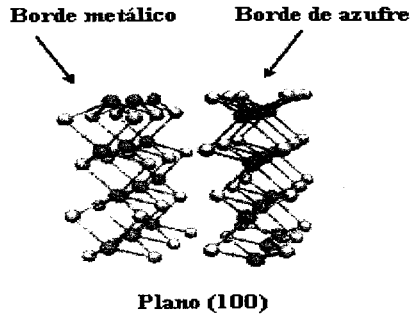


Figura 2.5.1. Bordes expuestos en la superficie del plano cristalográfico (100) de MoS₂.

Salida de la primera molécula de H₂S de la superficie del borde metálico

La Figura 2.5.2 muestra el diagrama de energía para eliminar la primera molécula de H₂S del borde metálico [17]. Todas las reacciones son endotérmicas ($\Delta E = 1.40$ eV). No ocurre fisiorción de H₂ en el borde, la reacción se inicia directamente por la disociación heterolítica de la molécula H₂, dando paso a la formación de un grupo Mo-H y otro S-H. La energía de activación de este paso elemental es $E_{act} = 0.97$ eV. La posibilidad de formación de dos enlaces S-H o de H₂S directamente queda descartada por la energía de activación más alta: 1.63 y 1.47 eV respectivamente.

Los pasos intermedios se refieren a desplazamientos de hidruros en la superficie, formación de H₂S, rearrreglo conformacional. El último paso de la reacción es la desorción de H₂S, con creación de CUS en el átomo de molibdeno en el borde. Este paso es endotérmico (0.45 eV), y la energía de activación es 0.52 eV. La pequeña diferencia (0.07 eV) entre los valores cinéticos y termodinámicos del paso final de desorción de H₂S demuestran que la adsorción de sulfuro de hidrógeno en CUS está ligeramente activada.

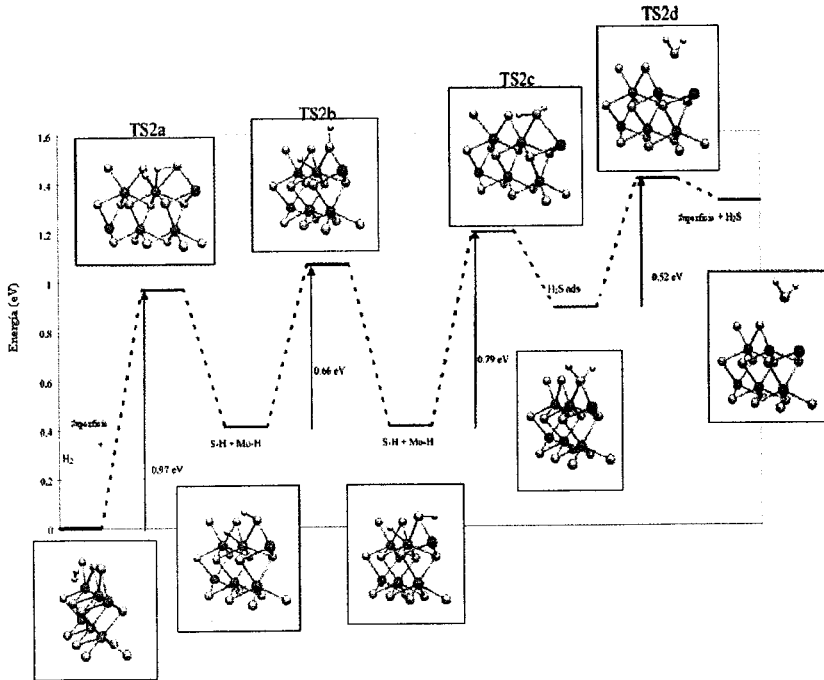


Figura 2.5.2. Diagrama de energía de salida del primer átomo de azufre del borde metálico. Geometrías de varios estados de transición e intermedios.

Salida de la segunda molécula de H_2S de la superficie del borde metálico

Una vez formada la superficie con defectos, cabe la posibilidad de mover un segundo átomo de azufre para incrementar el tamaño de vacancia, que permitirá adsorber moléculas largas. Esta nueva vacancia permitiría la adsorción de anillos de benceno de moléculas como DBT. En contraste, en el borde más estable de la superficie, la reacción se inicia con la fisión de H_2 en la vacancia, que es poco exotérmica (0.1 eV). En esta geometría, el enlace H-H está poco activado. Se inicia con la disociación de H_2 para dar Mo-H y S-H. Después se da la formación de un puente hidruro entre dos molibdenos y un grupo S-H (Figura 2.5.3). La formación de H_2S

se alcanza por la migración del hidruro puente hacia el grupo SH. La barrera de activación de este paso es muy alta ($E_{act} = 1.80$ eV, TS3b). El paso final corresponde a la salida de H₂S poco activada. El paso determinante de la salida del segundo átomo de S es formar la molécula de H₂S. Comparado con la formación de una sola vacancia considerando las barreras de activación es más rápida que la salida de la segunda molécula de H₂S.

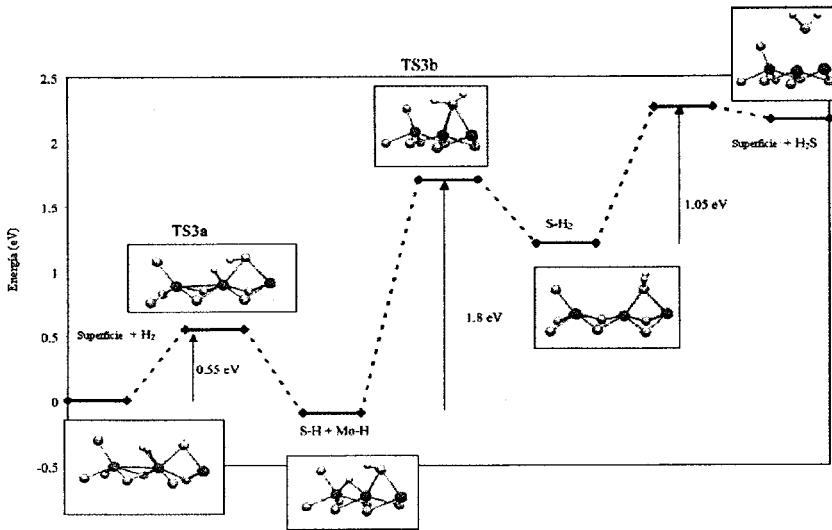


Figura 2.5.3. Diagrama de energía de salida de segundo átomo de S del borde metálico.

Desde un punto de vista termodinámico la formación de vacancias en MoS₂ es un proceso no favorable. En el borde metálico, el paso determinante es la disociación de H₂ en Mo-H y S-H [17].

2.6. Cristales líquidos

En el presente trabajo en calidad de soportes catalíticos fueron utilizados nuevos materiales mesoporosos ordenados del tipo SBA-15 cuya síntesis se realiza en presencia de tensoactivos.

Los diagramas de fases de tensoactivos son más complicados que solamente solubilidad hasta temperatura de Krafft (iónicos) o temperatura de enturbiamiento (no iónicos) y concentración micelar crítica (C.M.C.). Normalmente aparece más de una fase al aumentar la concentración de tensoactivo o la temperatura. En el caso de los tensoactivos no iónicos se puede proponer un diagrama de fases general (Figura 2.6.1) por la sucesión de fases al aumento de alguna de las variables.

Conforme la estructura química del tensoactivo se hace más compleja el diagrama de fases puede tener variaciones en el área de predominio de cada fase.

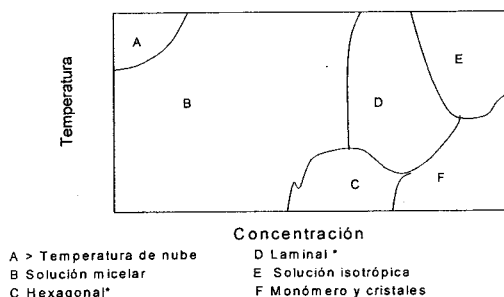


Figura 2.6.1. Diagrama de fases para tensoactivo no iónico (C16+8EO).

En la Figura 2.6.1 se pueden ver dos fases nuevas, con asterisco, correspondientes a fase hexagonal y laminal. Se identifican particularmente por su comportamiento bajo luz polarizada. Son parecidas a estructuras cristalinas aunque sean líquidas. Reciben varios nombres, mesomorfos liotrópicos, mesofases liotrópicas o cristales líquidos liotrópicos. La palabra liotrópico es por las transiciones de fases debidas al disolvente.

La fase hexagonal consiste de micelas cilíndricas empacadas juntas en arreglo hexagonal. Presenta una estructura en dos dimensiones y alta viscosidad comparada con los cilindros distribuidos libremente. La otra región, estructura laminal existe a alta concentración del tensoactivo. Es me-

nos viscosa y consiste en regiones extendidas de dobles capas de tensoactivo con agua entre las capas. Los esquemas para copolímeros se muestran en la Figura 2.6.2.



Figura 2.6.2. Estructuras de agregación formadas por copolímeros en solución. A) unímero de copolímero de tres bloques, B) arreglo hexagonal y C) arreglo laminal.

Además de estas dos mesofases liotrópicas existen dos adicionales con estructuras cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo de micelas esféricas. Por mucho tiempo permanecieron ignoradas por su comportamiento isotrópico frente a la luz polarizada. Estrictamente hablando por la definición el cristal líquido sólo tiene ordenamiento en una o dos dimensiones, mientras que la fase cúbica tiene ordenamiento en tres dimensiones.

La secuencia ideal de fases estaría dada por la Figura 2.6.3. En un diagrama de fases completo apenas bosquejado quedarían las fases cúbicas atravesando la transición entre las fases micelares, hexagonal y laminal.

Con el aumento de concentración del tensoactivo aparece una fase hexagonal inversa y se abre la oportunidad para nueva aparición de fases cúbicas en el regreso inverso hacia la fase orgánica donde la orientación de las cadenas anfifílicas cambia eventualmente de dirección [19].

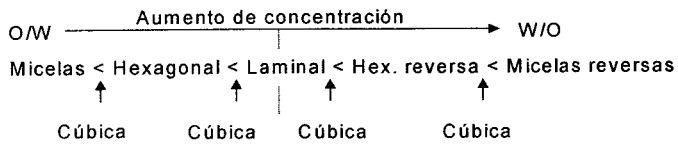
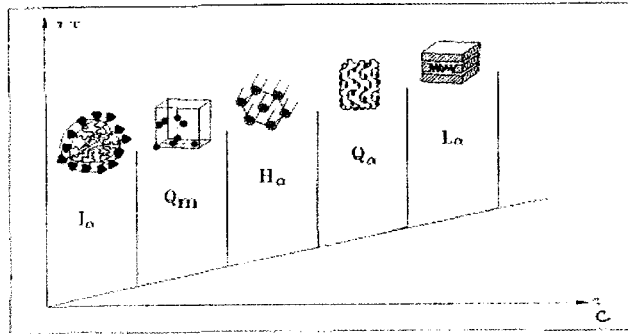


Figura 2.6.3. Localización de fases con aumento de concentración, fases cúbicas atravesando transiciones [18].

2.7. SBA-15

El primer antecedente de los materiales ordenados son las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos de estructura tridimensional abierta), las cuales constituyen la clase de malla molecular más conocida y tienen excelentes propiedades catalíticas.

La tendencia actual es hacer que los soportes mesoporosos sean sólidos altamente ordenados. El ordenamiento de la estructura porosa permite optimizar el material para lograr mejores características texturales y al mismo tiempo buena estabilidad mecánica e hidrotérmica.

La síntesis de los materiales SBA se caracteriza por el uso de tensoactivos no iónicos de copolímeros de tres bloques (como copolímeros de óxido de etileno (EO) y propileno (PO) del tipo $EO_nPO_mEO_n$) para dirigir la formación de diferentes estructuras de sílice ordenadas y con tamaño de poro grande bajo condiciones ácidas. La estructura está dirigida por los

arreglos de cristales líquidos liotrópicos al aumentar la concentración del tensoactivo o la temperatura de reacción. Resulta una excelente ruta para sintetizar materiales mesoporosos ordenados. Entre estos materiales se encuentra el SBA-15 (de estructura hexagonal) y el SBA-16 (de estructura cúbica).

El uso de copolímeros anfífilicos de tres bloques para dirigir la organización de especies de sílice polimerizables permite preparar estructuras mesoporosas de diferentes geometrías, bien ordenadas, con tamaño de poro de hasta 300 Å, fracciones de volumen de poro de hasta 0.85 cm³/g y espesores de pared de sílice de 31 a 64 Å. El SBA-15 puede prepararse sobre un amplio intervalo de tamaño de poro uniforme y espesor de pared a bajas temperaturas usando una variedad de copolímeros de tres bloques y por la adición de cosolvente orgánico.

Las mezclas polidispersas de copolímeros de tres bloques con un amplio intervalo de pesos moleculares usados en la síntesis de SBA-15, o copolímeros Pluronic están caracterizadas por ciertas fórmulas y pesos moleculares aproximados. También son conocidos por contener cantidades apreciables de copolímero dibloques EO-PO e incluso cadenas libres de PO [20].

El mecanismo de la formación de SBA-15 está bien establecido desde su descubrimiento [21]. El copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, en el caso del SBA-15 es Pluronic P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀), se disuelve en medio ácido, sobre la estructura formada por la mesofase hexagonal, se precipitan especies de sílice en solución de la fuente tetraetilortosilicato (TEOS) y se dejan en tratamiento hidrotérmico por diferentes lapsos, posteriormente el precipitado de sílice obtenido se filtra y lava. El sólido obtenido conserva el arreglo hexagonal de la mesofase, para eliminar la

fase orgánica se puede realizar reflujo en etanol o calcinación, siendo más empleada la segunda.

Las propiedades texturales de los materiales SBA-15 sintetizados en un intervalo de tiempo y de temperatura son variables. Se pueden obtener materiales con área superficial BET puede variar entre 698-920 m²/g, espesor de pared de 31-64 Å y diámetro de poro de 47-89 Å.

Se usa el copolímero Pluronic P123 por conveniencia de costo, solubilidad, eficiencia, toxicidad. Sin embargo, es posible utilizar otros tensoactivos, ya que lo que se aprovecha son las mesofases de una sustancia anfifílica, logrando materiales con diferencias en propiedades texturales manteniendo la organización estructural [22].

El esquema de la formación del SBA-15 se muestra en la Figura 2.7.1.

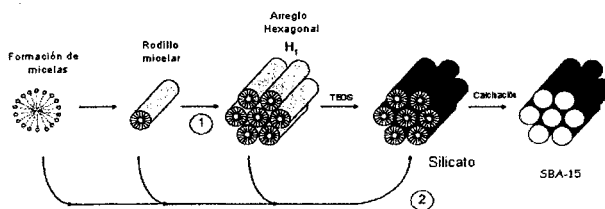


Figura 2.7.1. Formación de SBA-15. Método hidrotérmico

2.8. Injertado químico

En el método de injertado químico, el precursor reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie del SBA-15. Se forma una capa homogénea del precursor relacionado químicamente a la superficie del material mesoporoso. La Figura 2.8.1 muestra esquemáticamente el proceso de injertado. La carga del metal depende de la cantidad de grupos OH presentes.

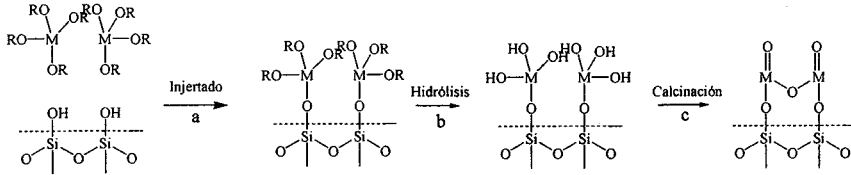


Figura 2.8.1. Diagrama de incorporación de un alcóxido metálico (en nuestro caso $M = \text{Zr}$ y $R = n\text{-propóxido}$). a) el precursor metálico reacciona con los grupos OH de la superficie de SiO_2 b) hidrólisis de alcóxido c) formación del óxido metálico.

La comparación entre los sólidos obtenidos por injertado químico y otro método ampliamente usado que es la impregnación incipiente se muestra en la Figura 2.8.2.

Por el método de injertado químico, el precursor podría llegar más profundamente en los poros estrechos, en zonas donde los heteroátomos estarían más cerca entre sí. Cuando se usa el método de impregnación incipiente se obtienen agregados de diferentes tamaños que pueden bloquear los microporos y mesoporos [12].

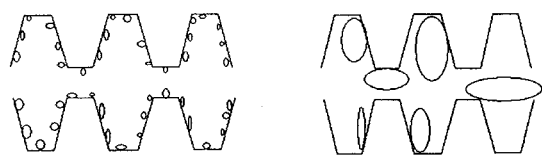


Figura 2.8.2. Diferencia esquemática de materiales preparados por injertado químico (izquierda) y de impregnación incipiente (derecha). El injertado químico forma capas más uniformes, en impregnación se pueden bloquear los poros.

La cantidad total de las especies que se pueden injertar en la superficie del SBA-15 se determina por la concentración superficial de los grupos hidroxilo, la cual es de alrededor de $3.7 \text{ grupos OH/nm}^2$. Sin embargo, no todos los grupos OH tienen la misma reactividad debido al arreglo geométrico y carácter químico. Las propiedades químicas de SiO_2 permiten au-

mentar el número de OH reactivos en la superficie aumentando temperatura de reacción [23].

2.9. Métodos teóricos utilizados en este estudio

En este capítulo se muestra un compendio de las bases teóricas del estudio realizado sin pretender entrar en detalle ni la demostración completa de los teoremas en que se soporta la química cuántica. En este caso sólo enumeramos los principales aspectos de la teoría utilizada en que se basan los métodos y las técnicas utilizadas para cumplir los objetivos de este trabajo de investigación.

La química cuántica a partir de la aplicación de los principios de la mecánica cuántica, intenta explicar el comportamiento y las propiedades de los fenómenos químicos en áreas tan importantes como la catálisis, la ciencia de superficies y la electroquímica, entre otras. Estos fenómenos normalmente son muy complejos e implican interacciones difíciles de describir. La teoría de la mecánica cuántica no relativista postula que la energía de un sistema, E , se puede obtener a partir de la función de onda asociada al sistema, ψ , por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1)$$

La solución exacta de la ecuación (1), sólo se puede obtener para sistema pequeños, por el contrario, los sistemas de interés en las áreas de antes mencionadas, se caracterizan por su gran tamaño y complejidad, por ello ha sido necesario emplear métodos aproximados en la química cuántica. Afortunadamente, hoy en día, el desarrollo del mundo informático ha

permitido contar con herramientas computacionales muy potentes para tratar dar solución a problemas más complicados de forma más precisa.

Los diferentes métodos que ofrece la mecánica cuántica se agrupan en dos tipos. Por una parte se encuentran los basados en la obtención de la función de onda, como el método Hartree-Fock (HF) [24-25] el método de interacción de configuraciones (CI, por sus siglas en inglés) [26-28], los métodos semiempíricos que ajustan algunos parámetros para obtener las soluciones, así como los basados en la teoría de perturbaciones (MP n , Moller-Plesset de orden n) [29]; y por otra parte se encuentran los basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) [30-31] que calculan la energía de los sistemas de estudio teniendo como variable básica a la densidad electrónica, expresándola como un funcional de ésta. Debido a que los métodos mencionados han sido convenientemente explicados en la literatura especializada [32-36] y en las publicaciones referidas anteriormente, a continuación se presenta una breve descripción sobre la teoría empleada en este trabajo para el tratamiento de los sistemas de estudio.

2.10. Aproximación *ab initio*: modelo Hartree-Fock

La función de onda electrónica total debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos coordenadas electrónicas, debido a que los electrones son fermiones, con espín de $\frac{1}{2}$ [24-25, 32-33]. El principio de exclusión de Pauli, el cual establece que dos electrones no pueden tener sus cuatro números cuánticos iguales, es una consecuencia directa de este requerimiento de antisimetría. La antisimetría de la función de onda se puede tomar en cuenta a partir del determinante de Slater (DS) [36]. Las columnas de un determinante de Slater son funciones de onda de un sólo electrón, orbitales, mientras que en los renglones se encuentran las coordenadas elec-

trónicas. Para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger, las funciones de base de un electrón son ahora orbitales moleculares (OM), los cuales están dados como el producto de un orbital espacial y una función de espín (α ó β), por lo que son también conocidos como espínorbitales, y pueden ser ortonormales. Para el caso general de N electrones y n espínorbitales, la forma del determinante de Slater es:

$$\Phi_{DS} = \frac{1}{N!^{1/2}} \begin{vmatrix} \Phi_1^{(1)} & \Phi_2^{(1)} & \dots & \Phi_N^{(1)} \\ \Phi_1^{(2)} & \Phi_2^{(2)} & \dots & \Phi_N^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1^{(n)} & \Phi_2^{(n)} & \dots & \Phi_N^{(n)} \end{vmatrix}, \quad \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2)$$

Se puede hacer una aproximación, tomando en cuenta que la función de onda consiste en un sólo determinante de Slater. Esto implica que la correlación electrónica se desprecia, o más bien, la repulsión electrón-electrón se incluye solamente como un efecto promedio. Habiendo seleccionado una función de prueba monodeterminantal entonces puede usarse el principio variacional para derivar las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) [24-25]. Este modelo es un punto de partida para realizar otras aproximaciones, lo cual conduce a los métodos semi-empíricos, o se puede mejorar adicionando más determinantes generando soluciones que pueden converger hacia la solución exacta de la ecuación electrónica de Schrödinger.

Cada electrón ve solamente un campo promedio de los demás electrones. En la realidad, los electrones deben evitar estar en el mismo punto del espacio, debido a la repulsión coulombica entre ellos, por tanto, su movimiento debe estar correlacionado. En el modelo Hartree-Fock, efectivamente dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar el mismo orbital espacial, y el modelo anterior toma entonces en cuenta la correlación entre sus movimientos. Esto no ocurre en el caso de dos electrones de espín

diferente. La diferencia entre la energía Hartree-Fock y la energía no relativista exacta se llama *energía de correlación*.

Para evaluar la energía de un determinante de Slater es conveniente escribirlo como la suma de permutaciones sobre la diagonal del determinante. El producto de la diagonal se denota por Π y el símbolo Φ representa a la función de onda determinantal.

$$\Phi = A [\Phi_1(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_N(N)] = A \Pi$$

$$A = \frac{1}{N!^{1/2}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p P = \frac{1}{N!^{1/2}} \left[1 - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \dots \right] \quad (3)$$

El operador 1 es la identidad, mientras que P_{ij} genera todas las posibles permutaciones de las coordenadas de dos electrones, y P_{ijk} genera todas las posibles permutaciones de las coordenadas de tres electrones, etc. Se puede mostrar que el operador de antisimetría \hat{A} conmuta con el operador Hamiltoniano \hat{H} .

$$\hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}$$

$$\hat{A}\hat{A} = N!^{1/2} \hat{A} \quad (4)$$

Considerando ahora al operador Hamiltoniano, la repulsión núcleo-núcleo no depende de las coordenadas electrónicas y es una constante para una geometría molecular dada. Lo mismo sucede para la energía cinética electrónica. La repulsión electrón-electrón, sin embargo, depende de las coordenadas de dos electrones.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \\ \hat{V}_{ne} &= -\sum_i \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ \hat{V}_{nn} &= \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|} \end{aligned} \quad (5)$$

Los operadores se pueden agrupar de acuerdo al número de índices de los electrones.

$$\begin{aligned} \hat{h}_i &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \\ \hat{g}_{ij} &= \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ \hat{H}_e &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} + \hat{V}_{nn} \end{aligned} \quad (6)$$

El operador monoelectrónico \hat{h}_i describe el movimiento del electrón i en el campo de todos los núcleos, y el operador \hat{g}_{ij} es un operador de dos electrones que da la repulsión electrón-electrón. El punto cero de la energía corresponde a las partículas en reposo ($T_e = 0$) y está infinitamente alejada de cada una de las otras ($V_{ne} = V_{ee} = V_{nn} = 0$).

La energía puede escribirse en términos del operador de permutación

$$E = \sum_p (-1)^p \langle \Pi | H | P \Pi \rangle \quad (7)$$

El operador de repulsión nuclear no depende de las coordenadas electrónicas y puede integrarse para dar una constante.

$$\langle \Phi | V_m | \Phi \rangle = V_m \langle \Phi | \Phi \rangle = V_m \quad (8)$$

Para el operador monoeléctrico solo el operador identidad puede dar una contribución diferente de cero. Para la coordenada 1 se tiene lo siguiente:

$$\langle \Pi | h_1 | \Pi \rangle = \langle \Phi_1(1) | h_1 | \Phi_1(1) \rangle = h_1 \quad (9)$$

Esto se debe a que todos los orbitales moleculares están normalizados. Para el operador bielectrónico sólo los operadores identidad y P_{ij} proporcionan una contribución diferente de cero. Para una permutación de tres electrones, al menos se tiene una integral de traslape entre los diferentes orbitales moleculares, la cual debe ser cero. Obteniendo el término a partir del operador identidad se tiene:

$$\langle \Pi | g_{12} | \Pi \rangle = \langle \Phi_1(1) \Phi_2(2) | g_{12} | \Phi_2(2) \Phi_1(1) \rangle = J_{12} \quad (10)$$

J es la llamada integral de Coulómbica y representa una repulsión clásica entre dos distribuciones de carga descritas por $\Phi_1^2(1)$ y $\Phi_2^2(2)$. El término que se obtiene a partir del operador es:

$$\langle \Pi | g_{12} | P | \Pi \rangle = \langle \Phi_1(1) \Phi_2(2) | g_{12} | \Phi_2(2) \Phi_1(1) \rangle = K_{12} \quad (11)$$

K es la llamada integral de intercambio, la cual no tiene una analogía clásica. El orden los OM en los elementos de las matrices J y K es

de acuerdo a los índices de los electrones. Entonces, la energía puede escribirse como:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_m \quad (12)$$

donde el signo menos para el término de intercambio proviene del factor $(-1)^p$ en el operador de antisimetría ecuación (3). Ahora la energía puede escribirse en una forma más simétrica como:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_m \quad (13)$$

donde el factor $\frac{1}{2}$ permite la doble suma que corre sobre todos los electrones, y de ésta manera se tiene que la auto-interacción de Coulomb J_{ij} es exactamente cancelada por el correspondiente elemento de intercambio K_{ij} .

Para el propósito de derivar la variación de la energía, es conveniente expresar la energía en términos de los operadores de Coulomb y de intercambio.

$$E = \sum_i^N \langle \Phi_i | h_i | \Phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \Phi_j | J_i | \Phi_j \rangle - \langle \Phi_j | K_i | \Phi_j \rangle) + V_m \quad (14)$$

Ahora, es necesario determinar un conjunto de OM con el que se obtenga un mínimo de energía. La variación, sin embargo, se debe llevar a cabo de tal forma que los orbitales moleculares permanezcan ortogonales y normalizados. Ésta es una restricción de normalización de optimización que puede tratarse con multiplicadores de Lagrange. La condición es que la función de Lagrange sea estacionaria con respecto a la variación de un orbital.

$$L = E - \sum_j^N \lambda_j (\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle - \delta_{ij})$$

$$\delta L = \delta E - \sum_j^N \lambda_j (\langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \delta \Phi_j \rangle) = 0 \quad (15)$$

La variación de la energía está dada por la expresión:

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_i^N (\langle \delta \Phi_i | h_i | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | h_i | \delta \Phi_i \rangle) + \\ & \frac{1}{2} \sum_j^N (\langle \delta \Phi_i | J_i - K_j | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | J_i - K_j | \delta \Phi_i \rangle) + \\ & \frac{1}{2} \sum_j^N (\langle \delta \Phi_j | J_j - K_i | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_j | J_j - K_i | \delta \Phi_j \rangle) \end{aligned} \quad (16)$$

El tercero y quinto término son idénticos, ya que la suma es sobre todas la i y j , así como el cuarto y sexto términos. Se pueden agrupar para cancelar el factor de $1/2$, y la variación puede escribirse en términos de un operador de Fock, F_i .

$$F_i = h_i + j \sum_j^N (J_j - K_j) \quad (17)$$

El operador de Fock, es un operador monoeléctrico de energía, el cual describe la energía cinética de un electrón, además de la atracción de todos los núcleos y la repulsión de todos los demás electrones, vía operadores J y K . El operador de Fock está asociado con la variación de la energía total y no con su propia energía. Cabe señalar que el operador Hamiltoniano no es una suma de operadores de Fock.

La variación de la función de Lagrange ahora se convierte en:

$$\delta L = \sum_i^N (\langle \delta \Phi_i | F_i | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | F_i | \delta \Phi_i \rangle) -$$

$$\sum_i^N \lambda_{ij} \left(\langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \delta \Phi_j \rangle \right) \quad (18)$$

El principio variacional establece que los orbitales deseados son aquellos que hacen que $\delta L = 0$, por lo tanto:

$$\delta L = \sum_i^N \left(\langle \delta \Phi_i | F_i | \Phi_i \rangle - \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle + \sum_i^N \langle \delta \Phi_i | F_i | \Phi_i \rangle \right) - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta \Phi_j | \Phi_i \rangle = 0 \quad (19)$$

Tomando el complejo conjugado de los últimos términos y restándolos de los dos primero se obtiene:

$$\sum_{ij}^N (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}) \langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle = 0 \quad (20)$$

Lo cual significa que los multiplicadores de Lagrange son elementos de una matriz hermítica. El conjunto final de ecuaciones de Hartree-Fock puede escribirse como:

$$F_i \Phi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \Phi_j \quad (21)$$

Las ecuaciones pueden simplificarse eligiendo una transformación unitaria. Este conjunto especial de OM recibe el nombre de orbitales moleculares canónicos, y transforman la ecuación en un conjunto de ecuaciones de pseudo-valores propios.

$$F_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (22)$$

Los multiplicadores de Lagrange pueden interpretarse como los valores de las energías de los OM y son los valores esperados del operador de Fock en la base de orbitales moleculares.

$$\varepsilon_i = \langle \Phi_i | F_i | \Phi_i \rangle \quad (23)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock forman un conjunto de ecuaciones de pseudo-valores propios, ya que el operador de Fock depende de todos los OM ocupados, vía operadores de Coulomb y de intercambio. Un orbital específico de Fock puede determinarse solamente, si se conocen todos los demás orbitales, por lo que deben utilizarse métodos iterativos para determinar los orbitales. El conjunto de funciones que es la solución de la ecuación (22) recibe el nombre de orbitales de Campo Auto-Consistente (SCF, por sus siglas en inglés).

Las energías de los orbitales pueden considerarse como elementos de la matriz del operador de Fock. La energía total se puede escribir como la ecuación (13) o bien en términos de las energías de los orbitales moleculares, usando la definición del operador de Fock, descritas por las ecuaciones (17) y (23).

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_m \quad (24)$$

$$\varepsilon_i = \langle \Phi_i | F_i | \Phi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij})$$

La energía total no es simplemente una suma de energías orbitales. El operador de Fock contiene términos que describen la repulsión hacia los otros electrones, vía operadores J , y K , y la suma sobre las energías de orbitales moleculares, por lo que contiene dos veces la repulsión electrón-electrón, situación que la debe corregir. Con esto es claro que la energía

total no puede ser exacta, ya que describe la repulsión interelectrónica a través de una distribución espacial, descrita por un conjunto de orbitales. La repulsión electrón-electrón es considerada en una forma promedio. Esto se debe a que la función de onda de prueba se construye con un sólo determinante de Slater, es decir es una función monodeterminantal.

Con base a lo anteriormente descrito, se puede observar que la correlación electrónica es muy importante. Razón por la cual se han desarrollado otros métodos con correlación electrónica, tales como, métodos Post-Hartree-Fock, entre los que se encuentran el método de interacción de configuraciones (CI), así como los basados en la teoría de perturbaciones (MP n , Moller-Plesset de orden n). Aquí, no describimos estos métodos debido a que no se emplearon en este trabajo. Los métodos empleados en este trabajo son los basados en la teoría de funcionales de la densidad, los cuales se describen brevemente a continuación.

2.11. Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

Esta teoría se basa en la idea de que a partir de la densidad electrónica es posible obtener la energía de un sistema, de manera que no es necesario conocer la forma de la función de onda. La idea de expresar la energía de un sistema electrónico en términos de la densidad ha estado presente desde los primeros planteamientos de la mecánica cuántica, empleada principalmente en el estudio de la física del estado sólido, en los trabajos de Thomas, Fermi, Dirac y Wigner. La teoría de Fermi y Dirac [35], en la década de los treinta, expresa la energía electrostática y cinética en función de la densidad electrónica. El método Hartree-Fock-Slater o método $X\alpha$ surge de un trabajo de Slater [36], en el cual el autor propone representar el potencial de intercambio y correlación por medio de una función proporcional a la densidad electrónica elevada a la potencia $1/3$. En 1964 Hohenberg y

Khon [30] probaron que la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones interactuantes está determinado por la densidad electrónica del estado fundamental y plantearon los siguientes dos teoremas.

Teorema 1. A la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema no degenerado de varios electrones, le corresponde un potencial externo o un múltiplo suyo. De este teorema se deriva que la energía del estado fundamental del sistema puede ser obtenida a partir de la densidad electrónica del estado fundamental. Es decir, la energía $E = \rho(\vec{r})$ puede escribirse como un funcional de la densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$, que es a su vez, una función de la posición de cada partícula del sistema, \vec{r} .

Teorema 2. Existe un funcional $E_{el}[\rho(\vec{r})]$ que toma su valor mínimo (la energía del estado fundamental) para la densidad de carga electrónica correcta $n(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ de entre toda la densidad de carga $n(\vec{r})$ correspondiente a un sistema de N electrones en un potencial externo V_{ext} .

La implementación práctica de estos teoremas fue posible gracias a Khon y Sham [31] quienes propusieron en el año de 1965 expresar la energía de un sistema de partículas interactuantes en términos de un sistema de partículas independientes, por medio de un funcional único, $E_{el}[\rho(\vec{r})]$ que tiene la forma de:

$$E_{el}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (25)$$

donde $T_s[\rho(\vec{r})]$ es la energía cinética del sistema considerándolo como partículas independientes, V_{ext} es el potencial externo al que están sujetos los electrones, el tercer término corresponde a la repulsión Coulómbica entre cada par electrónico (uno en la posición \vec{r} y otro en \vec{r}') y $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación cuya forma exacta todavía es desconocida. Por ese motivo se suelen emplear funcionales modelo dentro de alguna aproximación para expresar el funcional de intercambio y correlación.

Dentro de la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) [34], los efectos de intercambio y correlación dependen localmente de la densidad, es decir, están determinados por la densidad electrónica en cada punto, el funcional de intercambio y correlación está expresados en la ecuación (26). Con estos métodos se obtienen valores de geometría y frecuencias de vibración cercanos a los datos experimentales [37-38], sin embargo, ésta aproximación no describe correctamente la termoquímica de los sistemas, como la energía de adsorción y la energía de cohesión [39].

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (26)$$

En la expresión anterior, el funcional de intercambio y correlación se expresa como la suma del término de intercambio y del término de correlación. Para expresar el término de intercambio han surgido varias propuestas, como la establecida por Dirac que tiene la forma descrita en la ecuación (26), pero no se conoce la expresión analítica del término de correlación, por lo que se utilizan expresiones analíticas aproximadas ajustadas [40-41] a valores obtenidos con cálculos de Monte Carlo.

$$\mathcal{E}_{xc} \left[\rho \left(\vec{r} \right) \right] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho \left(\vec{r} \right)^{1/3} \quad (27)$$

Otra aproximación consiste en incluir los gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de intercambio y correlación obteniéndose de esta forma el valor de la densidad en cada punto y su variación alrededor de éste. Con esta aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [34], se obtienen buenos resultados de geometrías de equilibrio, frecuencias y densidades electrónicas, aunque las energías de adsorción obtenidas con esta aproximación están sobreestimadas [42-43]. La expresión de los términos de intercambio y correlación, dentro de esta aproximación, se muestra en la ecuación (28) donde cada funcional propuesto tiene una forma específica con algunos parámetros ajustados con el fin de describir adecuadamente las propiedades del funcional universal de intercambio y correlación.

$$E_{xc} \left[\rho \left(\vec{r} \right) \right] = \int f \left[\rho \left(\vec{r} \right) \nabla \rho \left(\vec{r} \right) \right] d \vec{r} \quad (28)$$

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la denotación BLYP define un cálculo con funcionales de la densidad, realizado con el funcional de inter-

cambio de Becke [44] y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr [45].

Por último, también se han propuesto funcionales híbridos que combinan términos locales y no locales, como el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP, que se muestra en la ecuación (29). Este funcional combina el intercambio de Hartree-Fock, el funcional de intercambio propuesto por Becke [44], el funcional de correlación propuesto por Vosko, Wilk y Nusair [40] y el funcional de correlación propuesto por Lee, Yang y Parr [45] que incluyen términos locales y no locales. Becke determinó las constantes A, B y C ajustándolas a propiedades termoquímicas de un conjunto de moléculas. El funcional B3LYP proporciona una buena representación de las propiedades termoquímicas de compuestos de origen orgánico con átomos de C, O, S, N, H, así como de elementos de metales de transición, a pesar de que estos últimos no se consideraron en el ajuste [46-49].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A - B)E_{xc}^{LDA} + A E_x^{HF} + B E_x^{B88} + C E_c^{LYP} + (1 - C)E_c^{VWN} \quad (29)$$

En este trabajo para el estudio de las energías de la reacción del mecanismo de desulfuración de las moléculas orgánicas azufradas, hemos utilizado el funcional BLYP, implementado en el código DMol³ [50].

2.12. Funciones de base

Una función de base, es la descripción matemática de los orbitales moleculares de un sistema que se combinan para aproximarse a la función de onda electrónica y que se utiliza para realizar cálculos de estructura electrónica [51]. El tamaño de la base es importante para obtener una descripción más precisa de los orbitales. Las bases moleculares se forman a través de una combinación lineal de funciones atómicas gaussianas para formar orbitales. Los programas de cálculo *ab initio* de estructura electró-

nica, como Gaussian 98 [52], GAMESS [53], etc, proporcionan un conjunto de bases predefinidas, que se clasifican de acuerdo al número y tipo de funciones que contiene. Las bases asignan un conjunto de funciones matemáticas a cada átomo dentro de una molécula para aproximar a sus orbitales.

2.13. Funciones de base con polarización

Las bases polarizadas añaden funciones d a los átomos de carbono, funciones f a los metales de transición, y funciones p a los átomos de hidrógeno. Esto se indica con la notación de la base 6-31G(d) o bien 6-31G*, lo cual significa que se han agregado funciones d a los átomos pesados.

Las funciones de base están centradas en los núcleos de los átomos, lo cual restringe su flexibilidad para describir distribuciones electrónicas entre ellos; la inclusión de polarización contribuye a disminuir este problema y permite una descripción más adecuada del enlace en muchos sistemas de interés [51].

2.14. Funciones de base numéricas

En las funciones de base numéricas, la densidad electrónica está expandida sobre bases numéricas tipo doble-zeta. Este tipo de bases están implementadas en el programa DMol³ [50], con el cual se hicieron los cálculos de estructura electrónica, en este trabajo de tesis. Existen varios tipos de bases numéricas, entre ellas están: *i*) las bases mínimas (*mim*), que utilizan un orbital atómico por cada orbital ocupado en el átomo libre, *ii*) las bases numéricas dobles (*DN*) que usan aproximadamente 2 orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre, *iii*) las bases numéricas *DND*, las cuales son bases numéricas dobles más funciones d -*DNP*, donde no se

usan funciones p para el átomo de hidrógeno; y iv) las bases numéricas dobles con polarización (DNP), las cuales son funciones numéricas dobles con un momento angular mayor que el momento angular el orbital más alto ocupado del átomo libre, en este caso las funciones de polarización sobre el H es $2p$, sobre el C es $3d$ y sobre el Fe es $4p$.

Las bases numéricas dobles tipo DND son comparables con la bases Gaussianas 6-31G* y las bases numéricas dobles mas polarización son comparables a las funciones Gaussianas 6-31G**. Sin embargo, las bases numéricas dobles con polarización son más adecuadas que las funciones Gaussianas, para sistemas de tamaño semejante. En este contexto, los cálculos de estructura electrónica se llevan a cabo con mayor precisión, razón por la cual, para determinar el mecanismo de desulfuración de moléculas azufradas presentes en el proceso HDS, en este trabajo los cálculos se realizaron con bases numéricas dobles mas polarización.

2.15. Teorema de Koopmans

Los OM canónicos permiten la interpretación física de los multiplicadores de Lagrange. Si se considera la energía de un sistema con un electrón que ha sido removido del orbital numero k y se asume que los OM son idénticos para los dos sistemas ecuación (13), se tiene que:

$$E_N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_m \quad (30)$$

$$E_{N-1}^k = \sum_{i=1}^{N-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij}) + V_m$$

Restando los valores de las dos energías totales, se llega a la expresión:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{kj} - K_{kj}) \quad (31)$$

Las dos últimas sumas son idénticas y la diferencia de energía se convierte en:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \sum_{i=1}^N (J_{ki} - K_{ki}) = \varepsilon_k \quad (32)$$

En el contexto de la aproximación de "OM congelados", la energía de ionización es la energía orbital, lo cual es conocido como el teorema de Koopmans [32, 54]. De manera similar la afinidad electrónica de una molécula neutra es la energía del orbital del anión correspondiente.

2.16. Índices de reactividad

Existen diferentes índices de reactividad. Hückel propuso un modelo basado en la teoría de orbitales moleculares para el tratamiento de compuestos aromáticos. Los niveles de energía se calculan por medio de parámetros α y β que se definen con base al determinante secular [33]. Los compuestos monocíclicos C_nH_n se denominan anulenos. El benceno es el [6]anuleno, y es el compuesto más representativo con el que se mide la aromaticidad. Considerando los niveles de energía para un anuleno, la capa más baja contiene dos electrones en un nivel no degenerado. Cada uno de los orbitales de enlace son niveles doblemente degenerados, y contienen dos electrones. Para tener una configuración π -electrónica de capa llena estable, se observa que el número de electrones π debe satisfacer la siguiente ecuación (regla de Huckel) con:

$$n_{\pi} = 4m + 2$$

Antecedentes

Un polieno conjugado cíclico se dice que es aromático cuando muestra más estabilidad que una estructura hipotética en la cual los enlaces dobles no interactúan entre sí, y su reactividad nos indica que en este caso se puede llevar a cabo una reacción química de sustitución electrofílica [33]. Una característica que presentan estos compuestos frente a campos magnéticos es anisotropía diamagnética, es decir, la susceptibilidad magnética no es igual a lo largo de sus ejes magnéticos perpendiculares. Como resultado de la deslocalización electrónica en el ciclo con dobles enlaces conjugados aumenta su estabilidad, y además presenta igualdad en todas sus distancias de enlace (es decir, el sistema está en resonancia).

Tabla 2.16.1. Energía de estabilización por resonancia para algunos compuestos, a través de cálculos teóricos.

Compuesto	Energía de estabilización por resonancia (kcal mol ⁻¹)*	Δ *(ppm)
Furano	19.8	-9.1
Tiofeno	22.4	-10.0
Pirrol	25.5	-12.1
Anión ciclopentadienilo	28.8	-17.2
Benceno	26.7	-13.6

*Valores de la referencia [56]

La energía de estabilización o de resonancia experimental del benceno es de aproximadamente 36 kcal/mol [55]. Cabe señalar que la regla de Hückel únicamente es válida o se aplica muy bien para compuestos aromáticos de un solo ciclo, es decir para compuestos policíclicos aromáticos no funciona, y hay que usar otras medidas de aromaticidad, para conocer la reactividad de estos compuestos.

2.17. Índices de aromaticidad teóricos

Existen diferentes índices de aromaticidad desde el punto de vista de vista teórico, que nos permiten conocer la reactividad de compuestos policíclicos aromáticos, entre ellos se encuentran; el modelo de aromaticidad del oscilador armónico (HOMA, por sus siglas en inglés), el índice de *para*-deslocalización (PDI, por sus siglas en inglés), el modelo de desplazamientos químicos de núcleos independientes (NICS, por sus siglas en inglés), entre otros, tal y como se describen en [57-58].

En este trabajo, usamos como un criterio teórico de aromaticidad, a los NICS que nos permiten determinar propiedades magnéticas de los compuestos aromáticos. La habilidad para mantener un anillo con corrientes anisotrópicas es una característica que define a especies aromáticas. En NICS, se usan los campos magnéticos absolutos en el centro del anillo, colocados justo en el plano de los anillos o a un centímetro de desplazamiento. En nuestro estudio, usamos la primera opción para determinar la aromaticidad/antiaromaticidad, de nuestros compuestos. En NICS, el valor numérico obtenido se le antepone un signo negativo, si el resultado final es negativo, el compuesto es aromático y si es positivo el compuesto es antiaromático. La Figura 2.17.1 muestra una gráfica de NICS [58] contra energía de estabilización por resonancia para una selección de heterociclos de cinco miembros, provee una calibración.

Como se observa en la gráfica 2.17.1, la buena correlación entre la energía de estabilización y los NICS, nos permite establecer que los NICS pueden usarse como criterio efectivo de aromaticidad. Los NICS determinan la contribución aromática y antiaromática de los anillos aromáticos individuales en sistemas policíclicos [56]. Los valores obtenidos de NICS dependen de la base de cálculo usada [58]. Cada índice de reactividad, es

diferente y por lo tanto es muy difícil alcanzar una clasificación única de aromaticidad en compuestos policíclicos aromáticos, tal y como lo establecen los estudios reportados [9, 57-59].

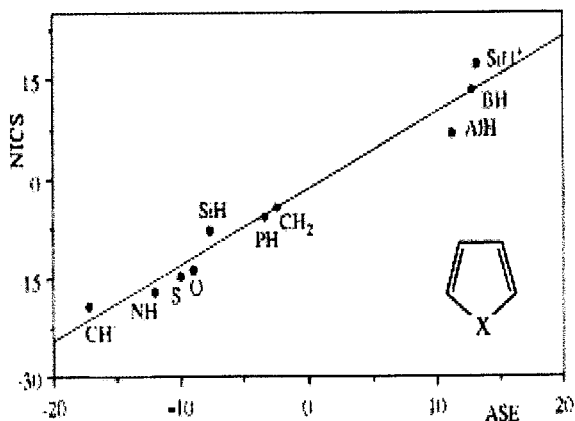


Figura 2.17.1. Gráfica de NICS (ppm) vs. la energía de estabilización (ASEs, kcal mol⁻¹) para serie de heterociclos de cinco miembros C₄H₄X.

3. Desarrollo experimental

3.1. Síntesis de SBA-15

La síntesis del SBA-15 se realizó con el procedimiento establecido por Zhao et al. [21]. Se pesan 4 g del copolímero Pluronic P123 EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ masa molecular promedio de 5800 g/mol (Aldrich) y se disuelven en 30 mL de agua desionizada con agitación magnética. Se adicionan 120 mL de HCl (2M) durante 30 min. El tensoactivo se disuelve totalmente. Se aumenta la temperatura a 35 °C y se agregan 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 99.99%). La temperatura y agitación se mantienen por 20 h. La agitación se suspende y la temperatura se aumenta a 80 °C y se mantienen durante 48 h. Al terminar la reacción, la mezcla alcanza la temperatura ambiente naturalmente, el sólido obtenido se filtra y lava varias veces con agua desionizada.

El sólido se calcina a 550 °C por 6 h con velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min, con rampa de 300 °C durante 30 min.

El rendimiento teórico de la reacción es 2.4618 g de SiO₂. Los rendimientos obtenidos fueron mayores de 90 %.

3.2. Injertado químico de ZrO₂

El injertado químico del ZrO₂ sobre el SBA-15 se hizo en 1-propanol anhidro (Baker) como disolvente. El SBA-15 calcinado se mantenía a T = 100 °C antes de injertarlo para evitar adsorción de agua por SiO₂ lo máximo posible. El injertado se hizo pesando 0.5 g de SBA-15 y suspendiéndolo en 200 mL de 1-propanol anhidro, con agitación constante se adicionaban 1.8 mL de *n*-propóxido de zirconio (IV) (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄) (Fluka, al 70% en 1-propanol), estequiometría para injertar 50 % de ZrO₂. Se ponía sistema en reflujo y se mantenía con agitación magnética constante por los tiempos estudiados. Los soportes modificados se prepararon con las siguientes consideraciones:

Tabla 3.2.1. Condiciones de injertado.

Soporte	% ZrO ₂ en la mezcla de reacción	Precursor para ser injertado	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Zr-SBA-15 (1)	50	SBA-15	25	8
Zr-SBA-15 (2)	50	SBA-15	97	8
Zr-SBA-15 (3)	50	SBA-15	97	20
Zr-SBA-15 (4)	50	ZrSBA-15 (3)	97	20

Cuando se cumple el tiempo de reacción se suspende el calentamiento, se deja alcanzar la temperatura ambiente naturalmente y se filtra. El sólido obtenido se lava varias veces con 1-propanol anhidro, se seca a vacío.

El SBA-15 injertado se calcina a 550 ° C por 5 h con velocidad de 1.0 °C/min con rampa a 100 °C por 1 h. El sólido injertado se mantiene a 100 °C después de calcinarlo.

3.3. Preparación de γ -Al₂O₃

La preparación de γ -Al₂O₃ se hizo por calcinación de Boehmita B. La velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min hasta alcanzar temperatura de 700 °C y manteniéndola por 4 h.

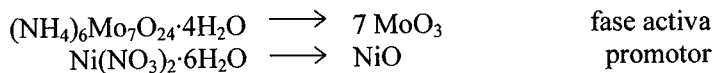
3.4. Preparación de catalizadores NiMo

Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente de la fase activa (Mo) y del promotor (Ni), por separado y en esa secuencia. El precursor de MoO₃ fue heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Merck 99 %), el precursor de NiO fue nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich).

Dependiendo de la carga de la fase activa, promotor y de la cantidad de sólido a impregnar se calcula la masa de los precursores de Mo y de Ni, para obtener el porcentaje planeado de óxidos impregnados. La estequio-

Desarrollo experimental

metría se establece con las siguientes relaciones para fase activa y promotor.



Los catalizadores preparados son:

Tabla 3.4.1. Preparación de catalizadores.

Catalizador	Soporte	%ZrO ₂ en soporte	%MoO ₃	%NiO
12NiMo/SBA-15	SBA-15	0	12	3
12NiMo/ZrSBA-15 (1)	ZrSBA-15 (1)	27	12	3
12NiMo/ZrSBA-15 (2)	ZrSBA-15 (2)	47	12	3
18NiMo/ZrSBA-15 (2)	ZrSBA-15 (2)	47	18	4.5
12NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	0	12	3

En total fueron preparados 5 catalizadores: cuatro catalizadores se prepararon con 12 % de MoO₃ y 3 % de NiO, sólo en uno se aumentó la proporción de carga metálica para tener 18 % de MoO₃ y 4.5 % de NiO. El cálculo para cada proporción se hizo con base en la estequiometría establecida en porcentaje en peso.

Primero se impregnó el precursor del Mo. El catalizador se secó a 100 °C por 6h y se calcinó a 500 °C por 4 h utilizando la velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Posteriormente al catalizador se le impregnó el precursor de Ni y se secó y calcinó igual como después de impregnar el Mo.

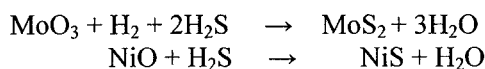
3.5. Activación de catalizador

Los catalizadores preparados se activaron con H₂S/H₂ en reactor tubular de vidrio. Para todos los catalizadores se pesaron 0.15 g del catalizador previamente secado a 100 °C. La activación se hizo con la mezcla de H₂S/H₂ (15 % volumen de H₂S), manteniendo flujo continuo de 20 mL/s a

Desarrollo experimental

T = 400 °C durante 6 h. Al finalizar se obtuvo un sólido de color negro, debido a la formación de MoS₂ y NiS. El sólido se dejó en el reactor con atmósfera de N₂ hasta el día siguiente cuando se hizo la evaluación de la actividad catalítica para evitar su oxidación con el aire.

La activación del catalizador se describe con las siguientes ecuaciones:



3.6. Evaluación de actividad catalítica

Para evaluar la actividad de los catalizadores en HDS simultánea de DBT (Aldrich) y 4,6-DMDBT (Aldrich) se preparó una disolución de 1300 ppm de S de DBT y 500 ppm de S de 4,6-DMDBT en *n*-hexadecano.

El contenido íntegro del catalizador sulfurado se transfirió a 40 mL de la disolución de DBT y 4,6-DMDBT en un reactor Batch, se purgó con Argón lo mejor posible para evitar la oxidación del catalizador. Se cerró el reactor y se purgaba una vez con 50 atm de H₂, luego se llenó con 70 atm de H₂. Terminada la reacción el catalizador usado se filtró, lavaó varias veces con *n*-heptano y se guardó manteniéndolo suspendido en *n*-heptano.

La temperatura se llevó a 300 °C con agitación constante durante 8 h. El análisis de la actividad catalítica y distribución de productos, de reacción se hizo por cromatografía de gases tomando muestras de la mezcla reaccionante cada hora.

El cromatógrafo de gases utilizado es un Aligent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, detector FID. Las condiciones de operación fueron:

Desarrollo experimental

- Temperatura inicial del horno: 90 °C (20 min).
- Velocidad de calentamiento: 20 °C/min.
- Temperatura final del horno: 200 °C (20 min).
- Temperatura del inyector: 180 °C.
- Temperatura del detector: 225 °C.
- Flujo de aire: 400 mL/min.
- Flujo de N₂: 14 mL/min.
- Flujo de H₂: 40 mL/min.
- Flujo de He: 1 mL/min.
- Presión de columna: 150 kPa.

Pruebas de caracterización

3.7. Fisisorción de Nitrógeno

A los sólidos sintetizados se les midió área superficial por fisisorción de nitrógeno utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las propiedades texturales que se determinaron son: área superficial BET, distribución de diámetro de poro de adsorción y de desorción. Las muestras se desgasificaban previamente a la obtención de isoterma de adsorción de N₂ durante 3 h a 270 °C y vacío de 500 μmHg. La medición se hizo para los soportes y catalizadores utilizados en el presente trabajo. Los catalizadores se caracterizaron en su estado oxidado [60].

El método de BET extiende la isoterma de Langmuir [61] para adsorción en múltiples capas, el resultado es:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c + 1)p}{c v_m p_0} \quad (3.7.1)$$

donde p_0 es la presión de vapor o de saturación y c es una constante para cada temperatura y cada equilibrio sólido-vapor.

De acuerdo con la ecuación (3.7.1) una gráfica $p/v(p_0-p)$ en función de p/p_0 da una línea recta. La ordenada al origen (I), junto con la pendiente

Desarrollo experimental

de la línea recta (m), proporciona dos ecuaciones con las que se puede obtener el valor del volumen de la monocapa (v_m).

$$I = \frac{1}{v_m c}$$

$$m = \frac{c - 1}{v_m c}$$

Resolviéndose para el volumen de gas correspondiente a la monocapa:

$$v_m = \frac{1}{I + m}$$

A partir de los datos disponibles se puede calcular el valor del área superficial de un sólido con la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma N_a v_m}{V}$$

donde:

S_{BET} = área específica de BET.

σ = área transversal de una molécula de N_2 ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$).

N_a = número de Avogadro.

v_m = volumen de monocapa de N_2 (mL/g).

V = volumen molar del gas adsorbido en condiciones STP (22414 mL/mol).

La distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción se realizó con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La gráfica de $dV/d\log D_p$ en función de diámetro de poro, D_p , proporciona la distribución de diámetro de poro.

El equipo utilizado fue ASAP 2000 de Micromeritics.

3.8. SEM-EDX

Los soportes SBA-15 modificados mediante el injertado químico de ZrO_2 fueron caracterizados por SEM-EDX. Por esta técnica se determinó la proporción en peso de SiO_2 y ZrO_2 en los soportes calcinados.

Los catalizadores de NiMo sintetizados no se mandaron a este análisis debido a que los resultados obtenidos en otros trabajos muestran que la cantidad impregnada de Mo y Ni presenta sólo ligeras variaciones con las cantidades calculadas [62].

El microscopio de barrido utilizado fue modelo JEOL 5900 LV con análisis químico realizado con el equipo OXFORD ISIS.

3.9. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia de reflectancia difusa. El dato obtenido por esta técnica es la energía de borde de MoO_3 en los sólidos preparados, misma que está relacionada con la dispersión de MoO_3 en el sólido.

Es importante mandar a la prueba los catalizadores de Mo y NiMo, para saber si el NiO tiene algún efecto en la dispersión de la fase activa en el sólido. La absorción de NiO se presenta a una longitud de onda mayor que 400 nm, lo que permite diferenciar bien las señales correspondientes a las especies Ni^{2+} de Mo^{6+} . La energía de borde de absorción (E_g), que se puede determinar a partir de los espectros de DRS de catalizadores de Mo, está relacionada con la dispersión de MoO_3 , de tal manera que a mayor energía MoO_3 está más disperso que a menor energía, donde se comienza a aglomerar mucho [63].

La figura 3.9.1 ilustra la relación entre energía de borde y dispersión de MoO_3 .

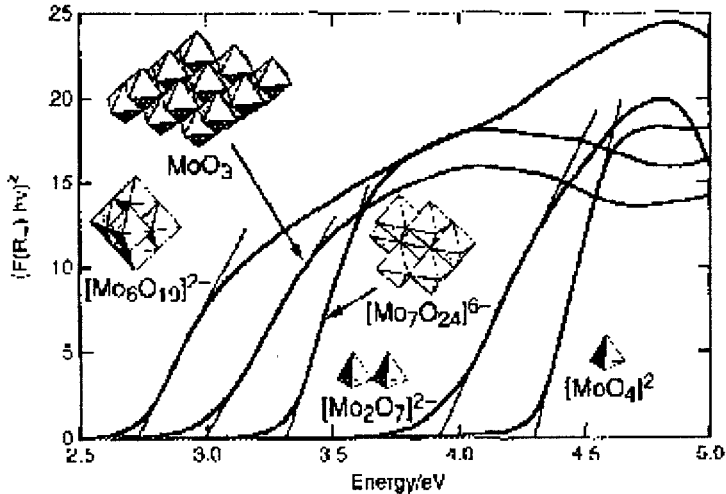


Fig. 3.9.1. Relación de la energía de borde con la dispersión de MoO_3 .

Los espectros de DRS se obtuvieron en un espectrómetro Cary 5E UV-Vis-NIR Spectrophotometer marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia.

3.10. Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)

La técnica de DRX de polvos se usó para distinguir las fases cristalinas presentes en los sólidos desarrollados. El SBA-15 es amorfo, por lo que permite distinguir formación de fases cristalinas en la superficie del soporte debidas a la incorporación de óxidos metálicos (ZrO_2 , MoO_3 , NiO). Los aglomerados que se forman en la superficie del SBA-15 sin dispersarse bien se identifican por el patrón de difracción.

Todos los soportes y catalizadores preparados en el presente trabajo fueron caracterizados por la técnica de DRX de polvos.

El equipo utilizado fue un SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° (2θ) con velocidad de 1° (2θ)/min.

3.11. Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)

La identificación de mesofases es posible por los patrones característicos de los planos en ángulos bajos. La técnica confirma que el precursor SBA-15 de sílice pura es un material con ordenamiento hexagonal de mesoporos y que el arreglo del SBA-15 se conserva después del injertado con ZrO_2 y de la impregnación de la fase activa y del promotor.

El arreglo del SBA-15 está bien establecido como hexagonal. Los planos que se identifican en DRX de ángulos bajos son el (100), (110) y (200). Siendo el primero el que se puede distinguir fácilmente en los sólidos modificados.

Por esta técnica se caracterizaron los soportes y catalizadores preparados con base en SBA-15 (con y sin ZrO_2).

El equipo utilizado fue un BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA.

3.12. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión proporciona información dada por los electrones transmitidos, ya sean dispersados elástica o inelásticamente o no, para formar una imagen. El término alta resolución en microscopía se utiliza para designar trabajos basados en el uso de efectos de contraste de fase. Cuando la muestra analizada presenta especies cristalinas, mediante esta técnica se pueden observar estructuras de red [64].

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por HRTEM para determinar el tamaño de los sulfuros y el número de capas. El átomo de molibdeno es el responsable de imágenes en las micrografías. La muestra se activaba antes de enviarse a la prueba y se mantenía en *n*-heptano para evitar su oxidación. Las observaciones se hacían de la micrografía y se medían

longitud y número de capas; se buscaban el mayor número posible de sulfuros en cada micrografía.

Las muestras analizadas por esta técnica sólo fueron los catalizadores sulfurados.

El microscopio utilizado fue TEM 2010 JEOL a 200kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

3.13. Metodología computacional

Con base al esquema de reacción propuesto en la sección 2.3, establecimos una posible ruta de reacción que siguen los compuestos orgánicos azufrados en el proceso de HDS. Cabe señalar, que esta ruta de reacción se siguió a través de energías de formación de las moléculas orgánicas azufradas por separado; en ningún caso se determinaron estados de transición. Todas las moléculas que participan en este esquema de reacción se optimizaron completamente. Los cálculos de estructura electrónica, se realizaron optimizando la geometría completa de las moléculas y se determinaron en cada caso las frecuencias de vibración correspondientes, para estar seguros de obtener geometrías de equilibrio en un mínimo total de la superficie de energía potencial.

Los cálculos fueron realizados con el programa DMol³ [50]. Este programa se basa en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando el funcional de intercambio y correlación BLYP, dentro del esquema de gradiente generalizado (GGA) y bases numéricas dobles con polarización (DNP). Como lo establecimos anteriormente, todas las energías se corrigieron por la energía de punto cero.

Para efectos de comparación, todas las moléculas del esquema reacción propuesto en la sección 2.3, también fueron optimizadas con el funcional B3LYP bajo el esquema de gradiente generalizado (GGA), y el con-

Desarrollo experimental

junto de bases gaussianas 6-31G**, con el programa Gaussian98 [52]. El estudio de índices de aromaticidad con NICS, también se llevó a cabo con el programa Gaussian 98, tal y como lo establece Schleyer [58]. Los valores obtenidos de NICS para las moléculas de este estudio, son comparables a las reportadas en la literatura, tales como el tiofeno, benceno, etc.

Los resultados obtenidos para las geometrías y las energías de reacción son muy parecidos, razón por la cual, en este trabajo solo reportamos las obtenidas con el programa DMol³.

4. Resultados y discusión

4.1. Energía de reacción teórica del esquema de HDS

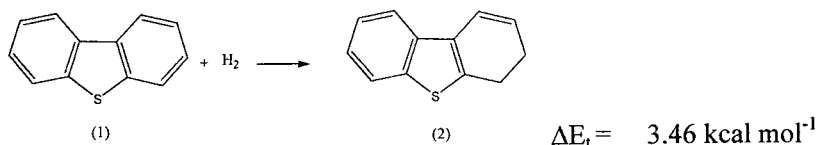
Existen muchos trabajos acerca de HDS profunda, no obstante, en la mayoría se presentan desde la reacción con catalizador y las interacciones de los dibenzotiofenos con la superficie de MoS₂. Se vio en la necesidad de establecer el esquema de HDS de las moléculas orgánicas, la cinética por muy efectiva que sea nunca altera lo estipulado por la energía. La energía total de la reacción se toma como ΔE_t , los resultados son coherentes en el análisis. La misma tendencia se comprobó utilizando el funcional B3LYP/6-31G**.

Al igual que para las funciones de estado, se cumple la ley de Hess para cualquiera reacción.

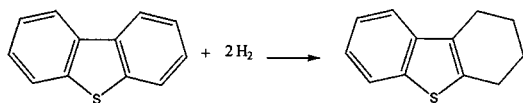
Las energías de reacción se calcularon teniendo en mente el esquema de desulfuración posible, las reacciones se estudian con base en la distribución de productos principalmente y se abre la posibilidad de incluir compuestos contemplados en esquemas propuestos de acuerdo a los resultados de otros trabajos y propiedades de las moléculas. Con este fin se hizo la reacción de obtención del dihidrodibenzotiofeno, por que en muchos esquemas de desulfuración figura con mucha insistencia, es obvio que por la aromaticidad del compuesto la hidrogenación de un solo enlace debe existir como estado de transición e inmediatamente ocurre la hidrogenación del segundo enlace para dar el tetrahidrodibenzotiofeno. El mismo tratamiento de una hidrogenación se hizo para 4,6-DMDBT.

DBT

a) Hidrogenación (HID)



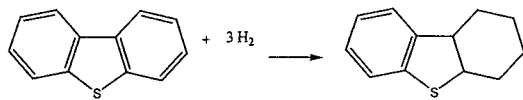
Resultados y discusión



(1)

(3)

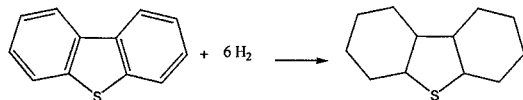
$$\Delta E_t = -29.53 \text{ kcal mol}^{-1}$$



(1)

(4)

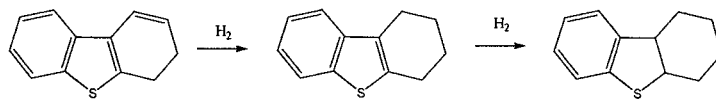
$$\Delta E_t = -38.33 \text{ kcal mol}^{-1}$$



(1)

(5)

$$\Delta E_t = -83.23 \text{ kcal mol}^{-1}$$



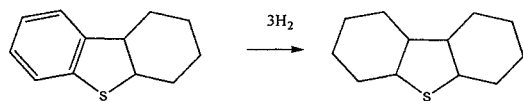
(2)

(3)

(4)

$$\Delta E_t = -33.00 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_t = -8.79 \text{ kcal mol}^{-1}$$

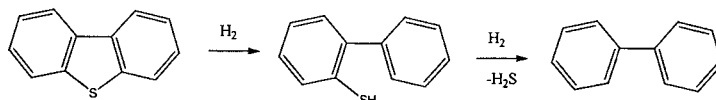


(4)

(5)

$$\Delta E_t = -44.90 \text{ kcal mol}^{-1}$$

b) Desulfuración (DS)



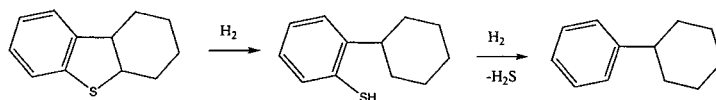
(1)

(6)

(7)

$$\Delta E_t = -5.02 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_t = -17.41 \text{ kcal mol}^{-1}$$



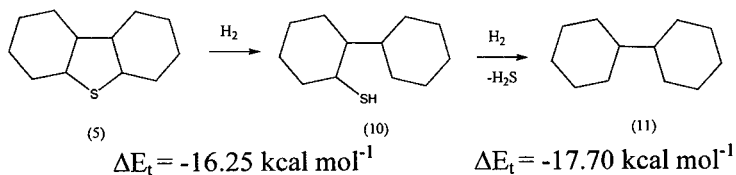
(4)

(8)

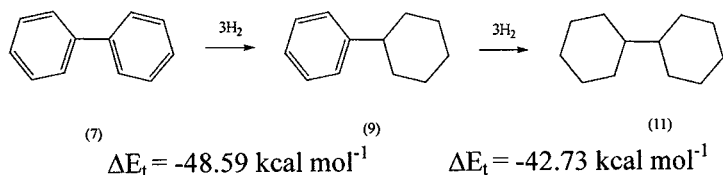
(9)

$$\Delta E_t = -15.00 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_t = -14.28 \text{ kcal mol}^{-1}$$



c) Hidrogenación de compuestos desulfurados



Con base a la energía de reacción teórica, la reacción para obtener dihidrodibenzotiofeno, es endotérmica. La tendencia observada en energía de reacción teórica acerca de la preferencia de rutas HID o DSD, demuestra que las reacciones de hidrogenación están favorecidas frente a las de desulfuración.

Romper el primer enlace C-S en DBT (1) es la ruta menos favorecida, dada la deslocalización electrónica de tres anillos aromáticos condensados. La ruptura del siguiente enlace para la desulfuración directa favorece la reacción global para obtener bifenilo (BF). La ruptura del enlace C-S en tetrahidrodibenzotiofeno (4) es más favorecida que la anterior, y el enlace que se rompe es alifático. Es interesante ver que, contrario a la secuencia en (1), la siguiente energía de ruptura del enlace C-S es menor debido a que en (1) se tiene como sustituyente en posición *orto* a un benceno que deslocaliza densidad electrónica del ciclo y disminuye la energía del enlace C-S. En (4) no hay este efecto electrónico y se manifiesta a través de menor energía de ruptura del enlace C-S para dar ciclohexilbenceno (CHB) (9). Por último, para el caso del DBT totalmente hidrogenado se tiene la mayor energía de ruptura del enlace C-S, no tienen ningún anillo aromático y los enlaces rotos en las dos reacciones son enlaces alifáticos C-S.

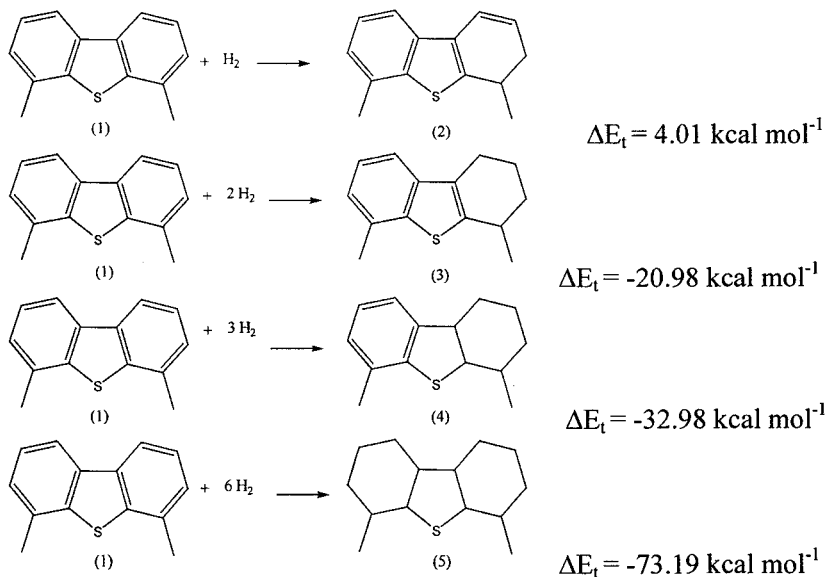
Resultados y discusión

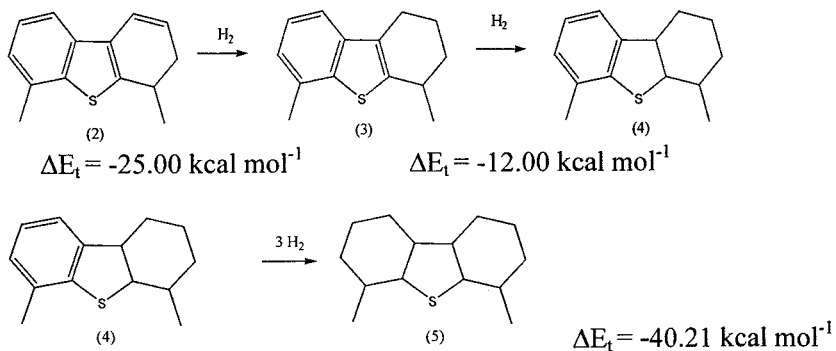
Conforme más hidrogenados estén los derivados del DBT, la energía implicada para romper enlace C-S se hace mayor; por lo tanto, la reacción es más exotérmica. Los resultados de los compuestos orgánicos aislados presentan una tendencia parecida a las energías de adsorción teóricas obtenidas por [15], la energía de adsorción es mayor para adsorción plana (hidrogenación) que adsorción perpendicular (desulfuración). La dirección establecida por el catalizador tiene la misma tendencia que la observada de acuerdo a las energías de reacción.

Por estequiometría, la hidrogenación de los compuestos desulfurados es de mayor energía comparativamente, que para hidrogenar DBT (1) y dar hexahidrodibenzotiofeno o para hidrogenar totalmente (1) y dar (5), los productos correspondientes son, respectivamente, ciclohexilbenceno (CHB) (9) y dicitclohexilo (DCH) (11)

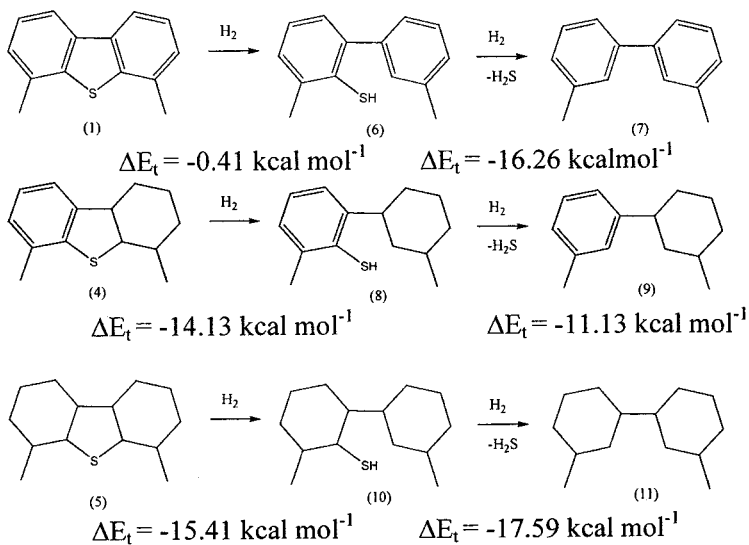
4,6-DMDBT

a) Hidrogenación (HID)

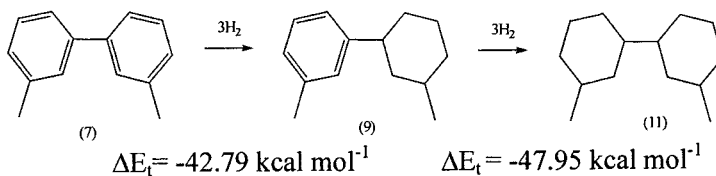




b) Desulfuración (DS)



c) Hidrogenación de compuestos desulfurados



Resultados y discusión

Como se observa en la energía de reacción del esquema de desulfuración del 4,6-DMDBT (1) conversa la misma tendencia que el DBT en las posibles reacciones, con sólo una ligera diferencia entre la energía de cada reacción. La formación de dihidrodibenzotiofeno correspondiente también es endotérmica. La ruptura del enlace C-S para dar el dimetilbifenilo (DMBF) (7) es poco exotérmica y la ruptura del enlace C-S siguiente impulsa la reacción de desulfuración directa. Los productos de hidrogenación son los más favorecidos, la reacción de desulfuración de derivados más hidrogenados tiene mayor diferencia de energía que los menos hidrogenados, la hidrogenación de los compuestos desulfurados también, comparada por estequiometría es menor que para dar el hexahidro- 4,6- DMDBT o el 4,6- DMDBT totalmente hidrogenado.

La Tabla 4.4.1 expone, comparativamente, las reacciones de cada dibenzotiofeno. Tal como se observa en esta tabla la única reacción donde es ligeramente mayor la energía de 4,6-DMDBT es para la segunda ruptura del enlace C-S del 4,6-DMDBT sin hidrogenar, esto debido al efecto inductivo del grupo metilo en el anillo aromático. Comparando la hidrogenación de los productos desulfurados se invierten, es más espontáneo hidrogenar BF (7) en el esquema que CHB (9) de DBT y más espontáneo hidrogenar MCHT (9) que DMBF (7) en el esquema de 4,6-DMDBT, cada hidrocarburo corresponde a la ruta de hidrogenación, sin embargo, no se cumple la misma tendencia.

Los datos obtenidos teóricamente sobre la energía de reacción para los dos compuestos ponen de manifiesto la necesidad de diseñar un catalizador con muchos sitios activos para efectuar hidrogenación. El DBT tiene efecto adicional por la interacción con el catalizador que no posee el 4,6-DMDBT para dirigir la reacción hacia desulfuración directa por transferencia de carga con la superficie de MoS₂ (Figura 2.4.4), aunque las energías

Resultados y discusión

de adsorción y de reacción sean más favorables para hidrogenación, el catalizador dirige la reacción hacia la obtención de BF. Los dos compuestos en la mezcla entran en competencia por adsorberse en los sitios, dejando como única vía al 4,6-DMDBT la hidrogenación. En presencia de compuestos que puedan hidrogenarse, la desulfuración por hidrogenación debe disminuir.

Tabla 4.1.1. Energía de reacción en esquema de desulfuración de DBT y 4,6-DMDBT. Nivel de teoría BLYP/DNP.

Reacción	Energía de reacción (kcal mol ⁻¹)	
	DBT	4,6-DMDBT
(1) + H ₂ → (2)	3.46	4.01
(1) + 2H ₂ → (3)	-29.54	-20.98
(1) + 3H ₂ → (4)	-38.33	-32.98
(1) + 6H ₂ → (5)	-83.22	-73.19
(2) + H ₂ → (3)	-33.00	-25.00
(3) + H ₂ → (4)	-8.79	-12.00
(4) + 3H ₂ → (5)	-44.90	-40.21
(1) + H ₂ → (6)	-5.02	-0.41
(6) + H ₂ → (7) + H ₂ S	-17.41	-18.17
(4) + H ₂ → (8)	-15.00	-11.28
(8) + H ₂ → (9) + H ₂ S	-17.70	-14.08
(5) + H ₂ → (10)	-16.25	-15.41
(10) + H ₂ → (11) + H ₂ S	-17.70	-17.59
(7) + 3H ₂ → (9)	-48.59	-40.89
(9) + 3H ₂ → (11)	-42.73	-47.95

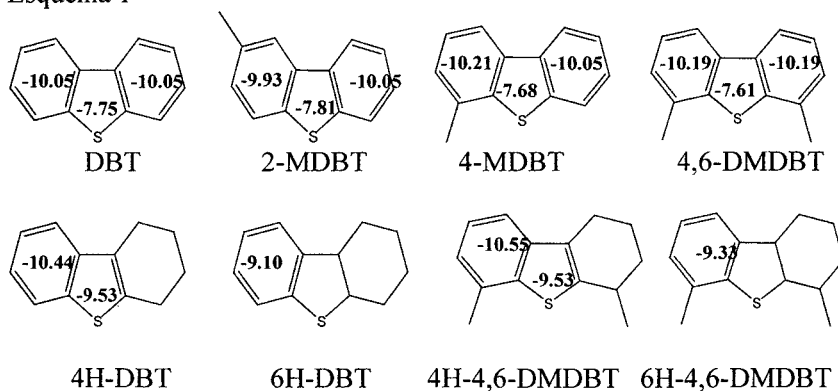
4.2. Índices de reactividad por NICS

Para los compuestos del esquema anterior de desulfuración que tienen ciclos potencialmente aromáticos se calculó su índice de reactividad por NICS. Para efecto de comparación, también se calcularon los NICS para los fluorenos correspondientes al DBT y al 4,6-DMDBT, la única diferencia entre estos compuestos es cambio de azufre por carbono, de tres anillos aromáticos condensados a dos independientes.

Tabla 4.2.1. Índices de reactividad por NICS calculados en ppm de compuestos de un anillo aromático y dos simétricos. Nivel de teoría B3LYP/6-31G**.

Compuesto	NICS (ppm)
Tiofeno	-13.62
Benceno	-9.83
Tolueno	-9.81
Ciclohexilbenceno (CHB) (9)	-9.84
Metilciclohexiltolueno (MCHT) (9)	-9.74
Bifenilo (BF) (7)	-9.16
Dimetilbifenilo (DMBF) (7)	-9.13
Fluoreno	-8.99
Dimetilfluoreno	-9.01

Esquema 1



El mayor valor de NICS para tiofeno no quiere decir que tenga mayor energía de estabilización por resonancia (EER) que el benceno, en ciclos de cinco miembros de acuerdo a la figura 2.17.1 se establece tendencia lineal entre ellos. El valor de NICS se puede referir al de benceno y tiofeno de los valores de la tabla 2.16.1.

En el esquema 1 se presentan los valores de NICS para distribución de productos de DBT y 4,6-DMDBT, el tetrahidro- se identifica como 4H- y el hexahidro 6H-. Se calcularon dos dibenzotiofenos adicionales para los

Resultados y discusión

cuales se han reportado datos cinéticos: 2-metildibenzotiofeno (2-MDBT) y 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT).

Dada la relación directa entre el valor de NICS y la energía de estabilización por resonancia, los valores obtenidos para cada caso pueden compararse entre sí. Mayores energías de estabilización por resonancia se verán manifestadas en menor reactividad ante la hidrogenación, los compuestos menos aromáticos serán los que se hidrogenen más rápido. Con base en las energías de reacción obtenidas y a los datos de adsorción se muestra una tendencia a hidrogenar preferentemente a los compuestos. Cualitativamente se puede intuir que los metilos como sustituyentes deben tener efecto inductivo hacia la deslocalización electrónica. El metilo en la posición 4 tiene mayor estabilización del anillo sustituido que en posición 2, ambos compuestos no son simétricos, lo que permite observar la influencia de sustituir un anillo. El 2-MDBT que sería el compuesto no simétrico de 2,8-DMDBT presenta un valor menor NICS que los dibenzotiofenos alquilsustituídos comparados, incluido el DBT; el 4-MDBT es el que tiene mayor valor de NICS en el anillo sustituido que corresponde al 4,6-DMDBT. El valor de la constante cinética global para 2,8-DMDBT es 10 veces mayor que para 4-MDBT y 4,6-DMDBT (Tabla 2.3.3). La hidrogenación de los anillos en 2,8-DMDBT debe ser menos estabilizada que para 4,6-DMDBT.

Dos compuestos adicionales son importantes en el análisis de índices de aromaticidad NICS: fluoreno y dimetilfluoreno, los valores de NICS son cercanos a los de BF y DMBF. La comparación establece la diferencia en tener tres anillos aromáticos condensados a tener dos aislados. El heterociclo aromático de tiofeno, tiene influencia directa en los anillos vecinos. En la superficie del catalizador la adsorción será diferente entre DBT y fluoreno, la adsorción plana debe ser de mayor magnitud para DBT por ser un sistema más deslocalizado. No tiene estructura química parecida, sustituir

azufre por carbono conserva estructura molecular similar, pero no electrónica. Esta misma diferencia electrónica admite sólo hidrogenación por un lado de la molécula y no al azar.

4.3. Propiedades electrónicas

En las tablas 4.3.1 y 4.3.2 se muestran los valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO, así como la diferencia entre ellos, para todas las moléculas derivadas del DBT y del 4,6-DMDBT la diferencia HOMO-LUMO permanece entre 3.2 y 5.0 eV, aunque existan cambios importantes en la estructura electrónica de los compuestos, con excepción en ambos compuestos del 2H-DBT Y 2H-4,6-DMDBT que disminuye y del DCH y DMDCH que aumentan.

Las diferencias HOMO-LUMO las afectan la energía del LUMO, debido a que estas energías se ven afectadas por la presencia o ausencia de enlaces dobles en la molécula. Los valores del HOMO no cambian significativamente entre los compuestos, se conserva muy similar a lo largo de los compuestos.

Los valores del HOMO nos indican que los compuestos pueden actuar como donadores de electrones (bases), la superficie del catalizador metálico se comportaría como un aceptor de electrones (ácido).

La menor diferencia de energía del HOMO-LUMO la tiene el 2H-DBT y el 2H-4,6-DMDBT debido a que son los productos más reactivos en el esquema contemplado de la HDS profunda. Su existencia queda como de un intermediario de la reacción, por lo tanto, no observable experimentalmente.

La mayor diferencia de energía del HOMO-LUMO la presenta el DCH y el DMDCH debido a que son los productos de reacción más estables una vez realizada la HDS profunda de manera total.

Tabla 4.3.1. Energías de HOMO, LUMO del DBT. Nivel de teoría BLYP/DNP.

Compuesto	Energía (eV)		
	HOMO	LUMO	$\Delta(H-L)$
DBT	-5.146	-1.801	3.345
2H-DBT	-4.618	-1.687	2.931
4H-DBT	-4.908	-1.298	3.610
6H-DBT	-4.702	-0.919	3.783
TH-DBT	-4.608	-0.089	4.519
S-DBT	-5.053	-1.504	3.549
S-6H-DBT	-5.431	-1.299	4.132
S-TH-DBT	-5.123	-0.198	4.925
BF	-5.391	-1.519	3.872
CHB	-5.626	-0.778	4.848
DCH	-6.501	1.114	7.615

Tabla 4.3.2. Energías de HOMO, LUMO del 4,6-DMDBT. Nivel de teoría BLYP/DNP.

Compuesto	Energía (eV)		
	HOMO	LUMO	$\Delta(H-L)$
4,6-DMDBT	-5.030	-1.637	3.393
2H-4,6DMDBT	-4.618	-1.648	2.970
4H-4,6DMDBT	-4.840	-1.240	3.600
6H-4,6DMDBT	-4.582	-0.821	3.761
TH-4,6DMDBT	-4.623	-0.008	4.615
S-4,6-DMDBT	-4.959	-1.317	3.642
S-6H-4,6DMDBT	-5.132	-1.090	4.042
S-TH-4,6DMDBT	-5.137	-0.159	4.978
DMBF	-5.276	-1.350	3.926
MCHT	-5.458	-0.698	4.760
DMDCH	-6.499	1.095	7.594

4.4. Injertado químico de SBA-15 con ZrO₂

Al material mesoporoso SBA-15 (SiO₂) se le hicieron injertados químicos teniendo en cuenta las propiedades del SiO₂. Las condiciones de preparación de cada soporte modificado se enlistan a continuación.

Tabla 4.4.1. Condición de injertado químico de ZrO₂ en SBA-15.

Soporte	Material injertado	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Zr-SBA-15 (1)	SBA-15	25	8
Zr-SBA-15 (2)	SBA-15	97	8
Zr-SBA-15 (3)	SBA-15	97	20
Zr-SBA-15 (4)	ZrSBA-15 (3)	97	20

Fisiorción de Nitrógeno

Las isothermas de fisiorción de nitrógeno son del tipo IV que presentan una forma de histéresis H1, características del SBA-15. La aparición de la histéresis se debe a la condensación capilar de N₂ líquido en los mesoporos. Los injertados sucesivos de ZrO₂ sobre el material SBA-15 conservan la forma de la curva de histéresis (Figura 4.4.1).

La forma de poros del material mesoporoso se conserva, la incorporación de ZrO₂ en la superficie no modifica sustancialmente al sólido SBA-15, por la curva de histéresis. A medida que aumenta la cantidad de ZrO₂, disminuye la cantidad de N₂ adsorbido lo que concuerda con menor porcentaje del SBA-15. Se observa que al hacer varios injertados sucesivos de ZrO₂ sobre el SBA-15 las características texturales (área específica, volumen total de poros) continúan disminuyendo significativamente. Por lo anterior, si se busca tener un soporte y catalizador con área superficial grande, hacer más de dos injertados ya no es factible.

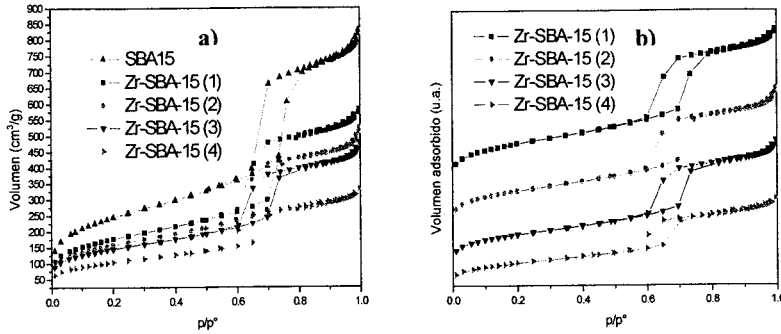


Figura 4.4.1. Isothermas de adsorción-desorción de SBA-15 injertado con ZrO_2 . a) En orden de volumen adsorbido, b) Escaladas para ver curvas sin traslaparse.

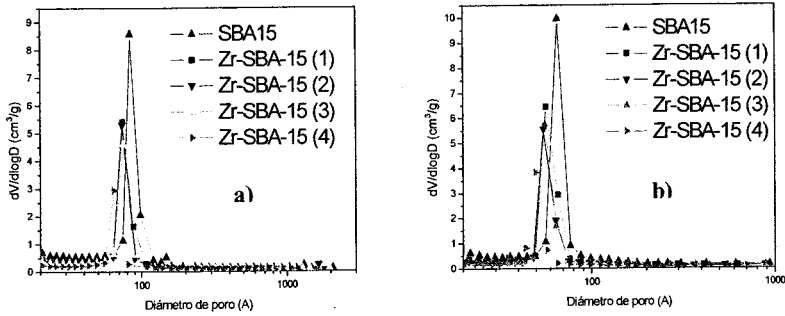


Figura 4.4.2. Distribución de diámetro de poro de a) adsorción y b) desorción.

Los resultados obtenidos por fisisorción de N_2 , se muestran en la Tabla 4.4.2 donde se puede observar la disminución de área superficial, debida a la incorporación de ZrO_2 en la superficie. Distribución de poro de adsorción y de desorción disminuyen conforme aumenta la incorporación de ZrO_2

Tabla 4.4.2. Propiedades texturales de soportes modificados.

Soporte	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro de poro de adsorción (Å)	Diámetro de poro de desorción (Å)
SBA-15	880	85	65
Zr-SBA-15 (1)	641	74	57
Zr-SBA-15 (2)	568	75	55
Zr-SBA-15 (3)	520	74	56
Zr-SBA-15 (4)	374	65	53

SEM-EDX

Las muestras de SBA-15 modificadas con ZrO₂ por injertado químico se caracterizaron por análisis de SEM-EDX. Esta técnica proporciona la información sobre la cantidad exacta de ZrO₂ que se logró incorporar en la superficie y concuerda con los datos obtenidos por fisisorción de nitrógeno.

Tabla 4.4.3. Composición química de los soportes preparados.

Soporte	% peso SiO ₂	% peso ZrO ₂
Zr-SBA-15 (1)	82.22	17.78
Zr-SBA-15 (2)	73.91	26.09
Zr-SBA-15 (3)	75.43	24.57
Zr-SBA-15 (4)	57.62	42.38

La disminución de área superficial BET después del injertado de ZrO₂ mostró que las especies de ZrO₂ de baja área superficial fueron depositadas en la superficie de SBA-15. El análisis por SEM-EDX comprueba esta suposición dando la proporción de los óxidos presentes en el sólido. Sí tiene relación la disminución de área con la cantidad de ZrO₂. Donde se logró incorporar más zirconia fue en la muestra haciendo el injertado de ZrO₂ dos veces sucesivas, llegando a la cantidad de 42.38 % en peso de ZrO₂.

Resultados y discusión

La variación en tiempo de injertado no tiene efecto sustancial, el soporte que se hizo a 20 h tiene prácticamente la misma carga de ZrO_2 que el preparado a 8 h.

DRX de ángulos bajos

Por esta técnica fueron caracterizados soportes SBA-15 con y sin ZrO_2 para confirmar conservación de arreglo hexagonal de SBA-15 y determinar el valor del espesor de pared.

Tabla 4.4.4. Parámetros estructurales de soportes determinados por DRX de ángulos bajos.

Sólido	2θ (grados)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	D_{des} (Å)	δ (Å)*
SBA-15	0.91	96.99	112.0	65	47
Zr-SBA-15 (1)	0.98	90.06	104.0	55	49
Zr-SBA-15 (3)	0.95	92.91	107.3	56	51
Zr-SBA-15 (4)	0.98	90.07	104.0	53	51

En la Figura 4.4.3 se muestra la conservación del arreglo hexagonal del SBA-15 después de injertar ZrO_2 . El espesor de pared de cada modificación varía poco entre los injertados, a menor temperatura, menor cantidad de ZrO_2 y menor espesor de pared. Entre un injertado y dos injertados el espesor de pared es el mismo lo que indica que la incorporación de ZrO_2 fue uniforme en la superficie. Aumentando la temperatura de injertado o realizando injertados sucesivos se logró incorporar mayor cantidad de ZrO_2 por injertado químico en la superficie del SBA-15 conservando el arreglo hexagonal mesoporoso del precursor.

* El espesor de pared se calculó con $\delta = a_0 - D_{des}$. a_0 es el parámetro de celda determinado a partir de la distancia entre los planos (100) $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$

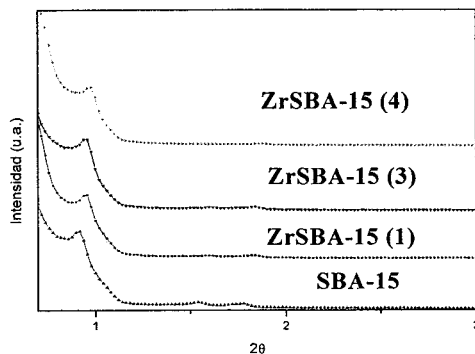


Figura 4.4.3. Difractogramas de ángulos bajos para SBA-15 modificado con ZrO_2 .

DRX de polvos

Tres muestras se caracterizaron por esta técnica para observar si el injertado de ZrO_2 resultó en la aglomeración de especies de Zirconio (IV).

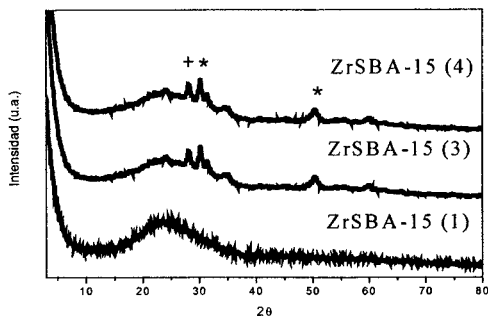


Figura 4.4.4. Difractograma de rayos X de polvos para SBA-15 modificado con diferentes cantidades de ZrO_2 .

El injertado al SBA-15 a temperatura ambiente resulta en la incorporación de especies de ZrO_2 dispersas en el interior del sólido sin quedar depósitos de fases cristalinas en la superficie. Las incorporaciones a temperatura elevada llevan a la formación de fases cristalinas de ZrO_2 en la super-

ficie identificadas como la tetragonal (*) (JCPDS 17-0923) y la monoclinica (+) (JCPDS 37-1484).

4.5. Caracterización de catalizadores NiMo

Las características de los catalizadores estudiados se muestran en la Tabla 4.5.1. Tres presentan diferencia en la naturaleza del soporte, dos en la proporción de SiO₂-ZrO₂ y dos en la carga metálica de NiMo, en todos se conserva la proporción 1:4 de promotor:fase activa. El contenido de ZrO₂ se obtuvo por SEM-EDX, y de MoO₃ y NiO se conoce por la estequiometría establecida en la preparación de catalizadores respectivos.

Tabla 4.5.1. Composición de catalizadores sintetizados para HDS profunda.

No.	Catalizador	Soporte	%ZrO ₂	%MoO ₃	%NiO
1	12NiMo/SBA-15	SBA-15	0	12	3
2	12NiMo/ZrSBA-15 (1)	ZrSBA-15 (1)	27	12	3
3	12NiMo/ZrSBA-15 (2)	ZrSBA-15 (2)	47	12	3
4	18NiMo/ZrSBA-15 (2)	ZrSBA-15 (2)	47	18	4.5
5	12NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	0	12	3

Fisisorción de Nitrógeno

En la Figura 4.5.1 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para el soporte, Mo/soporte y NiMo/soporte.

La impregnación de MoO₃ en el soporte disminuye el área superficial de manera importante, mientras que la impregnación de NiO disminuye área en menor proporción.

Resultados y discusión

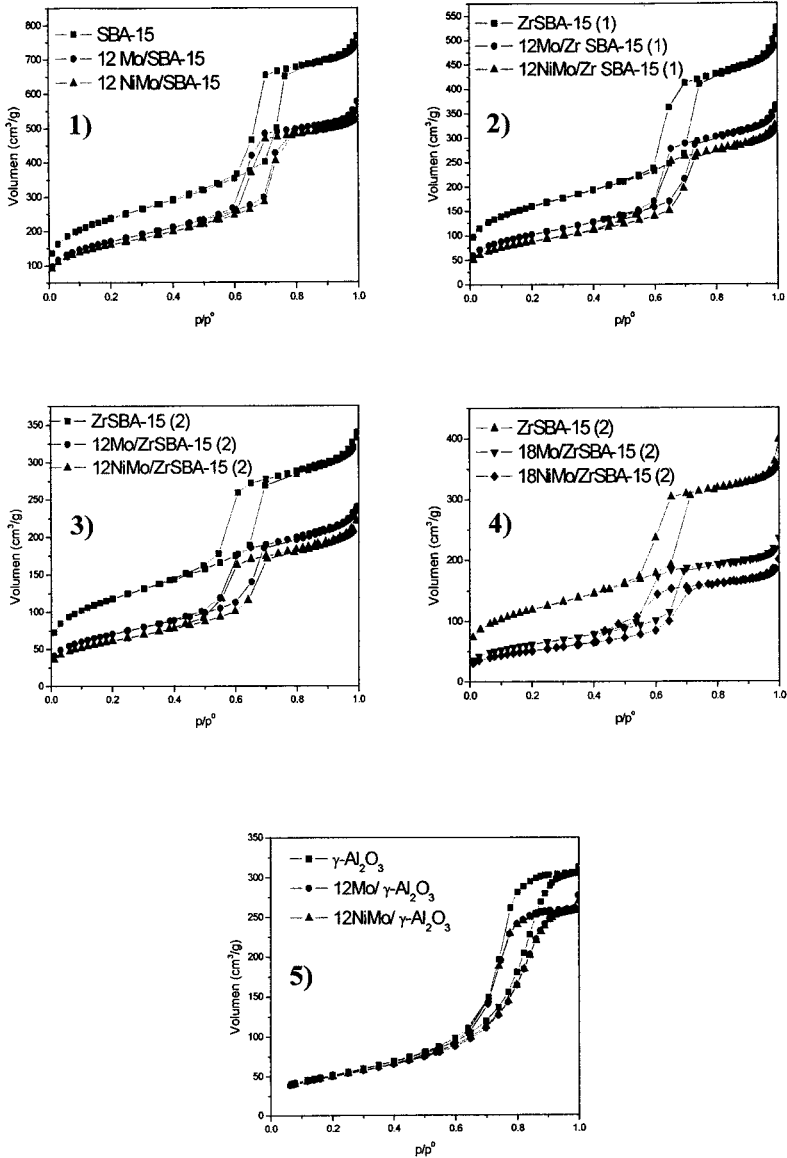


Fig. 4.5.1. Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno en soportes y catalizadores correspondientes.

Resultados y discusión

Las isothermas de la Figura 4.5.1 (1-3) conservan la forma característica del SBA-15 después de incorporar 12 % en peso de MoO_3 y 3 % en peso de NiO. Para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sus los catalizadores de Mo y de NiMo correspondientes presentan otra forma de histéresis. Esto se debe a que la γ -alúmina tiene los poros de otra forma que el SBA-15. La incorporación de fases metálicas (12 % en peso de MoO_3 y 3 % de NiO) a todos los soportes no produjeron cambios en la forma de las isothermas. Sin embargo, la incorporación de cargas metálicas mayores (18 % en peso de MoO_3 y 4.5 % en peso de NiO) resulta en un cambio en la forma de la curva de histéresis (caso 4, Figura 4.4.1) indicando la posibilidad de aglomeración de especies oxidadas de Mo y Ni en el interior de los mesoporos.

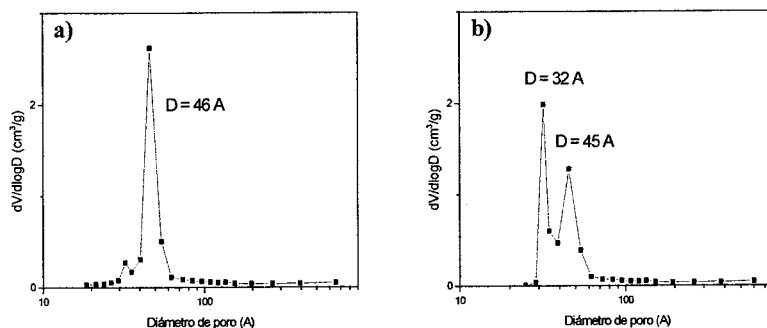


Figura 4.5.2. Distribución de diámetro de poro en catalizadores a) 18Mo/ZrSBA-15 (2) y b) 18NiMo/ZrSBA-15 (2).

La distribución de diámetro de poro fue uniforme para todos los catalizadores, excepto para (4), donde la mayor carga de NiO tuvo consecuencia en distribución no uniforme. El MoO_3 hasta esa carga (18 % en peso) está bien disperso. Sin embargo, la adición de NiO produce cambios que se ven tanto en la curva de histéresis, desorción, como en la Figura 4.5.2. Las figuras llevan misma tendencia en disminución de diámetros de poro de

Resultados y discusión

adsorción. Las propiedades texturales de los catalizadores preparados se muestran en la Tabla 4.5.2.

Tabla 4.5.2. Propiedades texturales de catalizadores determinadas por fisiorción de N₂.

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	D _{ads} (Å)	D _{des} (Å)
SBA-15	850	85	65
12Mo/SBA-15	613	73	54
12NiMo/SBA-15	578	77	55
ZrSBA-15 (1)	552	77	56
12Mo/ZrSBA-15 (1)	366	74	55
12NiMo/ZrSBA-15 (1)	315	72	52
Zr SBA-15 (2)	421	70	50
12Mo/ZrSBA-15 (2)	253	69	48
12NiMo/ZrSBA-15 (2)	220	64	48
ZrSBA-15 (2)	425	65	52
18Mo/ZrSBA-15 (2)	223	63	46
18NiMo/ZrSBA-15 (2)	184	63	32, 45
γ-Al ₂ O ₃	188	130	80
12Mo/γ-Al ₂ O ₃	179	120	75
12NiMo/γ-Al ₂ O ₃	180	115	74

DRX de ángulos bajos

La caracterización de catalizadores Mo y NiMo soportados en SBA-15 y ZrSBA-15 mediante DRX de ángulos bajos, muestra que al preparar el catalizador el arreglo mesoporoso del SBA-15 se conserva. Los difractogramas de soporte y catalizadores correspondientes tienen la misma forma (Figura 4.5.3). En los catalizadores se mantiene el valor del parámetro de celda unitaria del soporte.

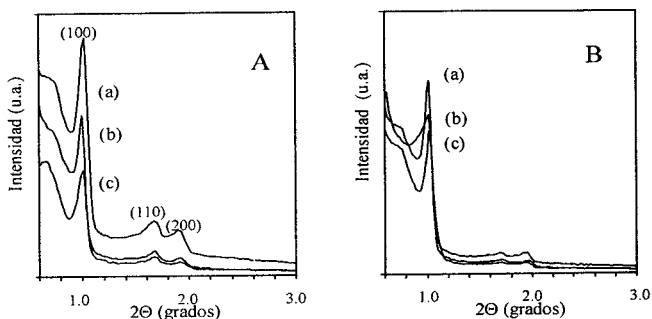


Figura 4.5.3. Difractogramas de ángulos bajos de (A) SBA-15 y (B) ZrSBA-15 (1). Los incisos dentro de cada uno corresponden soporte (a), catalizador de Mo (b) y catalizador de NiMo (c).

DRX de polvos

Ninguno de los catalizadores preparados muestran fases cristalinas de las fases oxidadas de molibdeno y níquel (MoO_3 y NiO); en Mo/SBA-15 las pequeñas señales podrían deberse a MoO_3 , no obstante el catalizador NiMo no la conserva. Los difractogramas de catalizadores no presentaron diferencias con respecto a los difractogramas de los soportes correspondientes. La estructura de la sílice amorfa presente en los soportes se mantienen en los catalizadores de Mo y NiMo/SBA-15 no se observa la presencia de alguna fase cristalina nueva. En los catalizadores soportados en SBA-15 modificado con ZrO_2 , se pueden observar las fases cristalinas (tetragonal y monoclinica) de ZrO_2 . En los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observan sólo las señales características de esta fase cristalina (JCPDS 29-0063), así como se puede observar en la Figura 4.5.4.

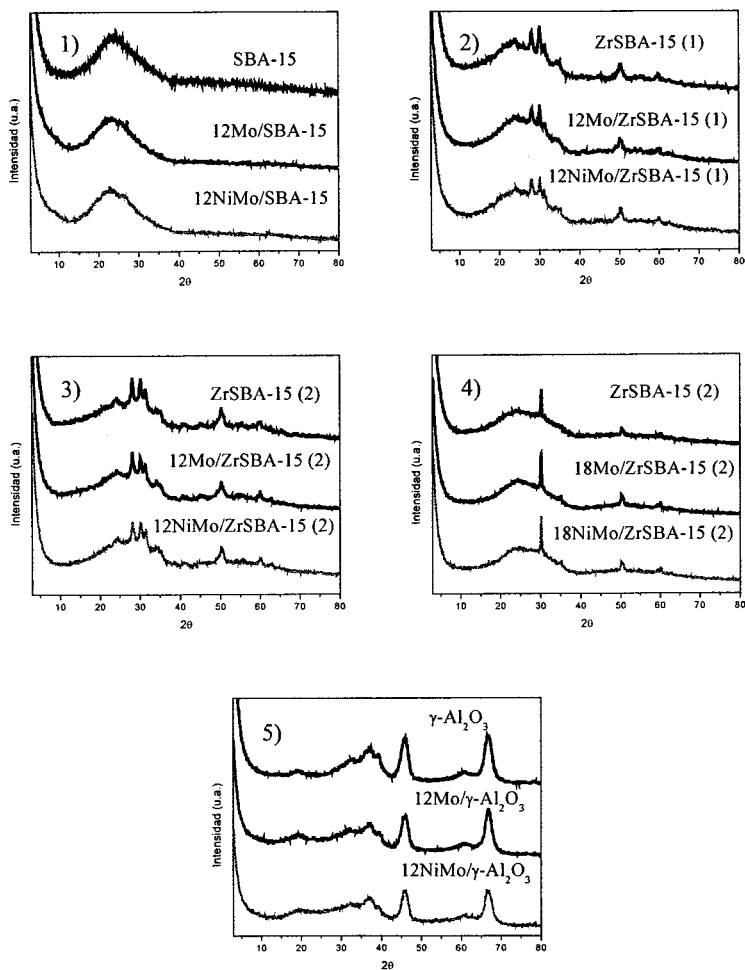


Figura 4.5.4. Difractogramas de rayos X de polvos para soportes y catalizadores correspondientes.

DRS

Los catalizadores de Mo y NiMo sintetizados se estudiaron por DRS, técnica que permite caracterizar el estado de coordinación y dispersión de las especies oxidadas de Mo. Los soportes SBA-15 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presentan

Resultados y discusión

señales, sólo los que tienen ZrO_2 dan una banda pequeña cerca de 220 nm, la cual no interfiere con la absorción de MoO_3 ni de NiO .

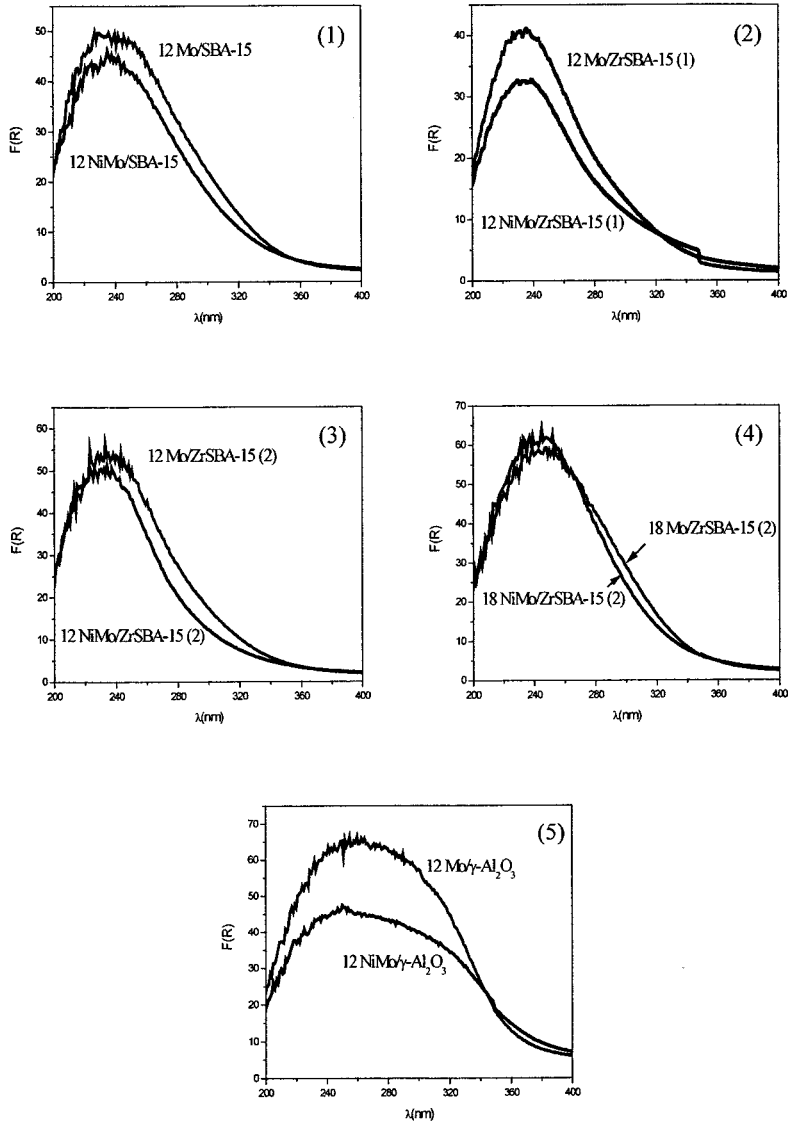


Figura 4.5.5. Espectros de reflectancia difusa de catalizadores de Mo y NiMo en diferentes soportes.

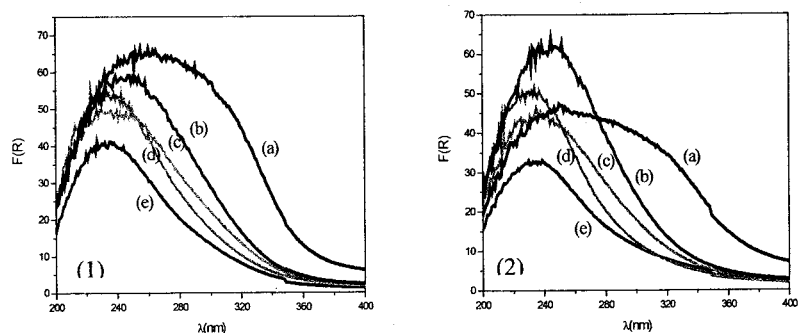


Figura 4.5.6. Espectros comparativos de reflectancia difusa comparativas de catalizadores (1) Mo/suporte y (2) NiMo/suporte: (a) 12(Ni)Mo/ γ -Al₂O₃ (b) 18(Ni)Mo/ZrSBA-15 (2), (c) 12(Ni)Mo/SBA-15, (d) 12(Ni)Mo/ZrSBA-15 (2), (e) 12(Ni)Mo/ZrSBA-15 (1)

La comparación de catalizadores de la Figura 4.5.5, permite establecer el efecto que tiene la adición del NiO en la dispersión de especies de Mo(VI). Se puede observar que la adición de NiO en todos los casos, excepto en (5), lleva a una corrimiento del borde de absorción a longitudes de onda mayores, lo que significa un aumento de energía de borde de absorción (E_g) como se puede observar en la Tabla 4.5.5.

El cálculo realizado para determinar la energía de borde se presenta en el apéndice.

Tabla 4.5.5. Energía de borde de absorción (E_g) de MoO₃.

Soporte	E_g (eV)	
	MoO ₃ (sin NiO)	MoO ₃ (con NiO)
(1) 12SBA-15	4.1	4.1
(2) 12ZrSBA-15 (1)	4.3	4.3
(3) 12ZrSBA-15 (2)	4.3	4.4
(4) 18ZrSBA-15 (2)	4.0	4.1
(5) γ -Al ₂ O ₃	3.6	3.4

Resultados y discusión

La energía de borde está íntimamente relacionada con la dispersión de MoO_3 en el soporte (sección 3.9). Los soportes que dispersan mejor al MoO_3 son ZrSBA-15 (1) y ZrSBA-15 (2) y la adición de Ni favorece aún más la dispersión de MoO_3 . El soporte que dispersa menos al Mo es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, probablemente debido al área específica menor. La adición de Ni en este caso ya no mejora la dispersión de especies oxidadas de Mo.

HRTEM

Los cinco catalizadores sulfurados se estudiaron por HRTEM para determinar el tamaño y número de capas de sulfuros de Mo. Las características promedio de los sulfuros se enlistan en la Tabla 4.5.6

Tabla 4.5.6. Tamaño promedio de MoS_2 determinado por HRTEM.

Catalizador sulfurado	Longitud (nm)	Número de capas
12NiMo/SBA-15	4.5	3.53
12NiMo/ZrSBA-15 (1)	3.1	2.90
12NiMo/ZrSBA-15 (2)	2.7	2.45
18NiMo/ZrSBA-15 (2)	3.3	3.06
12NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.0	2.00

El MoS_2 de menor tamaño es el que proviene del MoO_3 más disperso. El soporte ZrSBA-15 (2) fue capaz de dispersar mejor y formar sulfuros de menor tamaño. La relación con la dispersión de las especies de Mo oxidadas y el tamaño de sulfuros no siempre es directa. Las especies de Mo sulfuradas están más dispersas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que en SBA-15, al contrario de lo que se observó por DRS para estos catalizadores en su estado oxidado.

4.6. Evaluación de la actividad catalítica

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en la hidrodesulfuración (HDS) simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Esta prueba experimental

Resultados y discusión

se realizó para los cinco catalizadores preparados, los cuales se enumeraron del 1-5 de acuerdo a lo reportado en la Tabla 4.5.1. El catalizador 1 está soportado en sílice pura; catalizadores 2-4 en SBA-15 modificado con ZrO_2 y el catalizador 5 es la referencia en $\gamma-Al_2O_3$. La Figura 4.6.1 muestra las conversiones obtenidas en función del tiempo.

En la tabla 4.6.1 se muestran las conversiones obtenidas con los diferentes catalizadores en 8 h de tiempo de reacción. Se observa que dos catalizadores convierten a ambos, DBT y 4,6-DMDBT en más de 90%. Cuatro catalizadores convierten bien al DBT, sólo el NiMo/SBA-15 llega a 55 %, el catalizador comercial 12NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ convierte al 4,6-DMDBT en menor proporción que al DBT, lo que indica que un proceso de refinación requeriría de otro(s) adicional(es) para disminuir el contenido de azufre en el crudo, o modificar parámetros en el reactor.

Tabla 4.6.1. Conversión de DBT y 4,6-DMDBT en 8 h para catalizadores.

No.	Catalizador	% DBT	% 4,6-DMDBT
1	12NiMo/SBA-15	55	40
2	12NiMo/ZrSBA-15 (1)	97	94
3	12NiMo/ZrSBA-15 (2)	97	94
4	18NiMo/ZrSBA-15 (2)	91	81
5	12NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$	93	56

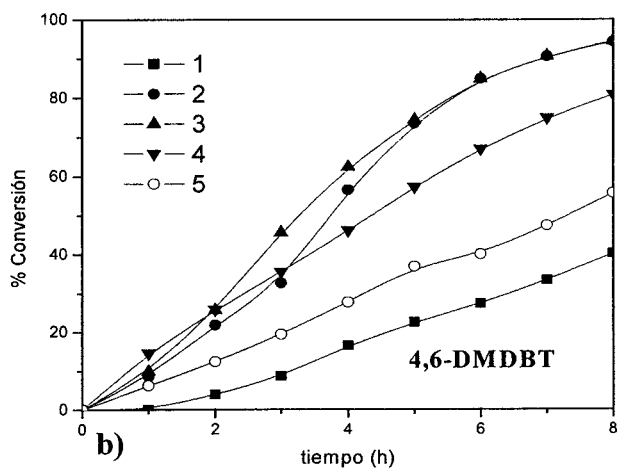
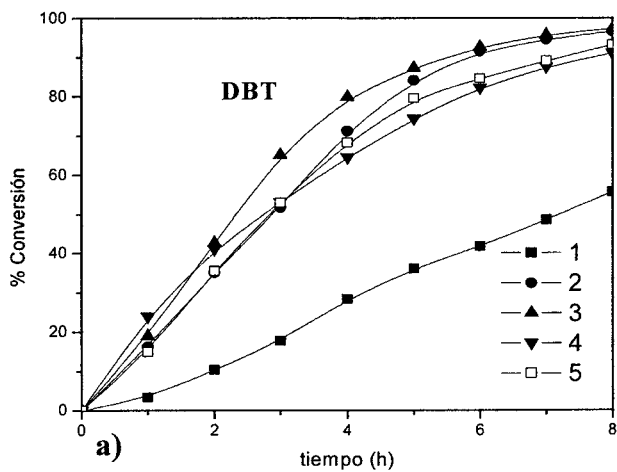


Figura 4.6.1 Conversión de (a) DBT y (b) 4,6-DMDBT en función del tiempo para la serie de catalizadores 1-5.

Resultados y discusión

La forma de las curvas de conversión en función del tiempo para DBT, Figura 4.6.1 (a) para todos los catalizadores muestran una forma similar en la conversión a lo largo del tiempo de reacción. El que convierte más rápido inicialmente es 18NiMo/ZrSBA-15 (2), al final de la reacción es el que convirtió menos de los catalizadores con ZrO₂, los catalizadores 12NiMo/ZrSBA-15 (1) y 12NiMo/ZrSBA-15 (2) convierten más que el catalizador comercial 12NiMo/ γ -Al₂O₃, es decir, son más efectivos. El único que no convirtió bien fue 12NiMo/SBA-15.

Estudiando la conversión para 4,6-DMDBT igual que para DBT, el catalizador que inicia la reacción más rápido es 18NiMo/ZrSBA-15 (2), luego la conversión se hace lineal con el tiempo. Dos catalizadores convierten bien al 4,6-DMDBT, ambos a 94 %. 12NiMo/ γ -Al₂O₃ frente a este compuesto queda en 55 %, sólo desulfura bien al compuesto menos refractario (DBT) no al otro (4,6-DMDBT), el inicio de reacción es lento, con forma similar a NiMo/SBA-15.

El catalizador con mayor área superficial y diámetros de poro es el menos activo (NiMo/SBA-15), lo que indica que la relación con alta área superficial no es ley para los catalizadores evaluados frente a ambos compuestos. La mejor relación se observa entre las actividades observadas con los catalizadores y la energía de borde de absorción de los catalizadores en su estado oxidado y tamaño de los sulfuros.

El mayor valor de E_g (4.4 eV) fue observado para el catalizador 3, lo que indica que en este catalizador las especies de Mo oxidadas están mejor dispersas que en otros catalizadores. La misma tendencia se mantiene en los catalizadores sulfurados (HRTEM).

El orden de reacción se determinó por la velocidad de desaparición de reactivo con respecto al tiempo. El orden que mejor se adecuó a los da-

Resultados y discusión

tos experimentales fue pseudo orden cero ($R^2=0.99$). Las constantes evaluadas por el método integral se muestran en la tabla 4.6.2.

Tabla 4.6.2. Constantes de velocidad de pseudo orden cero.

No.	Catalizador	DBT ($\text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$)/g	4,6-DMDBT ($\text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$)/g
1	12NiMo/SBA-15	1.60×10^{-2}	4.67×10^{-3}
2	12NiMo/ZrSBA-15 (1)	3.73×10^{-2}	1.27×10^{-2}
3	12NiMo/ZrSBA-15 (2)	4.40×10^{-2}	1.27×10^{-2}
4	18NiMo/ZrSBA-15 (2)	3.40×10^{-2}	1.00×10^{-2}
5	12NiMo/ γ - Al_2O_3	3.53×10^{-2}	6.00×10^{-3}

Por el porcentaje de conversión y la forma de las curvas para los catalizadores se hubiera podido intuir el orden de actividad entre ellos frente a DBT y a 4,6-DMDBT. Comparando las constantes individuales para DBT y 4,6-DMDBT se ve que la rapidez de reacción es mayor para DBT que para 4,6-DMDBT, en (1) y (5) con un orden de magnitud. La rapidez para DBT en orden decreciente de los catalizadores es $3 > 2 > 4 > 5 > 1$; para 4,6-DMDBT es $3 = 2 > 4 > 5 > 1$. Como se observa, la tendencia se conserva, siendo igual para los dos primeros catalizadores y con mucha diferencia para los dos últimos.

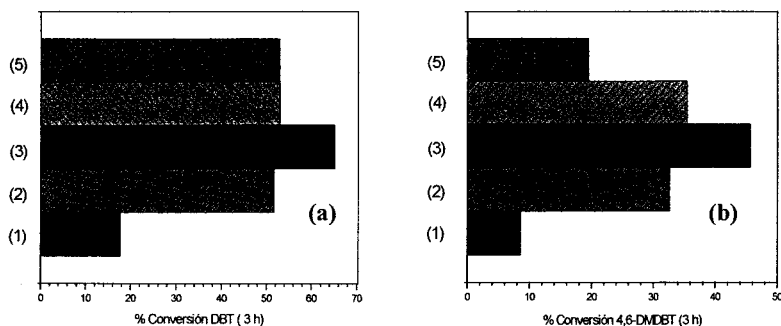


Figura 4.6.2 Conversión de (a) DBT y (b) 4,6-DMDBT obtenida en 3 h con los catalizadores 1-5

Un análisis de la relación a tiempo establecido se puede ver a 3 h de reacción (Figura 4.6.2). El porcentaje de conversión de DBT es mayor que para 4,6-DMDBT. Hay un catalizador que convierte a los dos compuestos con mayor porcentaje que los demás (catalizador 3). En la conversión de DBT se pueden comparar los catalizadores 2, 4 y 5, el catalizador 1 no convierte bien. Para 4,6-DMDBT se pueden comparar los catalizadores 4 y 2, terminando el segundo en mejor conversión al final de la evaluación; los catalizadores 1 y 5 no convierten al 4,6-DMDBT.

Distribución de productos

La evaluación catalítica de desaparición de DBT y 4,6-DMDBT sólo indica que los reactantes desaparecen con el tiempo, la garantía de la desulfuración es el análisis de la distribución de productos. En general es posible observar tendencias entre los productos de reacción y el porcentaje de conversión de los alquildibenzotiofenos. Las gráficas se muestran en porcentaje de producto contra conversión. El análisis de los productos es importante para el establecimiento de la ruta de HDS profunda en las condiciones de operación.

Catalizador 12NiMo/SBA-15

La distribución de productos obtenida con el catalizador NiMo/SBA-15 se presenta en la Figura 4.6.3 para DBT y 4,6-DMDBT. La conversión para DBT fue mayor que para 4,6-DMDBT.

Los productos principales de HDS de DBT son BF y CHB, lo que está de acuerdo con la habilidad de MoS_2 para dirigir la reacción hacia DSD, de igual manera hacia hidrogenación. En la ventana adicional se ven las proporciones de 4H-DBT y DCH. Se nota permanencia de 4H-DBT y aumento de DCH.

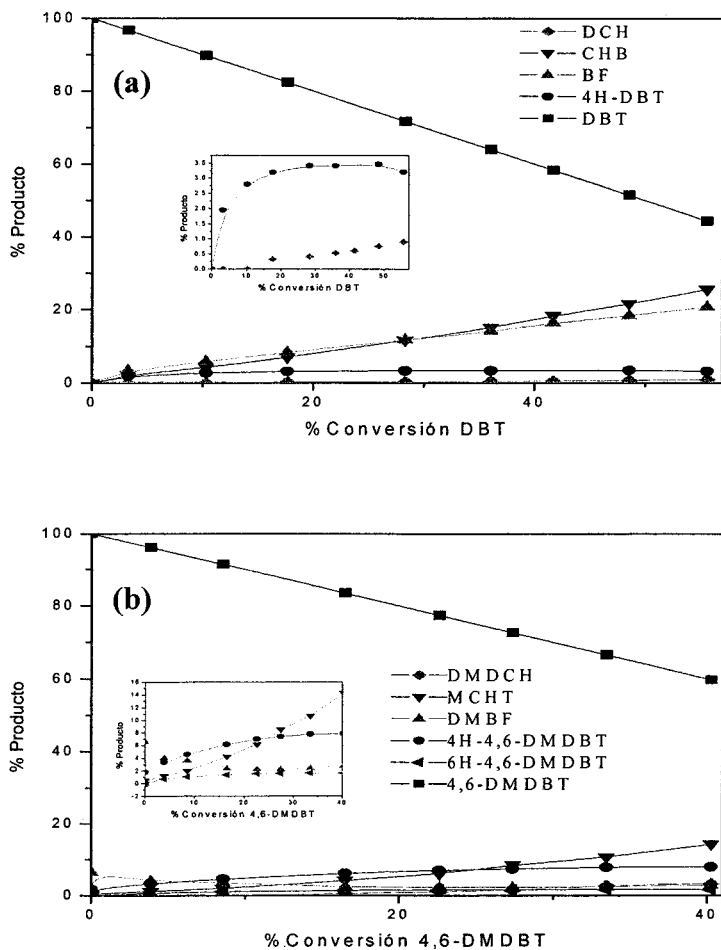


Figura 4.6.3. Distribución de productos obtenidos en la evaluación de actividad catalítica de 12NiMo/SBA-15: (a) DBT y (b) 4,6-DMDBT.

Los productos principales de HDS de 4,6-DMDBT son MCHT y 4H-4,6-DMDBT. Este dibenzotiofeno no tiene transferencia de carga entre el átomo de azufre y la superficie de MoS₂ hasta el 6H-4,6-DMDBT que como producto de desulfuración daría MCHT. El producto de DSD se forma en pequeñas cantidades y permanece constante a lo largo de la reacción. Lo

Resultados y discusión

mismo que para el DBT, el porcentaje de conversión no implica eliminación de azufre, sus productos de hidrogenación están presentes en alta cantidad al final de la reacción.

Este catalizador fue el que presentó menor actividad a las condiciones de HDS profunda, además, los productos de eliminación de DBT y 4,6-DMDBT son productos hidrogenados de los compuestos con azufre, el propósito de HDS no se cumplió.

Catalizador 12NiMo/ZrSBA-15 (1)

Este catalizador fue uno de los más activos a las condiciones de HDS profunda empleadas (Figura 4.6.4), tanto la conversión de DBT como de 4,6-DMDBT fueron altas.

Los productos principales de HDS de DBT son BF y CHB, de nuevo la transferencia de carga dirige la reacción hacia DSD, los datos de adsorción y de energía de reacción favorecen también la ruta de hidrogenación y obtención de 4H-DBT, el cual al final de la reacción tiende a desaparecer, aunque aún queda cerca de 1 % en la mezcla de reacción. Las dos rutas están en competencia, hasta 35 % de conversión el porcentaje de aparición es el mismo, después el BF comienza a ser constante y CHB sigue aumentando.

La HDS de 4,6-DMDBT sigue por la ruta de hidrogenación hasta llegar al 6H-4,6-DMDBT, el cual posteriormente se desulfura. Al final de la reacción los productos de este dibenzotiofeno logran cumplir con expectativas de HDS profunda, los compuestos hidrogenados desaparecen totalmente, el azufre presente en la mezcla de reacción se debe únicamente a la fracción que no reaccionó de DBT y 4,6-DMDBT.

Los productos obtenidos en ambos compuestos (DBT y 4,6-DMDBT) muestran la facilidad del catalizador para hidrogenar. A medida

Resultados y discusión

que se acaba DBT el BF comienza a hidrogenarse, disminuye su proporción y el producto hidrogenado (CHB) aumenta. En los productos de 4,6-DMDBT ocurre lo mismo el MCHT empieza a desaparecer y el DMDCH aumenta.

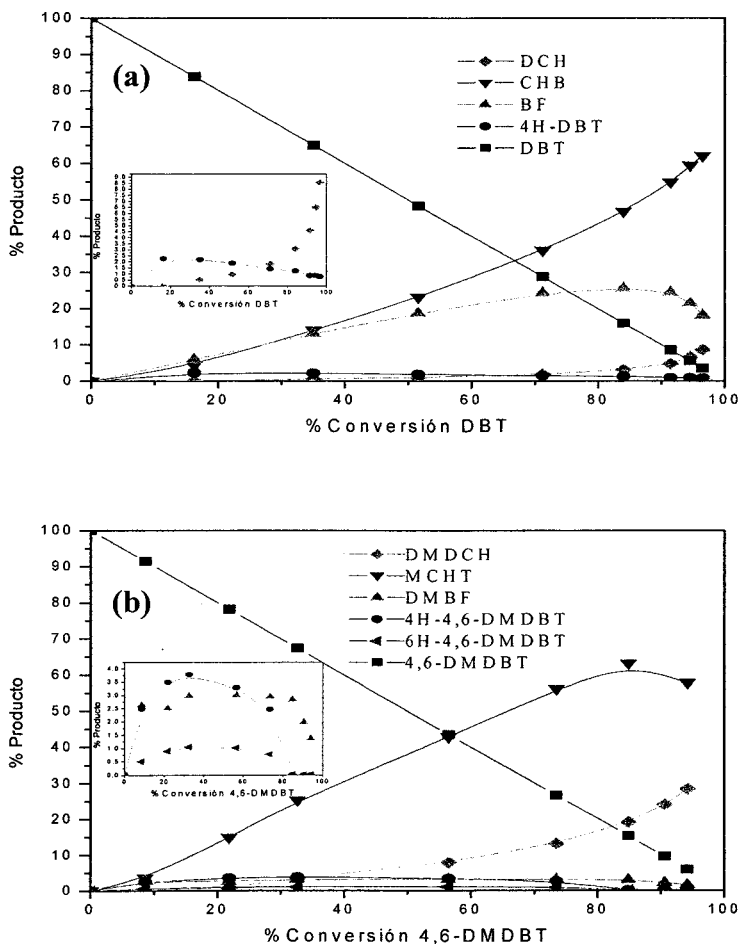


Figura 4.6.4. Distribución de productos obtenida en la evaluación de actividad catalítica de $12\text{NiMo}/\text{ZrSBA-15}$ (1): (a) DBT y (b) 4,6-DMDBT.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos indican que en este catalizador el número de sitios para hidrogenación son mayores que para desulfuración y a eso se debe la alta conversión de los dos dibenzotiofenos.

El catalizador desulfura bien a los dos compuestos por vía de hidrogenación.

Catalizador 12NiMo/ZrSBA-15 (2)

Es el catalizador con mayor actividad en la eliminación de DBT y 4,6-DMDBT, como lo demuestran las constantes de velocidad y las curvas de conversión de la Figura 4.6.1. La buena actividad que presenta este catalizador permite convertir, igual que para el caso anterior, 12NiMo/ZrSBA-15 (1), al término de DBT a sus productos como el BF y el MCHT. Para este caso no se nota tanto la conversión de MCHT a DMDCH. La ventana adicional muestra la distribución de DCH, viéndose un aumento conforme transcurre la conversión de DBT, lo que permitiría suponer que a mayor tiempo el producto de BF comenzará a hidrogenarse a CHB y luego a DCH. Figura 4.6.5.

Los productos de DBT están en competencia al inicio, hasta cerca de 50 % de conversión el producto de DSD se mantiene constante y luego comienza a desaparecer transformándose al CHB. Sin embargo, al final de la reacción, el porcentaje de BF y CHB es el mismo que para 12NiMo/ZrSBA-15 (1), lo que indica que hay una relación directa en la proporción de sitios de HID y DSD debidos a la dispersión de la fase activa en ZrO_2 y la cantidad de DBT presente en la mezcla. A mayor cantidad de ZrO_2 se favorecería la cantidad de sitios de DSD y en cuanto el DBT desaparece, los sitios de HID convierten a los productos para llegar a la misma proporción de BF y CHB.

Resultados y discusión

La alta conversión del 4,6-DMDBT se debe a la relación adecuada de sitios de HID y DSD. El producto de DSD es el que se presenta en mayor cantidad que en los demás catalizadores, de igual modo se nota que los productos finales no se hidrogenan como en 12NiMo/ZrSBA-15 (1), la desaparición de MCHT no se inicia al término de 4,6-DMDBT.

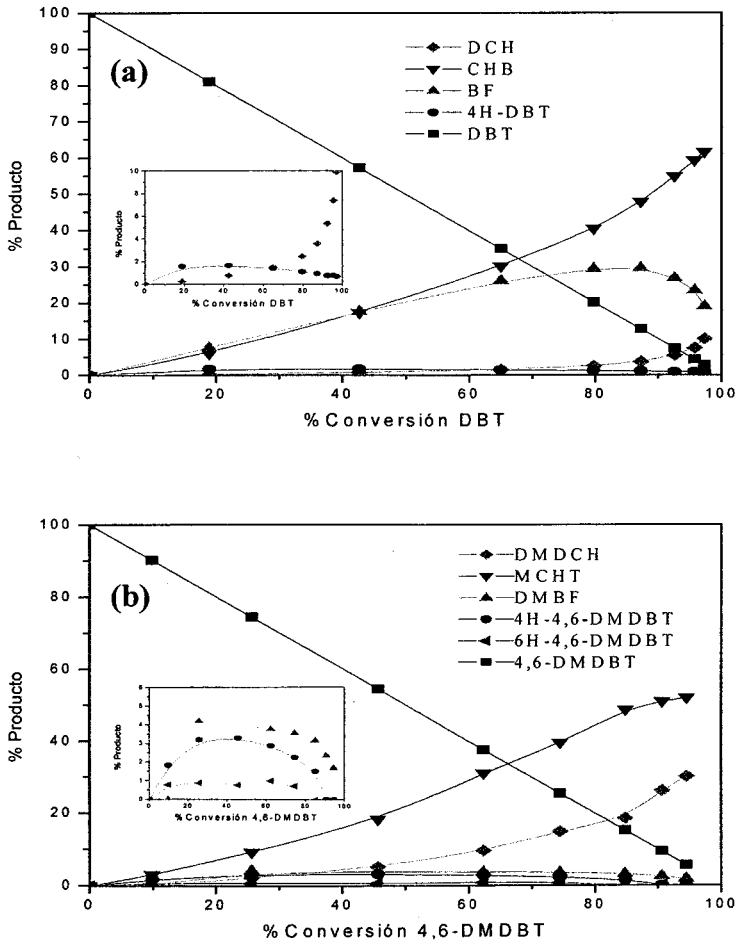


Fig. 4.6.5. Distribución de productos obtenidos en la evaluación de actividad catalítica de 12NiMo/ZrSBA-15 (2): (a) DBT y (b) 4,6-DMDBT.

Resultados y discusión

La hidrogenación de ambos compuestos es menor que en el caso de 12NiMo/ZrSBA-15 (1). Esto se observa tanto por la relación de BF con CHB como en la producción de MCHT.

Este catalizador es el que resulta en mayor conversión a cualquier tiempo estudiado (Figura 4.6.1). La diferencia es más marcada para DBT que para 4,6-DMDBT, el primero tiene mayor transferencia de carga con MoS₂ que el segundo.

Catalizador 18NiMo/ZrSBA-15 (2)

La conversión inicial más alta de los catalizadores estudiados fue para este catalizador, no obstante después de 4 h queda desplazado por los dos catalizadores más activos y que terminan en el mismo porcentaje de conversión de DBT y de 4,6-DMDBT, con el mismo valor de constante de velocidad de pseudo orden cero. El porcentaje de conversión para DBT es comparable con el de NiMo/ γ -Al₂O₃, el de 4,6-DMDBT es mayor, por lo que comparado con el catalizador comercial, podría ser un catalizador propuesto para superar la poca conversión de 4,6-DMDBT de lo usado comúnmente.

La propuesta para aumentar la carga en el soporte ZrSBA-15 (2) fue por un trabajo anterior [65] donde se trabajó con el SBA-15 con cantidad de ZrO₂ similar a la obtenida en ZrSBA-15 (1). El trabajo se centró en variar la cantidad de MoO₃ en el catalizador para evaluarlo en HDS de 4,6-DMDBT, a las mismas condiciones como en este estudio, la mejor conversión fue obtenida con 12 y 18 % de fase activa.

Se obtuvo menor actividad en 18 % de MoO₃ que en 12 %. La energía de borde de MoO₃ es comparable con MoO₃ en SBA-15, la fase activa no yace bien dispersa, la cantidad de ZrO₂ no tiene mucho efecto en dispersar 18 % de MoO₃ que en dispersar 12 % sin ZrO₂. Además las propiedades

Resultados y discusión

texturales (Tabla 4.5.2.) se ven afectadas por mayor cantidad de MoO_3 , disminución de área superficial, etc.

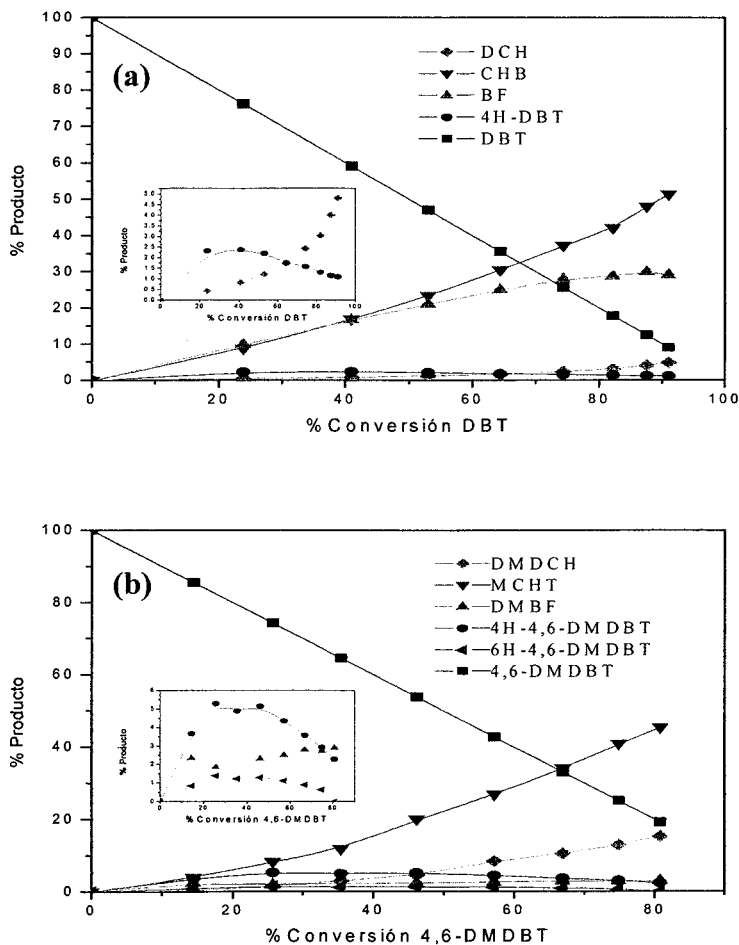


Fig. 4.6.6. Distribución de productos obtenidos en la evaluación de actividad catalítica de $18\text{NiMo}/\text{ZrSBA-15}$ (2): (a) DBT y (b) 4,6-DMDBT.

La distribución de diámetro de poro es uniforme en todos los catalizadores de soportes mesoporosos. La adición de MoO_3 , en este catalizador, conserva distribución uniforme, al agregar NiO , la distribución pierde la

Resultados y discusión

uniformidad, un factor que también tiene efectos en la actividad presentada. El efecto de adición de NiO en la dispersión de MoO₃ no se ve en la energía de borde.

La distribución de productos obtenidos a partir de la HDS de DBT muestra competencia de las rutas hasta 50% de conversión el producto de DSD, BF no se hidrogena como en los otros catalizadores con ZrO₂, la cantidad de 4H-DBT no desapareció totalmente, y el porcentaje de conversión de DBT es del 90 %, por lo que no desulfuró como se esperaba ni siquiera al DBT.

En el caso de 4,6-DMDBT se logró conversión de 80 % con producto principal MCHT y poco DMDCH.

Catalizador 12NiMo/ γ -Al₂O₃

Este catalizador se toma como referencia de los empleados industrialmente como comerciales. Se puede comparar con los desarrollados convirtiendo comparablemente al DBT, pero no al 4,6-DMDBT, por lo que lo hace un catalizador que se debe mejorar para poder cumplir con las normas ambientales próximas en los países industrializados.

La mayor parte de los estudios en HDS profunda se centran en la actividad de este catalizador en diversas condiciones experimentales. Los estudios de DFT tienen como sustento la actividad de catalizadores en este soporte.

Presenta desventajas tener sólo estos datos de actividad catalítica por la diferencia en la distribución de productos. Algunos de los estudios han afirmado que el paso de hidrogenación del BF a CHB no ocurre, como se vio en los catalizadores (2) y (3), la desaparición de BF con sucesivo aumento de CHB, al término de DBT, apunta hacia habilidad del catalizador

Resultados y discusión

para hidrogenar compuestos, aunado a la comparación de actividad catalítica frente al 4,6-DMDBT.

La actividad catalítica frente al 4,6-DMDBT es muy baja, el catalizador no lo desulfura mejor que el 12NiMo/SBA-15, la constante de velocidad es apenas superior (Tabla 4.6.2).

A diferencia de todos los catalizadores desarrollados (1-4), 12NiMo/ γ -Al₂O₃, lleva a la mayor producción de BF. En los catalizadores 1-4, los productos BF y CHB están en competencia hasta cierto porcentaje de conversión de DBT: para el catalizador (5), el producto principal es BF, el CHB empieza a ser considerable hasta 50 % aproximadamente. La preferencia de rutas en comparación con los catalizadores 2-4 apuntaría a que el 4,6-DMDBT no se desulfuraría en porcentaje elevado, lo cual ocurrió.

El producto principal de desulfuración del 4,6-DMDBT es MCHT, como se esperaba debido a la interacción con la superficie del 6H-4,6-DMDBT. El siguiente producto considerable es el DMDCH como en los casos anteriores. El efecto de la ruta de desulfuración directa tan marcado en DBT tiene consecuencias inmediatas y altas en la desulfuración de 4,6-DMDBT. La ruta favorecida para ambos compuestos es hidrogenación, la interacción favorable de DBT con la superficie de MoS₂ es la responsable de la alta actividad catalítica en su desulfuración, por desulfuración directa, no por hidrogenación.

La actividad del catalizador más estudiado en las mismas condiciones de HDS profunda, permite notar la mayor actividad de los catalizadores 2-4 para desulfuración del 4,6-DMDBT y actividad similar para DBT. Estudiar la distribución de los productos sirvió para encontrar la ruta que sigue el catalizador durante el proceso de hidrodesulfuración bajo las mismas condiciones. Como se vio, la conversión de DBT de 12NiMo/ γ -Al₂O₃ es comparable con 2-4, sin embargo, la ruta seguida del compuesto eliminado

Resultados y discusión

no se debe al mismo esquema de reacción, preferencia por DSD para el catalizador 5 frente a la hidrogenación desde el inicio. Entender este proceso lleva a dilucidar la poca eficiencia en desulfuración de 4,6-DMDBT, al cual sólo dos catalizadores (2 y 3) logran desulfurar en mayor porcentaje.

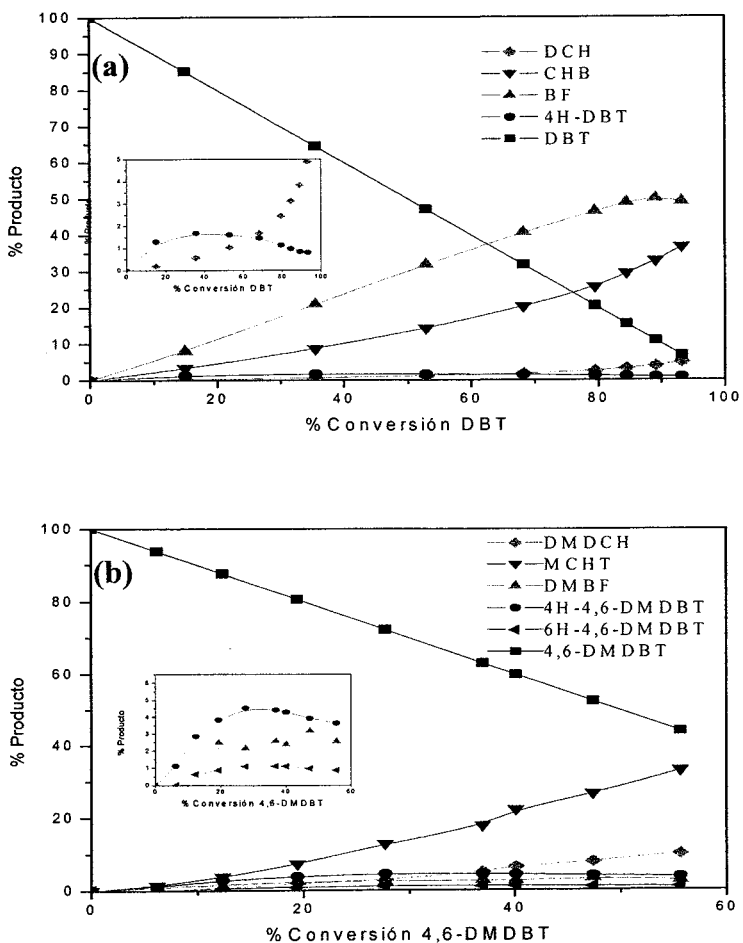


Fig. 4.6.7. Distribución de productos obtenidos en la evaluación de actividad catalítica de $12\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) DBT y (b) 4,6-DMDBT.

Resultados y discusión

El análisis de energía de reacción realizado bajo la teoría de funcionales de la densidad demuestra que la ruta preferente de HDS para las moléculas orgánicas, DBT y 4,6-DMDBT, debe llevar a la formación de productos de HID. La energía implicada para desulfurar al DBT y producir BF es menor que para hidrogenar DBT, producir 6H-DBT y después desulfurar para producir CHB, las energías obtenidas se pueden manipular como ley de Hess y se verá que los procesos más espontáneos serán las desulfuraciones de los productos hidrogenados. Es sabido que la desulfuración de tiofeno no produce butadieno, lo cual puede calcularse y comprobar que la desulfuración del tetrahidrotiofeno es más exotérmica [66]. El DBT tiene mayor energía de reacción que el 4,6-DMDBT. Las moléculas tienen la misma preferencia por la ruta de hidrogenación, entre ellas no hay diferencia significativa en las energías de reacción.

La ruptura del enlace C-S (1→6) de los tres anillos aromáticos es la de menor energía en los dos compuestos. La menor energía la presenta 4,6-DMDBT que es apenas exotérmica. Lo cual sugiere el compuesto con menor energía para desulfurarse es el 4,6-DMDBT.

Aunado a esto, los cálculos de energía de adsorción para la DBT y 4,6-DMDBT (sección 2.4) demuestran que los compuestos tienen mayor energía de adsorción en forma plana (forma que llevará a hidrogenación de los compuestos) que en forma perpendicular (forma que llevará a desulfuración de éstos), siendo la energía menor. En magnitud la energía de adsorción perpendicular para 4,6-DMDBT es mayor que para DBT.

La HDS de las dos moléculas (DBT y 4,6-DMDBT) tienen dirección hacia la hidrogenación de los anillos laterales para después desulfurar a los compuestos producidos, el estudio de reactividad por NICS sigue la tendencia establecida mostrando la dificultad de eliminar azufre de la serie de compuestos refractarios. Se nota que el 2-MDBT que es el compuesto con

Resultados y discusión

mayor facilidad de eliminar azufre de la serie de dibenzotiofenos alquilsustituídos, el valor de NICS comprueba esto, tiene la misma energía de estabilización de resonancia (EER) que el DBT. El valor de NICS de 4-MDBT ayuda a separar la contribución electrónica del metilo en la posición 4, un anillo con la misma magnitud que el DBT y uno con mayor EER. Los valores de NICS de los anillos laterales al anillo de tiofeno para el 4,6-DMDBT son muy similares al sustituido de 4-MDBT, teniendo mayor EER el 4,6-DMDBT que el 4-MDBT y que el DBT. La dificultad para hidrogenar estos anillos será paso importante en la superficie del catalizador.

La diferencia de los orbitales HOMO-LUMO, como propiedad electrónica de los compuestos, apunta en la misma dirección que las energías de reacción, los compuestos con mayor diferencia HOMO-LUMO son los más estables, en los esquemas de desulfuración teóricos corresponden con las reacciones más exotérmicas. La formación de un producto estable conlleva mayor energía de reacción (DCH y DMDCH) que los inestables (2H-DBT y 2H-4,6-DMDBT).

La comparación los dibenzotiofenos con los compuestos similares permite observar que el fluoreno y el dimetilfluoreno no tienen similitud en aromaticidad, la adsorción plana será muy diferente. El azufre del tiofeno es el responsable de la aromaticidad al aportar un par electrónico a la nube del heterociclo, en el fluoreno el carbono no provee el par electrónico, a menos que el carbono se desprotone y genere al anión ciclopentadienilo, y para que exista este anión deber coordinarse a algún metal. Por lo anterior, el modo de coordinación entre DBT y fluoreno será muy diferente, siendo mayor para el DBT que para el fluoreno y lo mismo para el 4,6-DMDBT y el respectivo fluoreno sustituido. La competencia por los sitios de hidrogenación será la misma, aunque presentando mayor interacción DBT y 4,6-DMDBT.

Resultados y discusión

Los catalizadores desarrollados con base en SBA-15 con ZrO_2 presentan tendencias en la evaluación de la actividad catalítica. Sirve de mucho establecer comparación de desulfuración de 4,6-DMDBT en relación con el DBT. Como se sabe la desulfuración directa del segundo es bastante cuantitativa, no así para el primero, la preferencia de HID es igual para ambos. La comparación de los resultados obtenidos con el catalizador convencional ayuda mucho a entender la dificultad de tantos intentos por remover al azufre del 4,6-DMDBT.

Las pruebas de caracterización disponibles de los catalizadores ayudan a comprender la relación estructura-reactividad (tan apreciada siempre) en la actividad de HDS profunda.

La prueba de fisisorción de Nitrógeno no tiene relación directa con la actividad. El catalizador (1) con mayor área superficial BET y diámetro de poro es el que presenta menor actividad en las condiciones de reacción. La comparación entre los catalizadores más activos demuestra que el catalizador (3) presenta menor área superficial que el catalizador (2), debido a la mayor cantidad de ZrO_2 . En ambos casos se presentan partículas pequeñas en la superficie distinguibles por DRX de polvos, las cuales tienen efecto apreciable en la actividad catalítica de 4,6-DMDBT. La conversión final de DBT y 4,6-DMDBT es la misma para los catalizadores (2) y (3), contrastando la menor área superficial con la mayor dispersión, teniendo diferencia en la forma de las curvas de conversión contra tiempo. El catalizador (4) tiene la menor área superficial de la serie de catalizadores derivados del SBA-15, comparable a la del catalizador (5). El efecto más notable de este es que no tiene distribución uniforme de diámetro de poro de desorción al adicionar el NiO, la cantidad de NiO que el soporte puede dispersar está en el límite y por ello se depositan partículas en los poros que los obstruyen. La incorporación de MoO_3 al soporte conserva la distribución de diámetro

de poro. El catalizador (5) presenta la estructura porosa desordenada a diferencia de catalizadores (1-4) y menor área superficial BET. La incorporación de molibdeno en los soportes 1-4 disminuye bastante el área superficial, lo que no ocurre con la misma incorporación a (5), donde la disminución de área es mínima entre las adiciones. La adición del promotor disminuye muy poco el área superficial en comparación con la primera adición de Mo. Los soportes modificados con ZrO_2 como los catalizadores preparados presentan curvas de histéresis correspondiente al arreglo hexagonal de poros cilíndricos del SBA-15, con excepción de (4) al incorporar NiO.

El estudio con DRX de ángulos bajos comprueba el ordenamiento de los poros en los catalizadores (1-4) en un arreglo hexagonal. Se identifican los planos (100), (110) y (200), siendo el más claro el primero por la intensidad. Para la evaluación catalítica se cuentan con sólidos mesoporosos ordenados.

Los datos de DRX de polvos no presentan fases cristalinas para ninguno de los catalizadores preparados debidas a la fase activa o al promotor. El SBA-15 es un sólido amorfo que no presenta fases cristalinas. Las adiciones de ZrO_2 llevan a la formación (aparición) de fases cristalinas de zirconia tetragonal y monoclinica en la superficie, lo que se manifiesta en un incremento de la actividad catalítica en HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Que no hayan presentado señal la fase activa o el promotor indica que están bien dispersos en el soporte. La cantidad incorporada de Mo y Ni está en el porcentaje de que son capaces de dispersar los óxidos empleados.

Con DRS se determinó la dispersión de los MoO_3 y NiO. Se observó que todos los catalizadores tenían buena dispersión, por tanto no se descartaron por tamaño de partícula elevado. La prueba de DRS determinó cuantitativamente qué tan dispersa estaba la fase metálica en el catalizador en su estado oxidado, mostrando relación con la evaluación de la actividad de en

Resultados y discusión

HDS de DBT y 4,6-DMDBT. La energía de borde en orden decreciente es $3 > 2 > 4 > 1 > 5$. La comparación de la actividad de los catalizadores 1-4 muestra que la actividad catalítica tiene la misma secuencia, no así para (5). La mejor dispersión de la fase activa en el catalizador 5 implicó buena actividad en DBT no así en 4,6-DMDBT. La actividad catalítica de DBT es muy similar en los catalizadores 2-4 teniendo mejores resultados para catalizadores 2 y 3, que tienen la mejor dispersión. La tendencia en 4,6-DMDBT es más notoria en sentido de la dispersión, sólo diferente en (1) y (5). (5) está menos disperso que (1) y presentó mejor actividad.

El tamaño de los sulfuros determinados por HRTEM tiene relación con la dispersión de las especies metálicas en su estado oxidado en el soporte determinada por DRS. En la serie la mayor dispersión y el menor tamaño de sulfuros es para (3); la fase activa menos dispersa con sulfuros grandes está en el catalizador (5), aunque el tamaño de sulfuros promedio no corresponda al de mayor tamaño, es una buena comparación para el tamaño de sulfuros activos y la dispersión de la fase activa. Los sulfuros de tamaño grande provienen de fase activa no tan bien dispersa.

La evaluación de la actividad de los catalizadores preparados mostró que hay dos muy activos, llegando a convertir en alto porcentaje al DBT y 4,6-DMDBT mezclados. Anteriormente, se pensaba que no era posible desarrollar un catalizador eficiente y selectivo para los dos compuestos, por la dificultad del segundo (4,6-DMDBT) de desulfurarse en las condiciones convencionales de HDS profunda.

Aún no se dilucida el rol del promotor en la HDS profunda, por las pruebas de dispersión sólo tuvo efecto positivo en un catalizador (3) y negativo en el catalizador 5. Propuestas recientes relacionan la presencia del promotor con una estabilización en la formación de vacancias, disminución de barreras de los intermediarios y estados de transición (sección 2.5) [67].

Resultados y discusión

Otro efecto es el cambio en la densidad electrónica del sólido, como es de esperarse, la adición de NiS al MoS₂ tiene implicaciones electrónicas en la superficie [68]. Los resultados obtenidos con MoS₂ sin NiS en la HDS muestran que se forman principalmente productos hidrogenados, la desulfuración no es completa [3, 12]. Al adicionar el promotor, los productos de desulfuración se incrementan, lo cual comprobaría el efecto electrónico del Ni hacia formación de sitios activos en la hidrogenólisis del enlace C-S y distorsión de la densidad electrónica de la fase activa. Si hay modificación de la densidad electrónica de la superficie de MoS₂, la transferencia de carga para NiS-MoS₂ debe tener mayor magnitud que para MoS₂ por lo observado experimentalmente.

La única diferencia entre los catalizadores estudiados es el soporte, sólo en el catalizador (4) se varió la cantidad de fase activa y promotor. El efecto que tiene el soporte en este estudio es, a simple vista, sobre las características texturales y morfológicas del catalizador: área superficial, arreglo poroso, dispersión y tamaño de sulfuros. Últimamente se ha reivindicado el papel del soporte en la actividad catalítica [69], mayores o menores interacciones con la fase activa y con el promotor. En el caso del TiO₂ [70], por sus propiedades de semiconductor se ha propuesto su participación electrónica en la reacción. El ZrO₂, por ser del mismo grupo, se ha contemplado para ofrecer la misma posibilidad, es tema de trabajos más largos.

Por la distribución de productos de los catalizadores evaluados se puede establecer el mecanismo de desulfuración para DBT (Figura 4.5.8).

La presencia de 4H-DBT está en los productos de reacción, el 6H-DBT no se observa, sin embargo, el CHB sólo puede deberse a la desulfuración de este. Como se vio para (2) y (3) la hidrogenación a porcentajes de conversión elevados de DBT, es posible la hidrogenación de BF para dar

CHB. La hidrogenación para dar 4H-DBT y 6H-DBT se puede considerar estado estacionario. La desulfuración de 6H-DBT es muy rápida, en 1-4 tanto como la desulfuración directa.

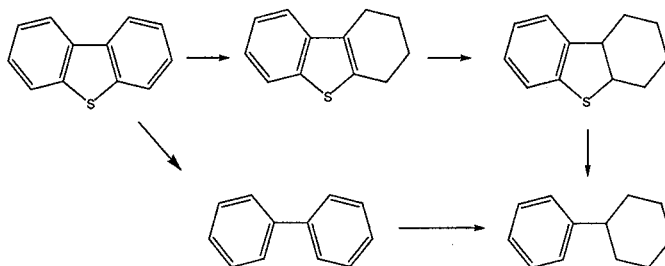


Figura 4.5.8. Esquema de desulfuración de DBT

El esquema de desulfuración del 4,6-DMDBT es distinto. Para este compuesto sí están presentes 4H-4,6-DMDBT y 6H-4,6-DMDBT, la desulfuración de este último lleva a la formación del producto principal de reacción para (MCHT) los 5 catalizadores, el DMBF apenas aparece. El precursor del DMDCH puede ser el TH-4,6-DMDBT (desulfuración) y MCHT (hidrogenación).

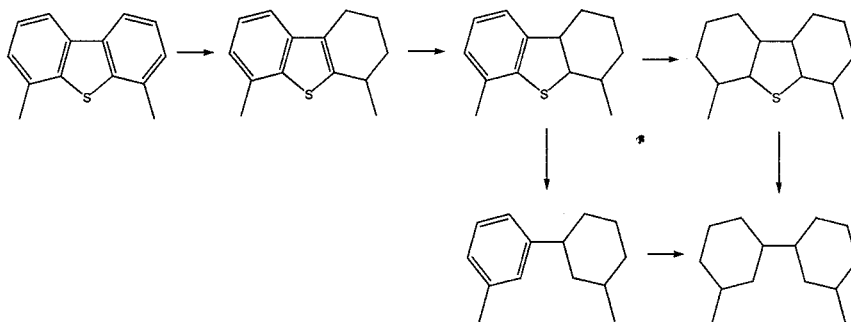


Figura 4.5.9. Esquema de desulfuración de 4,6-DMDBT.

Resultados y discusión

La diferencia más notable entre los esquemas de desulfuración de ambos dibenzotiofenos estudiados es que la DSD posible en DBT y es muy escasa para 4,6-DMDBT, por lo que se puede prescindir del DMBF en el mecanismo de desulfuración. Ambos poseen HID, más marcada en 4,6-DMDBT, sus productos hidrogenados se detectan en los reportes del cromatógrafo directamente como 6H-4,6-DMDBT e indirectamente por la aparición del DMDCH que puede ser del TH-4,6-DMDBT.

5. Conclusiones

Conclusiones

La ruta preferente para la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT es HID. El producto más estable de desulfuración será el DCH y DMDCH, respectivamente. Los compuestos (DBT y 4,6-DMDBT) no muestran preferencia en rutas diferentes para la HDS.

Los valores de NICS como índice local de reactividad señalan el efecto que tienen los metilos en los anillos aromáticos. Los metilos en 4,6-DMDBT tienen efecto inductivo, por lo tanto, estabilizan los anillos aromáticos del 4,6-DMDBT y hacen su hidrogenación ligeramente menos favorable que para el caso de DBT. La adsorción en forma plana de DBT y 4,6-DMDBT en la superficie de MoS_2 será de tres anillos aromáticos condensados. La coordinación a los sitios activos es diferente a la de los fluorenos similares. La hidrogenación paulatina va teniendo efecto en la aromaticidad de los anillos adyacentes.

El efecto directo del soporte en la fase activa varía por las interacciones establecidas entre éste y el Mo. La diferencia está en la influencia sobre las características de la fase activa y del promotor.

Dos catalizadores desarrollados presentaron actividad elevada en la HDS de la mezcla de DBT y 4,6-DMDBT, llegando a la misma conversión final entre ellos. Cumplen con algunas normas de cantidad de azufre, concentración final de azufre fue menor de 30 ppm para cada compuesto.

El área superficial alta del catalizador no garantiza la mayor actividad catalítica. Mayor dispersión de la fase activa sí está relacionada con la mayor actividad, también menor longitud de los sulfuros. Tampoco el catalizador con mayor cantidad de NiMo tuvo mayor actividad, la distribución uniforme de los sulfuros en el catalizador parece ser importante.

El análisis de distribución de productos para cada catalizador enfatiza la diferencia entre ellos. Aunque lleguen a la misma conversión, la ruta seguida a lo largo de la evaluación no es la misma.

Conclusiones

Para diseñar un catalizador cada vez más eficiente hay que buscar un balance perfecto entre sitios de HID y DS. El catalizador por antonomasia no convierte bien por su poca capacidad para hidrogenar, asimismo, hay catalizadores que hidrogenan pero no rompen enlaces C-S. El éxito de los catalizadores desarrollados estribó en proporción adecuada entre HID y DS.

DBT y 4,6-DMDBT presentan diferencias en sus rutas de desulfuración. El primero puede irse por DSD, mientras que el segundo no, la desulfuración del segundo se presenta únicamente cuando el reactante está convertido en 6H-4,6-DMDBT. Estudios de estructura electrónica más detallados, considerando la interacción de los hidrocarburos con la superficie del catalizador, podrán ayudar a mejorar el entendimiento del problema.

6. Bibliografía

1. www.imp.mx.
2. Dumeignil et al. *Applied Catalysis A: General*, **289** 51 (2005).
3. F. Bataille et al. *Journal of Catalysis*, **191** 409 (2000).
4. T. Song et al. *Energy & Fuels*, **20** 2344 (2006).
5. M. J. Girgis y B. C. Gates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** 2021 (1991).
6. J. J. García et al. *Organometallics*, **23** 4534 (2004).
7. S. Cristol et al. *Journal of Catalysis*, **224** 138 (2004).
8. X. Rozanska et al. *Journal of Catalysis*, **208** 89 (2002).
9. I. García-Cruz et al. *Energy & Fuels*, **19** 998 (2005).
10. H. Topsøe, B. S. Clausen y F. E. Massot. "Hydrotreating Catalysis". Springer-Verlag, 1996.
11. R. Augustine. "Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist". Marcel Dekker Inc., 2000.
12. O. Y. Gutiérrez Tinoco. "Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico. Caracterización y aplicación en catalizadores de HDS." Tesis de maestría, Fac. de Química, UNAM, 2005.
13. J. B. Moffat. "Theoretical aspects of heterogeneous catalysis" Van Nostrand Reinhold Catalysis series.
14. M. Vrinat et al. *Catalysis Today*, **107-108** 570 (2005).
15. H. Yang et al. *Energy & Fuels*, **17** 387 (2003).
16. H. Yang et al. *Catalysis Letters*, **97** 217 (2004).
17. J. F. Paul y E. Payen. *J. Phys. Chem. B.*, **107** 4057 (2003).
18. X. Auvray et al. *Colloids and Surfaces*, **123-124** 247 (1997).
19. M. R. Porter, Maurice R. Porter. "Handbook of surfactants". Blackie academics & professional. 2a. ed. (1994).
20. Pedro Bosch. *Materiales avanzados*, **5** 7 (2005).
21. D. Zhao et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **120** 6024 (1998).

22. K. Flodström y V. Alfredsson. *Microporous and Mesoporous Materials*, **59** 167 (2003).
23. R. K. Iler. "*The chemistry of silica*" John Wiley & sons, 1979.
24. D. R. Hattie. Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 111 426 (1928).
25. V. Z. Fock. *Physik*, **61** 126 (1939).
26. E. A. Hylleraas. *Physik*, **48** 469 (1928).
27. D. P. Craig. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **200** 474 (1950).
28. S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **201** 125 (1950).
29. C. Mollér, M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, **46** 618 (1934).
30. P. Hohenberg, W. Khon. *Phys. Rev.*, **136**, B864, (1964).
31. W. Khon, L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **140** A1133 (1965).
32. A. Szabo, N. S. Ostlund, "*Modern Quantum Chemistry*". McMillan Publishing Co. Inn. New York, 1982.
33. I. N. Levine. "*Química Cuántica*" Pearson educación, 2001.
34. R. G. Parr. W. Yang. "*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*". Oxford, New York, USA 1989.
35. N. W. Ascroft, N. D. Nermin. "*Solid State Physics*". Saunders College, Philadelphia, USA, 1976.
36. J. C. Salter. "*Quantum theory of molecular and solids, Vol. 4: The self-consistent field form molecular and solids*". McGraw-Hill, New York, 1974.
37. R. O Jones, O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.*, **61** 689 (1989).
38. M. Ernzerhof, G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, **110** 5029 (1999).
39. P. Perdew et al. *Phys. Rev. Lett.*, **77** 3865 (1996).
40. S. J. Vosko et al. *Can. J. Phys.*, **58** 1200 (1980).
41. P. J. Feibelman et al. *J. Phys. Chem. B*. **105** 4018 (2001).
42. B. Hammer et al. *Phys. Rev. B*. **59** 7413 (1999).
43. A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** 5648 (1993).

Bibliografía

44. A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38** 3098 (1988).
45. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B*. **37** 785 (1988).
46. A. Ricca et al. *J. Phys. Chem.* **98** 12899 (1994).
47. L. Rodriguez-Santiago et al. *J. Chem. Phys.* **105** 9966 (1996).
48. A. Markovits et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 509 (1999).
49. C. Sousa et al. *J. Phys. Chem. B*. **105** 1817 (2001).
50. B. Delley. *J. Chem. Phys.* **92** 508 (1990).
51. W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople. "Ab initio Molecular Orbital". John Wiley & Sons Inc., New York, 1986.
52. M. J. Frisch et al. Gaussian 98 Revision A.7; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA USA, (1998).
53. M.W. Schmidt et al. *J. Comput. Chem.*, **14** 1347 (1993).
54. T. A. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
55. R. T. Morrison, R. N. Boy, "Química Orgánica". Pearson Education, México, 1998.
56. Alan R. Katritzky. *J. Org. Chem.*, **63** 5228 (1998).
57. I. García-Cruz et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** 314 (2004).
58. P. von Ragué Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **118** 6317 (1996).
59. J. Hernández-Trujillo et al. *Chem. Phys.*, **308** 181 (2005).
60. O. Y. Gutiérrez et al. *Catalysis Today*, **116** (2006) 485.
61. S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.
62. J. Reyes Cabrera. "Desarrollo de catalizadores de HDS soportados en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con Al" Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 2005.
63. R. S. Weber. *Journal of Catalysis*, **151** (1995) 470.
64. F. Delannay. "Characterization of heterogeneous catalysts" 1a ed. Marcel Dekker Inc., 1984.

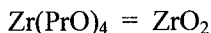
Bibliografía

65. F. Pérez. "Efecto de la carga metálica en los catalizadores NiMo/ZrSBA-15" Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2006.
66. A. N. Startsev. *Kinetics and Catalysis*, 40 (1999) 811.
67. E. Payen. *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 51.
68. A. Travert et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 7084.
69. Coulier. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 5897.
70. J. Ramírez et al. *Catalysis Letters*, 56 (1998) 29.

7. Apéndices

Modificación de SBA-15 con ZrO₂

Estequiometría de reacción



0.5 g de ZrO₂ corresponden a 4.05 mmol, reacción 1:1, el volumen necesario del precursor es:

$$(4.05 \times 10^{-3} \text{ mol})(327.58 \text{ g/mol}) \left(\frac{1 \text{ ml}}{1.058 \text{ g}} \right) = 1.256 \text{ mL}$$

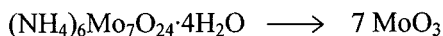
El Zr(PrO)₄ está al 70 %,

$$1.265 \text{ mL} \left(\frac{100}{70} \right) = 1.8 \text{ mL}$$

Impregnación de Mo al soporte

Los cálculos se hacen para 1 g de catalizador.

La impregnación obedece a la reacción,



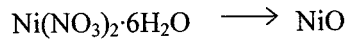
Los cálculos para x % de MoO₃ se hicieron con la estequiometría 1:7 entre el precursor y la fase activa.

$$m_{\text{precursor}} = \left(\frac{X(\text{g})/100}{143.94 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{1}{7} \right) (1235.86 \text{ g/mol}) = 1.226 \times 10^{-2} X(\text{g})$$

donde X es el porcentaje en peso de la fase activa en el catalizador (12 y 18).

Impregnación de Ni al soporte

Los cálculos para impregnar Ni se hacen de manera similar al Mo, con la estequiometría 1:1:

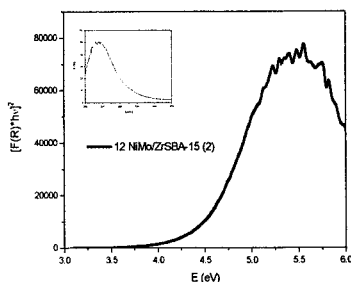


$$m_{\text{precursor}} = \left(\frac{X(\text{g})/100}{74.69 \text{g/mol}} \right) \left(\frac{1}{1} \right) (290.81 \text{g/mol}) = 3.89 \times 10^{-2} X(\text{g})$$

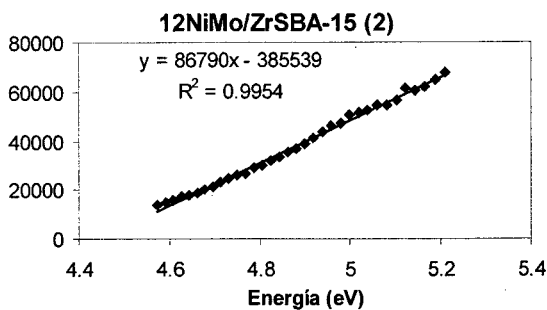
donde X es el porcentaje en peso del promotor en el catalizador (3 y 4.5).

Cálculo de energía de borde

El procedimiento se realizó como el propuesto en [63] se transformó el espectro y se trazó una línea que intersectara a las abscisas.



La parte lineal se toma y se traza una línea que intersecta al eje; se tomaron la mayor cantidad de puntos y se obtuvo la ecuación de la recta, haciendo $y = 0$, el valor obtenido es la energía de borde.



$$E_g (eV) = \frac{385539}{86790} = 4.44 eV$$

El mismo procedimiento se siguió para los demás catalizadores con y sin Ni.

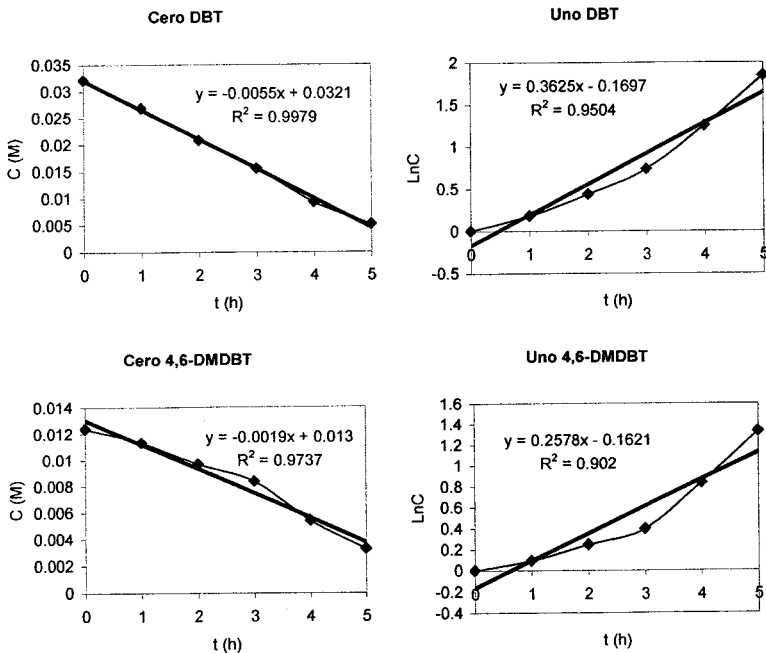
Constantes de velocidad

Las constantes para la evaluación de la actividad catalítica se obtuvieron con el método integral. Se analizaron dos posibles pseudo órdenes de reacción, obteniéndose mejor coeficiente de correlación lineal para el pseudo orden cero. Las ecuaciones son:

$$C_t = -k_0t + C_0 \quad \text{orden cero}$$

$$\ln(C_t) = -k_1t + \ln(C_0) \quad \text{orden uno}$$

Se toman el mayor número de puntos posible a tiempos donde la reacción se ajusta al orden de reacción, a estos tiempos las reacciones de competencia y colaterales no alteran los equilibrios fisicoquímicos.

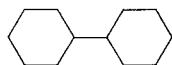


Apéndices

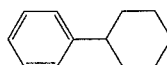
Las constantes corresponden al catalizador 12NiMo/ZrSBA-15 (1). Para los demás se siguió la misma metodología. Cada constante se divide entre 0.15 g y se obtiene la constante reportada por 1 g de catalizador.

Productos presentes en la mezcla de reacción

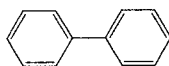
HDS de DBT



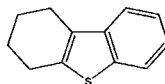
DCH Diciclohexilo



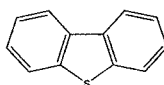
CHB Ciclohexilbenceno



BF Bifenilo

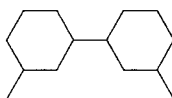


4H-DBT Tetrahidro-4,6-dimetilbenciofeno

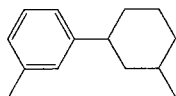


DBT Dibenciofeno

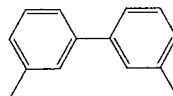
HDS de 4,6-DMDBT



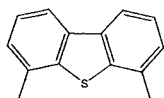
DMDCH Dimetildiciclohexilo



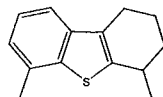
MCHT Metildiciclohexiltolueno



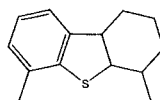
DMBF Dimetilbifenilo



4,6-DMDBT 4,6-Dimetildibenciofeno



4H-4,6-DMDBT Tetrahidro-4,6-dimetilbenciofeno



6H-4,6-DMDBT Hexahidro-4,6-dimetilbenciofeno

Glosario de abreviaturas

Abreviatura	Significado
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CUS	Sitios de coordinación insaturados
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
DRX de a. b.	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DRX de polvos	Difracción de rayos X de polvos
DSD	Desulfuración directa
E_a	Energía de activación
EER	Energía de estabilización por resonancia
E_g	Energía de borde de absorción
EO	Óxido de etileno
FID	Detector de ionización de flama
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HF	Hartree-Fock
HID	Hidrogenación
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	Último orbital ocupado de mayor energía
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
KS	Kohn y Sham
LDA	Aproximación de densidad local
LSDA	Aproximación de densidad local de espín
LUMO	Primer orbital desocupado de menor energía
NICS	Desplazamientos químicos de núcleos independientes
PO	Óxido de propileno
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SMT	Sulfuros de metales de transición
TEOS	Tetraetilortosilicato
TS	Estado de transición

Productos de HDS del DBT

Abreviatura	Significado
DBT	Dibenzotiofeno
2H-DBT	Dihidrodibenzotiofeno
4H-DBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
6H-DBT	Hexahidrodibenzotiofeno
TH-DBT	Duodecahidrodibenzotiofeno
S-DBT	2-Fenilbencenotiol
S-6H-DBT	2-Ciclohexilbencenotiol
S-TH-DBT	2-Ciclohexilciclohexanotiol
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DCH	Diciclohexilo

Productos de HDS del 4,6-DMDBT

Abreviatura	Significado
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
2H-4,6-DMDBT	Dihidro-4,6-dimetildibenzotiofeno
4H-4,6-DM DBT	Tetrahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno
6H-4,6-DM DBT	Hexahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno
TH-4,6-DM DBT	Duodecahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno
S-4,6-DM DBT	2-Metil-6-(3-metilfenil)bencenotiol
S-6H-4,6-DM DBT	2-Metil-6-(3-metilciclohexil)bencenotiol
S-TH-4,6-DM DBT	2-Metil-6-(3-metilciclohexil)ciclohexanotiol
DMBF	Dimetilbifenilo
MCHT	Metilciclohexiltolueno
DMDCH	Dimetildiciclohexilo