

Efecto de la incorporación de azufre en Ni₂Mo₃N sobre la HDS de tiofeno: Correlación entre la energía de adsorción y la conversión

Effect of sulfur incorporation on Ni₂Mo₃N over thiophene HDS: Correlation between the adsorption energy and the conversion

KARLA MARTÍNEZ-FIGUEREDO^{1,2}, RAQUEL DEL TORO¹, DAVID COLL², PAULINO BETANCOURT-FIGUEROA³, ALBA B. VIDAL^{4,*}

¹Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies. Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). AP. 20362. Altos de Pipe, Venezuela.

²Laboratorio de Fisicoquímica Teórica de Materiales. Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). AP. 20362. Altos de Pipe, Venezuela.

³Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Universidad Central de Venezuela (UCV). Facultad de Ciencias. AP. 4067. Caracas, Venezuela

⁴Laboratorio de Química Física y Catálisis Computacional. Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). AP. 20362. Altos de Pipe, Venezuela.

avidal@ivic.gob.ve

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo un estudio teórico-experimental del efecto de la incorporación de azufre en la fase activa del catalizador Ni₂Mo₃N sobre la conversión de tiofeno en la reacción de HDS, con el fin de determinar la existencia de una correlación entre la energía de adsorción y la conversión de tiofeno. El nitruro de NiMo se sintetizó utilizando el método convencional de reacción a temperatura programada (TPRx). Se evaluó la conversión de tiofeno y se comprobó que la sulfuración es un paso primordial para la activación del nitruro de NiMo, ya que se observó una conversión de tiofeno de 21%, valor que representó el doble de la conversión mostrada por el catalizador sometido a un pre-tratamiento de reducción con H₂. Se realizó un modelaje computacional basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) para evaluar la energía de adsorción de tiofeno en un modelo de superficie con y sin la incorporación de átomos de azufre. Se determinó que las superficies presulfuradas presentaron energías de adsorción moderadas (entre -6 y -7 kcal/mol) con respecto a las superficies sin la incorporación de azufre (entre -28 y 48 kcal/mol). También se evaluó la transferencia de densidad electrónica entre la superficie y la molécula de tiofeno y se observó que existe una mayor transferencia en la superficie sin azufre. Con los resultados obtenidos experimentalmente y a través de cálculos teóricos se puede inferir que la conversión obtenida puede estar relacionada con la fuerza con la que la molécula de tiofeno interacciona con la superficie del catalizador, que se refleja en los valores de energías de adsorción.

Palabras Claves: DFT, energía de adsorción del tiofeno, hidrodesulfuración, Ni₂Mo₃N

ABSTRACT

In this work, it was carried out a theoretical and experimental study of the effect of sulfur incorporation on the active phase of Ni₂Mo₃N catalyst over thiophene conversion on the HDS reaction, in order to determine the existence of a correlation between the energy of adsorption and conversion thiophene. The NiMo nitride was synthesized using the conventional method of temperature-programmed reaction (TPRx). The conversion of thiophene was evaluated and it was found that the sulfidation seems to be primary step for the activation of the NiMo nitride, since it was observed a thiophene conversion of 21%, value which is twice higher than the value shown by the catalyst exposed to a pre-reduction treatment with H₂. A computational modeling based on Density Functional Theory (DFT) calculations was performed to evaluate the energy of adsorption of thiophene in a surface model with and without the incorporation of sulfur. It was found that presulfided surfaces showed moderate adsorption energy (between -6 and -7 kcal/mol) compared to the surfaces without the incorporation of sulfur (between -28 and 48 kcal/mol). Through Experimental results and theoretical calculations could be inferred that the conversion obtained can be related to the strength with which the thiophene molecule interacts with the catalyst surface, which it reflected on the values of adsorption energies.

Keywords: DFT, hidrodesulfurization, Ni₂Mo₃N, thiophene adsorption energy.

INTRODUCCIÓN

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso industrial de gran interés tecnológico y de investigación básica debido a que las regulaciones ambientales a nivel mundial son cada vez más exigentes sobre el contenido de azufre en combustibles derivados del petróleo (<10 ppm) [1]. Diferentes alternativas se han propuesto para cumplir con estas legislaciones, entre las que se destaca la búsqueda de mejores catalizadores. Recientemente, los nitruros de metales de transición se han estudiado como una alternativa para sustituir los catalizadores convencionales de sulfuro de molibdeno (MoS_2) promovidos con níquel y/o cobalto soportados en γ -alúmina, ya que han demostrado un gran potencial como catalizadores muy activos para este tipo de procesos [2]. En esta búsqueda, el nitruro de níquel molibdeno ($\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$) ha atraído la atención como potencial catalizador.

Por otra parte, algunos estudios experimentales reportan la incorporación de azufre en la fase activa de catalizadores de carburos y nitruros de metales de transición, cuando estos son sometidos a un pretratamiento de sulfuración. Estos estudios plantean la formación de una capa delgada tipo sulfuro sobre la superficie del catalizador. La fase resultante se propone que sea más activa, selectiva y estable en el proceso de HDS [2, 3]. En este sentido, la finalidad de este trabajo es estudiar el efecto de la incorporación de azufre en el catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ a nivel teórico y experimental para utilizarlo en la reacción de HDS con el propósito de determinar una correlación entre la energía de adsorción de tiofeno sobre la superficie del catalizador y la conversión de tiofeno determinada experimentalmente.

PARTE EXPERIMENTAL

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

Técnicas de caracterización de los catalizadores. Se determinó la formación de las fases cristalinas presentes en el material oxídico y nitrurado. Este análisis se realizó en un difractómetro SIEMENS 5005D utilizando la radiación $\text{K}\alpha_{1,2}$ del Cu (1.54247\AA) y para la determinación de las fases cristalinas se empleó la base de datos: Power Diffraction File, 1995.

Para verificar los grupos funcionales y la naturaleza de las especies adsorbidas en el material nitrurado se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo MAGNA 560, con pastillas 95% KBr para FT-IR medio (rango de barrido: $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$).

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

Evaluación de hidrodesulfuración de tiofeno. Se colocaron aproximadamente 250 mg del catalizador en un reactor de vidrio en el interior de un horno. Se programó el horno para realizar un proceso de calentamiento desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 16 °C/min, bajo un flujo de 100 mL/min del gas de pre-tratamiento y se mantuvo a 350 °C por 2 h. Se aplicó al catalizador sólo una de las siguientes etapas de activación: presulfuración (CS₂/H₂) o reducción (H₂). Estas etapas se realizaron con el propósito de eliminar óxidos procedentes de la pasivación y así obtener un catalizador activo y estable.

La reacción de HDS de tiofeno se realizó a la temperatura de 350 °C bajo un flujo de 100 mL/min de hidrógeno saturado de tiofeno (C₄H₄S/H₂). La conversión de tiofeno se determinó con un cromatógrafo de gases Varian 3700, provisto de una columna empacada Porapak 80/100 de 0,91 m de largo y un detector de ionización a la llama (FID).

Metodología computacional. Los cálculos teóricos se llevaron a cabo con el programa VASP (Viena Ab-Initio Simulation Package) [6] basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los efectos de correlación e intercambio se consideraron usando la aproximación generalizada del gradiente (GGA) y el funcional PBE [7]. Para simular la interacción de los electrones de valencia con los núcleos atómicos y los electrones internos se utilizaron pseudo-potenciales. Se empleó un cutoff de energía de 450 eV y el método de smearing de Gaussian de 0,05 eV. La integración sobre la primera zona de Brillouin se realizó sobre una red de puntos k empleando el método de Monkhorst-Pack [8]. Se utilizó una malla de puntos k de 10x10x10 para la estructura cristalina de Ni₂Mo₃N, el cual pertenece al grupo espacial *P4₁32* con los parámetros de red experimentales $a = b = c = 6,634 \text{ \AA}$ [9]. Para estudiar la superficie del sólido se realizó un corte en la dirección del plano (110) dejando un vacío de 18 Å entre las celdas. Se utilizó un modelo con seis capas con una malla de puntos k de 3x2x1.

Se estudió la adsorción de tiofeno sobre la superficie (110) con y sin la incorporación de átomos de azufre para evaluar el efecto en la energía de adsorción y determinar el modo de adsorción más favorecido de la molécula. La energía de adsorción se calculó a través de la Ec. (1):

$$E_{ads} = E(\text{tiofeno/superficie}) - [E(\text{tiofeno}) + E(\text{superficie})] \quad (1)$$

donde E(tiofeno/superficie), E(superficie) y E(tiofeno) son las energías totales obtenidas por DFT de la superficie con la molécula de tiofeno adsorbida, la superficie y la molécula de tiofeno en fase gas, respectivamente.

Se realizó un análisis de carga de Bader [10] para evaluar la transferencia de densidad electrónica entre la superficie y la molécula de tiofeno después de la adsorción utilizando como referencia la molécula en fase gaseosa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del catalizador. La Figura 1 muestra el análisis por difracción de rayos X del precursor oxídico y el nitrato de níquel-molibdeno no soportado (NiMo). La fase precursora

presenta señales de difracción que coinciden con la fase NiMoO_4 (PDF N^o33-0948). El nitruro sintetizado corresponde a la fase cristalina $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ [2, 9,11, 12], además en el difractograma también se pueden observar la formación de las fases $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ (PDF N^o29-0931) y Ni_3N (PDF N^o10-0280).

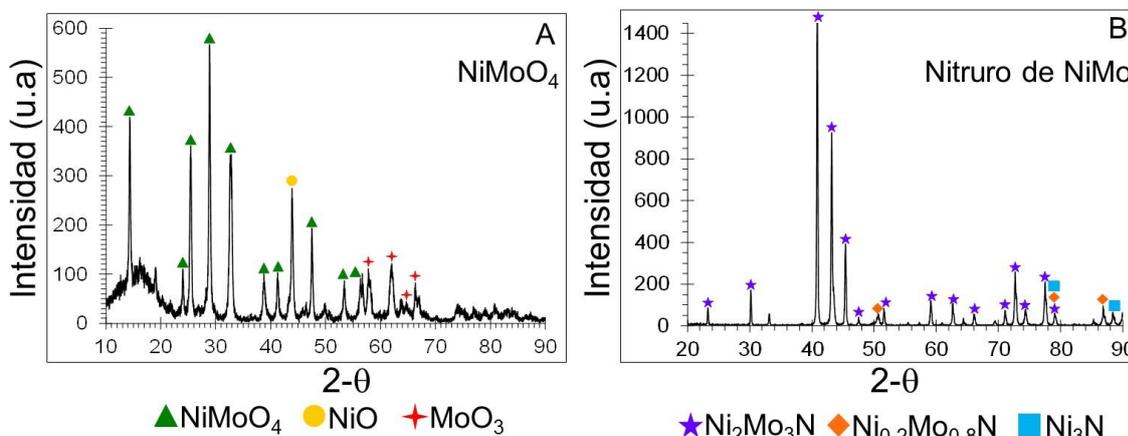


Figura 1. Difractograma de rayos X de: A- NiMoO_4 B- nitruro de NiMo sintetizado.

La Figura 2 muestra el espectro IR del catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ no soportado, en la cual se observa una banda de absorción ancha e intensa con dos picos entre 3000 y 3500 cm^{-1} , por lo que, se presume que además de estiramientos de enlaces y grupos O-H [13], también hay estiramientos de intensidad media debido a la presencia de aminas sobre la superficie, consecuencia del proceso de nitruración para la formación del catalizador $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. En este sentido, la banda de absorción alrededor de 1631 cm^{-1} puede ser asignada a las deformaciones en aminas primarias como consecuencia de su presencia en la superficie del catalizador. Adicionalmente, el espectro IR exhibe una banda a 867 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a óxidos presentes en la superficie del catalizador [14] como consecuencia del proceso de pasivación. Por otra parte, la banda de 1400 cm^{-1} es debida al KBr presente en las pastillas utilizadas para realizar el análisis de IR.

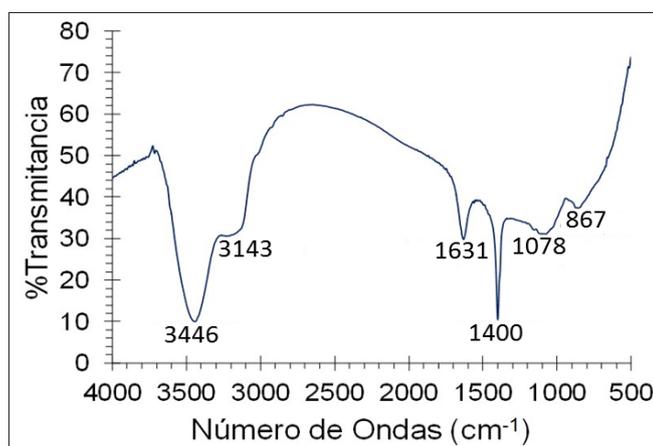


Figura 2. Espectro IR del catalizador de $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Los resultados de análisis elemental del catalizador presentados en la Tabla 1 evidencian que el contenido de nitrógeno del catalizador Ni_2Mo_3N parece ser consistente con el contenido de nitrógeno estequiométrico calculado. La deficiencia de N alrededor del 12% respecto al valor esperado, está relacionado posiblemente a la no obtención de una única fase cristalina de nitruro de NiMo, provocando distintas incorporaciones de N en el sólido, aunado a la transformación de todos éstos en óxidos metálicos a nivel superficial por la pasivación.

Tabla 1. Análisis elemental del catalizador de Ni_2Mo_3N .

Catalizador	%Peso/Peso		
	N	C	S
Ni_2Mo_3N	2,948 (3,341)*	0,000	0,000

*porcentaje de nitrógeno teórico en Ni_2Mo_3N .

Evaluación de hidrodesulfuración de tiofeno. Antes de realizar los ensayos catalíticos de la reacción de HDS de tiofeno, el catalizador de Ni_2Mo_3N fue sometido a dos procesos de pre-tratamiento, presulfuración con una mezcla de CS_2/H_2 y reducción con H_2 . En la Figura 3 se muestra el porcentaje de conversión del catalizador en estado estacionario, se puede evidenciar que la conversión del catalizador en la reacción de HDS de tiofeno con el pre-tratamiento de sulfuración es de 21% y representa el doble del valor de la conversión mostrada por el catalizador cuando sólo se le aplicó el pre-tratamiento de reducción con H_2 , el cual fue de 10%. Este resultado sugiere que la sulfuración es un paso primordial en la activación del nitruro de NiMo para la reacción de HDS de tiofeno. Además, se puede presumir que la fase activa para este tipo de reacción puede ser vista como una capa delgada de sulfuro de NiMo soportada sobre Ni_2Mo_3N , como fue reportado por Bussell y colaboradores [2].



Figura 3. Conversión de tiofeno en el estado estacionario, del catalizador Ni_2Mo_3N sometido a las etapas de activación por presulfuración y por reducción con H_2 .

En la Tabla 2 se muestra el análisis elemental del catalizador Ni_2Mo_3N con la activación por presulfuración y por reducción con H_2 , antes y después de la reacción de HDS de tiofeno. Se observa en el caso de la presulfuración que el contenido de azufre en el catalizador antes de la reacción presenta un valor de 5,138% el cual proviene de la corriente de CS_2/H_2

aplicada, mientras que el porcentaje mostrado luego de la reacción de HDS de tiofeno es de 6,632%. Para el caso de la activación por reducción con H_2 se puede observar un incremento del contenido de azufre desde 0 % hasta 1,439%, lo que sugiere que se produce la presulfuración del catalizador debido al azufre proveniente de la corriente de tiofeno. Los resultados obtenidos sugieren que se produce la formación de la fase sulfuro de NiMo [2], la cual se genera en mayor proporción cuando el Ni_2Mo_3N es sometido a la etapa de activación por presulfuración, por lo que se produce un incremento en conversión del nitrato de NiMo.

Tabla 2. Análisis elemental del catalizador Ni_2Mo_3N sometido a la etapa de activación por presulfuración y por reducción con H_2 antes y después de la reacción de HDS de tiofeno.

Etapas de activación	Ni_2Mo_3N	N(%p/p)	C(%p/p)	S (%p/p)
Sulfuración (CS_2/H_2)	Antes HDS	2,327	1,386	5,138
	Post-HDS	2,551	1,518	6,632
Reducción (H_2)	Antes HDS	2,948	0,000	0,000
	Post-HDS	2,742	0,411	1,439

Adsorción de tiofeno sobre la superficie (110_3NiN). Para estudiar la adsorción de tiofeno se utilizó la superficie (110) la cual fue determinada como la más estable. El modelo de la superficie se muestra en la Figura 4 (superficie 110_3NiN), el cual presenta dos sitios de adsorción diferentes. Estos sitios de adsorción fueron etiquetados como Ni^* y tri-coordinado. El sitio Ni^* consiste en un solo átomo de níquel, mientras que el sitio tri-coordinado consiste en dos átomos de molibdeno y un átomo de níquel enlazados entre sí.

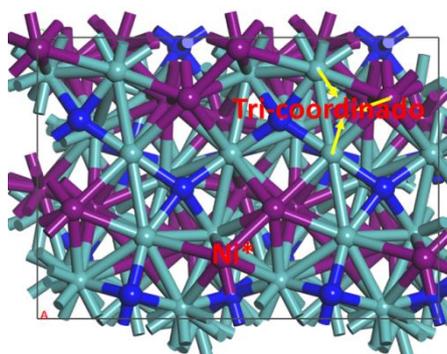


Figura 4. Vista desde arriba del modelo de la superficie 110_3NiN donde se indican los sitios iniciales de coordinación del tiofeno. Las esferas moradas, verdes y azul oscura son los átomos de Ni, Mo y N respectivamente.

En la Figura 5 se muestra la adsorción de la molécula de tiofeno en el sitio Ni^* (Figura 5A, modelo I) y en el sitio tri-coordinado (Figura 5B, modelo II). Para la adsorción del tiofeno en el sitio Ni^* se obtuvo un modo de adsorción η^3 donde el átomo de azufre se encuentra enlazado a un átomo de níquel y los átomos de carbono C2 y C3 están enlazados al átomo de níquel adyacente (modelo I). En el modelo II que corresponde al sitio tri-coordinado, se observó que durante la adsorción de la molécula de tiofeno se generó la ruptura del enlace S-C2. En este sistema, el átomo de azufre se encuentra enlazado los tres átomos del sitio tri-coordinado (dos Mo y un Ni), mientras que el átomo de carbono C5 solo está enlazado al átomo de níquel. El átomo de carbono C2 se encuentra enlazado a un sitio tri-coordinado adyacente.

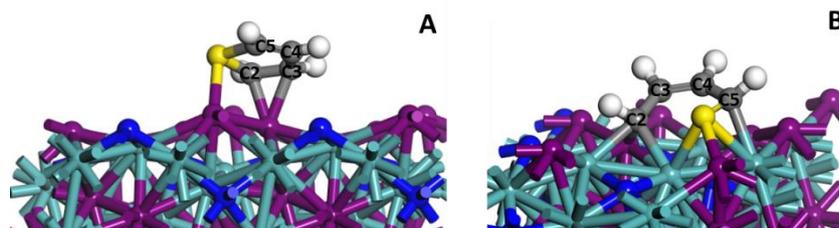


Figura 5. Vista lateral de la adsorción de tiofeno sobre **A-** el sitio Ni* (modelo I). **B-** el sitio tri-coordinado (modelo II) para el modelo de superficie reducida. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H, respectivamente.

En la tabla 3 se muestran las energías de adsorción para los modelos I y II. Al comparar las energías de adsorción de la molécula de tiofeno de los dos modelos estudiados para la superficie 110_3NiN, se obtiene que la adsorción del tiofeno en el modelo II es el proceso más exotérmico por lo que se sugiere que este tipo de adsorción es la más estable energéticamente. Es importante resaltar que la energía de un proceso de quimisorción varía entre -6 a -100 kcal/mol aproximadamente, y que este proceso es muy diferente si la molécula adsorbida se disocia o no, por lo que puede ser descrita como una adsorción asociativa o disociativa. En la adsorción asociativa, la molécula es adsorbida sin fragmentación, mientras que en adsorción disociativa la molécula se adsorbe después de su descomposición en uno o más fragmentos [15]. En los modelos estudiados se obtuvo que para el modelo I la quimisorción fue de tipo asociativa, mientras que para el modelo II la adsorción fue disociativa.

Tabla 3. Energías de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el modelo de superficie reducida, modelos I y II. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.

Modelo	E_{ads} (kcal/mol)	d (S-C) Å		d (C-C) Å	d (C-C) Å	d (C-C) Å
		S-C2	S-C5	C2-C3	C3-C4	C4-C5
I	-28,85	1,779; 1,752 (1,714)		1,439 (1,376)	1,445 (1,423)	1,367 (1,376)
II	-48,23		----; 1,837 (1,714)	1,452 (1,376)	1,399 (1,423)	1,447 (1,376)

Por otra parte, al comparar las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre con respecto a la molécula adsorbida en el modelo I se puede observar que durante la adsorción se produce el elongamiento de los enlaces S-C2, S-C5 y C2-C3 (Tabla 3). En el caso particular del enlace C2-C3, este pasa de ser un enlace doble (1,376 Å) a un enlace simple (1,439 Å), con la inclinación fuera del plano del tiofeno de los enlaces C2-H y C3-H debido a la rehibridización del enlace C2-C3; a pesar de los cambios en las longitudes de enlace la molécula de tiofeno adsorbida no se fragmenta. Por otro lado, para la adsorción en el modelo II se produce la ruptura del enlace S-C2 y el elongamiento de los enlaces S-C5, C2-C3 y C4-C5. En el caso particular de los enlaces C2-C3 y C4-C5, estos pasan de ser enlaces dobles (1,376 Å) a enlaces simples (1,452 y 1,447 Å, respectivamente), además, el enlace C3-C4 pasa de ser un enlace simple (1,423 Å) a un enlace doble (1,399 Å).

Al realizar el análisis de cargas de Bader en los modelos estudiados se observó que existe una transferencia de densidad electrónica desde la superficie a la molécula de tiofeno

adsorbida de 0,65e en el modelo I y 1,66e en el modelo II con respecto a la molécula libre (fase gaseosa). La mayor transferencia de densidad electrónica observada en el modelo II se debe a que existe un mayor número de átomos del adsorbato interactuando con la superficie debido a la ruptura del enlace S-C2.

Adsorción de tiofeno sobre la superficie (110_3NiN) con azufre. Muchos autores en la literatura plantean la formación de una capa tipo sulfuro sobre la superficie del catalizador en condiciones de HDS [2, 3]. Con las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, se logró determinar la incorporación de azufre en el material; sin embargo, no se conoce con certeza la estructura que adopta la superficie después de la adsorción de azufre. Con el objetivo de simular las condiciones del pre-tratamiento de sulfuración se planteó como aproximación inicial la adsorción de azufre sobre la superficie sin la incorporación en las capas más internas del sólido.

En la Figura 6 se muestra la adsorción de la molécula de tiofeno paralela (Figura 6A, modelo III) y perpendicular (Figura 6B, modelo IV) a la superficie con la incorporación de átomos de azufre que corresponde al sitio tri-coordinado. Para la adsorción paralela del tiofeno (modelo III) se obtuvo un modo de adsorción η^2 donde los átomos de carbono C4 y C5 están enlazados a un átomo de níquel. Para la adsorción perpendicular del tiofeno (modelo IV) se obtuvo un modo de adsorción η^1 donde el átomo de azufre se encuentra enlazado a un átomo de níquel. En ambos modelos se observa que la molécula de tiofeno solo se adsorbe en el átomo de Ni del sitio tri-coordinado, debido a que los átomos de Mo están coordinativamente saturados con los átomos de azufre superficiales.

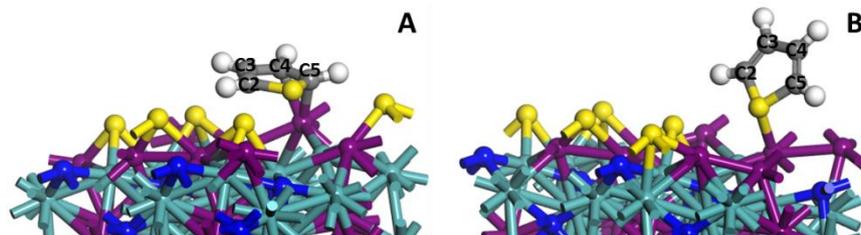


Figura 6. A- Vista desde arriba de la adsorción paralela (modelo III). B- perpendicular (modelo IV) de tiofeno sobre el modelo de la superficie con la incorporación de átomos de azufre. Las esferas moradas, verdes, azul oscuro, amarillas, grises y blancas son los átomos de Ni, Mo, N, S, C e H, respectivamente.

En la tabla 4 se muestran de las energías de adsorción para los modelos III y IV, estas energías presentan valores negativos lo que indica que la adsorción de tiofeno sobre la superficie es un proceso exotérmico. Por otra parte, al comparar las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre con respecto a la molécula adsorbida en el modelo III se puede observar que durante la adsorción se produce el elongamiento de los enlaces S-C2, S-C5 y C4-C5. En el caso particular del enlace C4-C5, este pasa de ser un enlace doble (1,376 Å) a un enlace simple (1,408 Å), lo que conlleva a la inclinación fuera del plano del tiofeno de los enlaces C4-H y C5-H debido a la rehibridización del enlace C4-C5. Debido a los cambios en las longitudes de enlace y el valor de la energía de adsorción se plantea que el proceso de adsorción es una quimisorción. Para la adsorción en el modelo IV no se observaron cambios significativos en las distancias de enlace con respecto a la molécula libre (fase gaseosa), por lo que se plantea que el proceso adsorción ocurrió a través de una fisiorción.

Por otra parte, el análisis de cargas de Bader mostro que existe una pequeña transferencia de densidad electrónica desde la superficie a la molécula de tiofeno adsorbida

de 0,08e en el modelo III con respecto a la molécula en fase gaseosa. Sin embargo, en el caso del modelo IV se observó un comportamiento contrario porque se produjo una pequeña transferencia de densidad electrónica desde la molécula a la superficie de 0,03e lo cual puede atribuirse a que la molécula de tiofeno actúa como una base de Lewis (donadora de electrones) cuando está coordinada a través del átomo de azufre.

Tabla 4. Energías de adsorción y distancia de enlace de la molécula de tiofeno adsorbida en el modelo de superficie pre-sulfurada, modelos III y IV. Las distancias de enlace de la molécula de tiofeno libre se encuentran entre paréntesis.

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

Finalmente, al comparar la conversión de tiofeno medida experimentalmente con las energías de adsorción de tiofeno de los cuatro modelos estudiados para la superficie 110_3NiN sin (modelo I y II) y con la incorporación de átomos de azufre (modelo III y IV), se puede inferir que esta conversión puede estar relacionada con la fuerza con la que la molécula de tiofeno interacciona con la superficie del catalizador, que se refleja en los valores de energías de adsorción, a través de los cuales se puede constatar que las superficies presulfuradas presentaron energías de adsorción moderadas. Esto significaría que para alcanzar la actividad catalítica máxima el valor de la energía de adsorción entre el reactivo y el catalizador no debe ser demasiado fuerte evitando la desorción del producto y bloque de sitios activo, y no demasiado débil evitando la adsorción de la molécula a reaccionar.

Con los resultados obtenidos experimentalmente y a través de cálculos teóricos proponemos que la incorporación de átomos de azufre en la superficie del catalizador Ni_2Mo_3N produce un incremento de la conversión de tiofeno con respecto al catalizador reducido, debido a que la presencia de estos átomos de azufre en la vecindad del sitio activo compensa parte de la deficiencia de electrones del mismo, produciéndose así una disminución de la energía de adsorción molécula de tiofeno.

CONCLUSIONES

El catalizador Ni_2Mo_3N fue sintetizado por medio del método convencional de reacción a temperatura programada del óxido precursor del $NiMoO_4$, la cual fue confirmada por medio del análisis de difracción de rayos X. Mediante la evaluación del efecto del pre-tratamiento por sulfuración sobre la HDS de tiofeno se determinó que la sulfuración es un paso primordial en la activación de Ni_2Mo_3N . Se evidenció a través del porcentaje de conversión de tiofeno que el catalizador pre-sulfurado presentó el doble del porcentaje mostrado por el material reducido con H_2 .

Con respecto al estudio de la adsorción de tiofeno sobre la superficie 110_3NiN del catalizador Ni_2Mo_3N , se determinó que la adsorción de tiofeno sobre el sitio tri-coordinado fue la más estable energéticamente, tanto para el modelo del catalizador con y sin la incorporación de átomos de azufre.

Finalmente, mediante los resultados obtenidos se propone que la presencia de azufre sobre la superficie del catalizador compensa parte de la deficiencia de electrones sobre el sitio activo lo cual conlleva a cambios electrónicos que juegan un papel muy importante, moderando la energía de adsorción de tiofeno en la HDS.

REFERENCIAS

1. Commission Regulation (EU) No 459/2012 of 29 May 2012 amending Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council and Commission Regulation (EC) No 692/2008 as regards emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 6).
2. B. Diaz, S. Sawhill, D. Bale, R. Main, D. Phillips, S. Korlann, R. Self, M. Bussell. *Cat. Today* 86 (2003) 191-209.
3. P. Aegerter, W. Quigley, G. Simpson, D. Ziegler, J. Logan, K. McCrea, S. Glazier, M. Bussell. *J. Cat.* 164 (1996) 109-121.
4. L. Volpe, M. Boudart. *J. Solid St. Chem.* 59 (1985) 332-347.
5. J. Lee, L. Volpe, F. Ribeiro, M. Boudart. *J. Cat.* 112 (1988) 44-53.
6. G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251-14269.
7. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
8. H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
9. S. Alconchel, F. Sapiña, D. Beltrán, A. Beltrán. *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1901-1909.
10. R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford Univ. Press, Oxford, UK., 1990. Chap. 6.
11. H. Subramanya, M. Hegde, K. Sooryanarayana, R. Guru, G. Subbanna. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4128-4130.
12. J. Hargreaves, D McKay. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305 (2009) 125-129.
13. L. Vlaev, D. Damyanov, M. Mohamed. *Coll. Surf.* 36 (1989) 427-437.
14. T. Xiao, A. York, H. Al-Megren, V. Williams, H. Wang, M. Green. *J. Cat.* 202 (2001) 100-109.
15. M. Fadoni, L. Lucarelli. En "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection" *Stud. Surf. Sci. Cat.* 120 (1994) 194.