

Introducción

La presencia de compuestos sulfurados en el petróleo representa un grave problema ambiental y tecnológico, ya que su combustión genera óxidos de azufre (SO_x) responsables de la lluvia ácida, y afecciones respiratorias **[1]**, además de actuar como venenos irreversibles para los catalizadores en las etapas posteriores del refinamiento.

Para mitigar estos impactos ecológicos, tecnológicos y de salud, las regulaciones ambientales actuales exigen la producción de combustibles con niveles ultra bajos de azufre (ULSD<10ppm), lo que obliga a remover hasta el 99,99% del azufre original **[2]**. La solución industrial estándar es la hidrodesulfurización (HDS), un proceso catalítico que convierte el azufre orgánico en ácido sulfhídrico (H₂S) empleando disulfuro de molibdeno (MoS₂) dopado con Co como catalizador pilar.

Para diseñar una nueva generación de catalizadores de alta eficiencia, es importante una comprensión atomística profunda sobre la reactividad intrínseca en sus bordes no promovidos **[1]**. Con esto en mente, esta investigación pretende detallar el panorama energético de la vía de Desulfurización Directa (DDS) del tiofeno **[3]**. Para ello, el presente estudio emplea la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) utilizando como modelo de catalizador un nanoclúster reducido de Mo₁₈S₃₂ en su estado fundamental, el cual busca representar la heterogeneidad de los sitios activos reales.

Podemos esquematizar la DDS en las siguientes etapas:

- Adsorción y disociación de H₂ sobre el catalizador.
- Adsorción del tiofeno como molécula modelo de hidrocarburo sulfurado.
- Hidrogenación del enlace C-S.
- Formación y liberación de butadieno.
- Hidrogenación del azufre remanente y liberación de H₂S.

Referencias:

[1] M. Saric et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 19(3), 2017.
[2] F. J. Mendez et al. J. Ind. Eng. Chem., 95:340–349, 2021.
[3] N. Salazar et al. Nat. Commun., 11(1):4369, 2020

Sistema catalítico: Nanoclúster de Mo₁₈S₃₂ reducido

Como modelo de catalizador, considerando un equilibrio entre costo computacional y representatividad, se seleccionó un clúster de estequiometría Mo₁₈S₃₂ (ver Figura 1). Esta estructura se define como una nanopartícula "reducida" de morfología tipo triángulo truncado. Presenta cuatro vacancias intrínsecas de azufre en los bordes del triángulo. Esta deficiencia estructural permite simular el exceso de electrones y la heterogeneidad geométrica de los bordes y sitios activos presentes en los catalizadores reales, estudiados por Salazar et al. mediante microscopías de túnel de barrido (STM) bajo condiciones hidro-reductivas.

Adsorción y disociación del H₂

Se modeló la adsorción de hidrógeno molecular (H₂) explorando sistemáticamente diversos candidatos a sitios activos del nanoclúster de Mo₁₈S₃₂. Las optimizaciones geométricas demostraron que la interacción es atractiva de manera exclusiva en un sitio de esquina con vacancias de azufre; por el contrario, en el resto de regiones la interacción resultó netamente repulsiva. La configuración energéticamente más estable corresponde a la obtenida en el sitio Mo10 (ver Figura 1). A partir de este estado, se procedió a evaluar el panorama energético de la disociación del H₂ adsorbido. Para ello, se modeló la escisión del enlace y la consecuente migración de un protón hacia los átomos de azufre adyacentes (sitios S1, S13 y S23) (ver Figura 2) para formar un par H-Mo / H-S. Las configuraciones mas estables obtenidas corresponden a la S1 y S23 donde no se observó la migración del hidrógeno de su posición original.

Adsorción e hidrogenación del tiofeno

Se calcularon las energías de adsorción de la molécula de tiofeno sobre el átomo de molibdeno 10 con dos orientaciones características: A través del anillo y a través del átomo de azufre (ver Figura 3). Independientemente del punto de partida, ambas orientaciones estudiadas convergieron a estructuras finales similares donde el átomo de azufre forma un enlace con el molibdeno y el anillo se separa del plano del nanoclúster. Se estudio la hidrogenación del enlace C-S, en dos etapas consecutivas, con los hidrógenos reactivos atacando primero un enlace y luego el otro. Como resultado se observó que luego de la hidrogenación, el enlace C-S se debilita, pero no desaparece.

Formación y liberación de productos

Se optimizó el producto principal de reacción, el butadieno, y se alejó el mismo del catalizador para obtener una estructura estable. Se adsorbió una segunda molécula de H₂ sobre el átomo de S remanente para obtener el segundo producto de reacción, H₂S. Ambos productos tienden a reabsorberse sobre el catalizador. Para favorecer la eliminación de los productos, se probó con adsorber una tercera molécula de H₂ sobre el Mo 10. Esto último reconstruye la estructura del primer paso de reacción. En la Figura 4 se detalla un gráfico que compara las energías de cada paso de la reacción.

Conclusión

La Figura 4 muestra que la reacción es termodinámicamente favorable hacia productos más estables (~-2.17 eV), con barreras térmicamente accesibles a las condiciones experimentales. El nanoclúster Mo₁₈S₃₂ demuestra actividad catalítica intrínseca por sí mismo, reafirmando la importancia de su estudio sin dopar para mejorar la comprensión del mecanismo de la HDS.

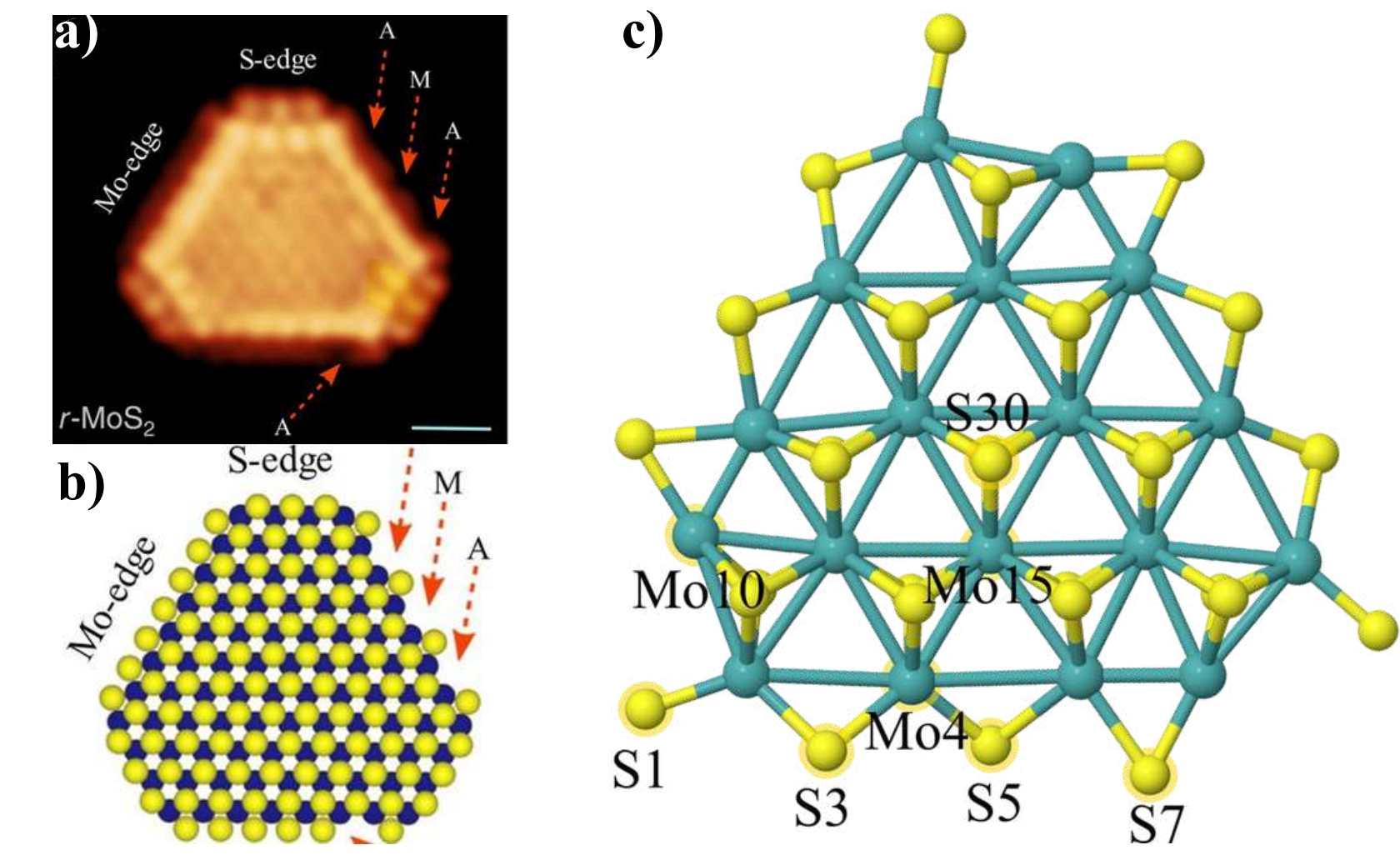


Figura 1: a), b) catalizador real observado por Salazar et al. c) Nanopartícula modelo utilizada.

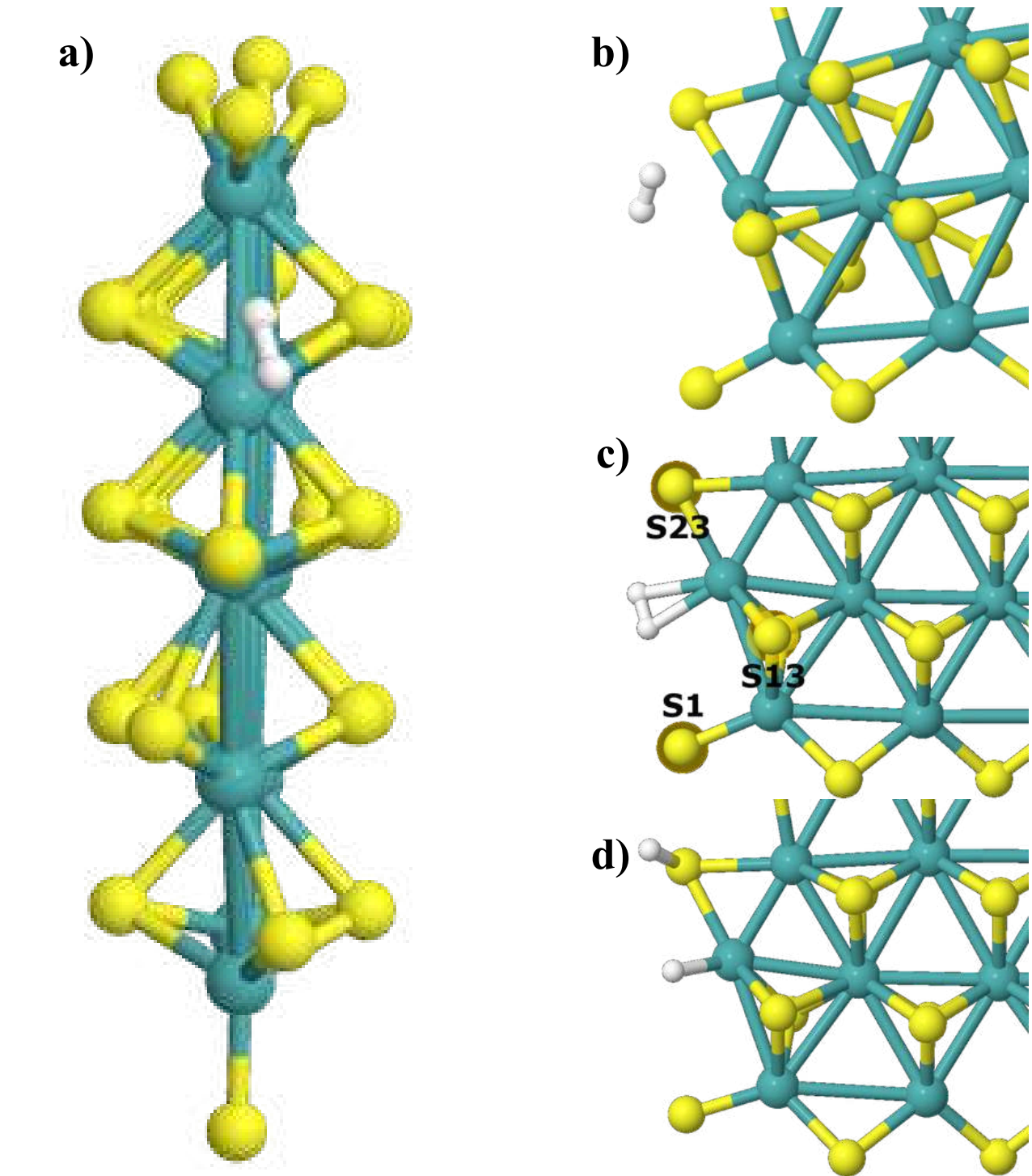


Figura 2: Interacción del H₂ con el catalizador modelo. a) vista lateral del H₂ adsorbido. b) Configuración inicial previa a la optimización. c) Vista frontal del sistema optimizado indicando los átomos de azufre destino (S1, S13 Y S23). d) Estado final tras la migración de un átomo de hidrógeno al sitio S23.

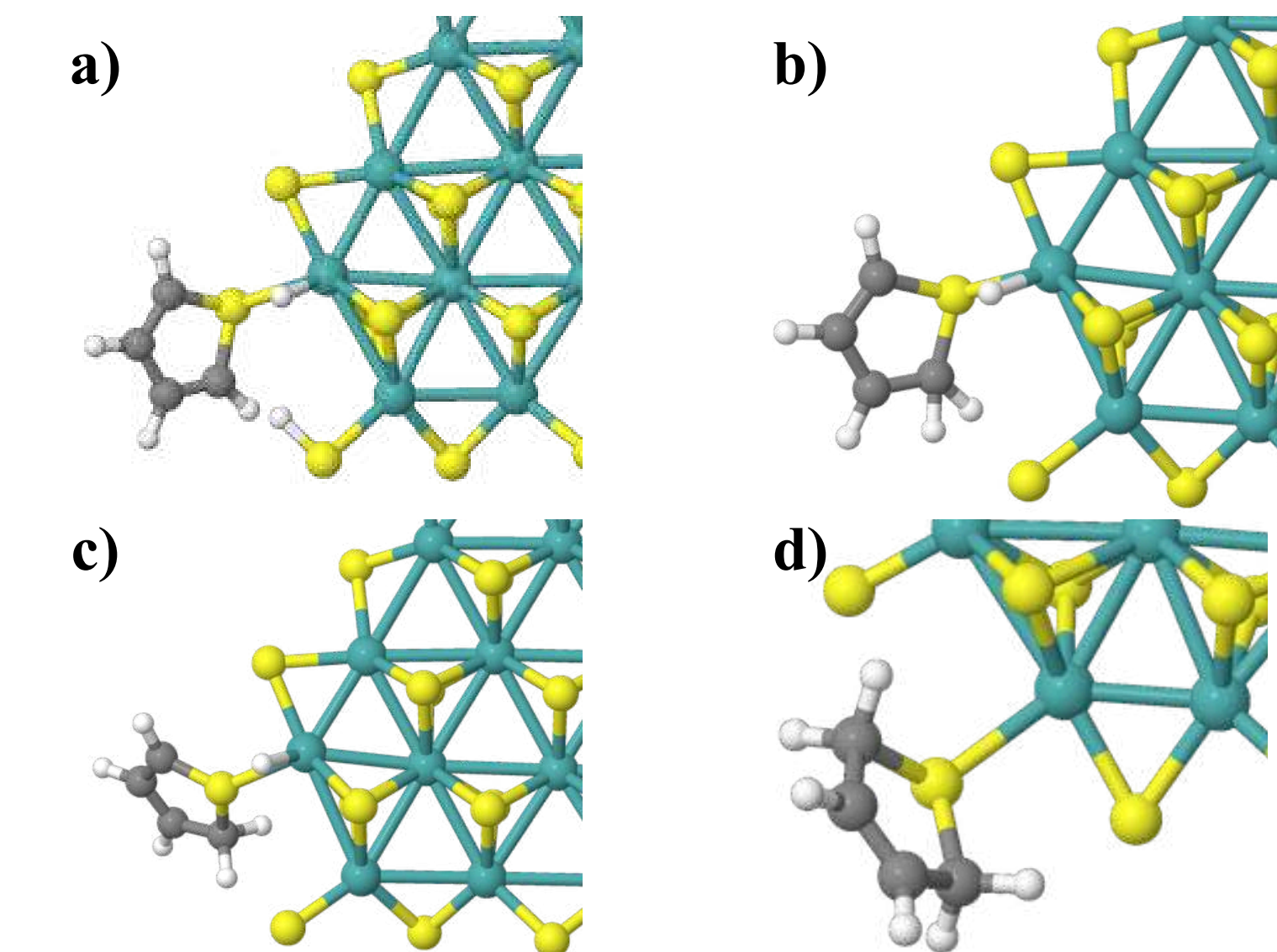


Figura 3: Adsorción e hidrogenación del tiofeno: a) Configuración optimizada del tiofeno adsorbido sobre Mo 10. b) Configuración inicial del primer paso de hidrogenación. c) Sistema optimizado tras la primera hidrogenación. d) Sistema optimizado tras la segunda hidrogenación.

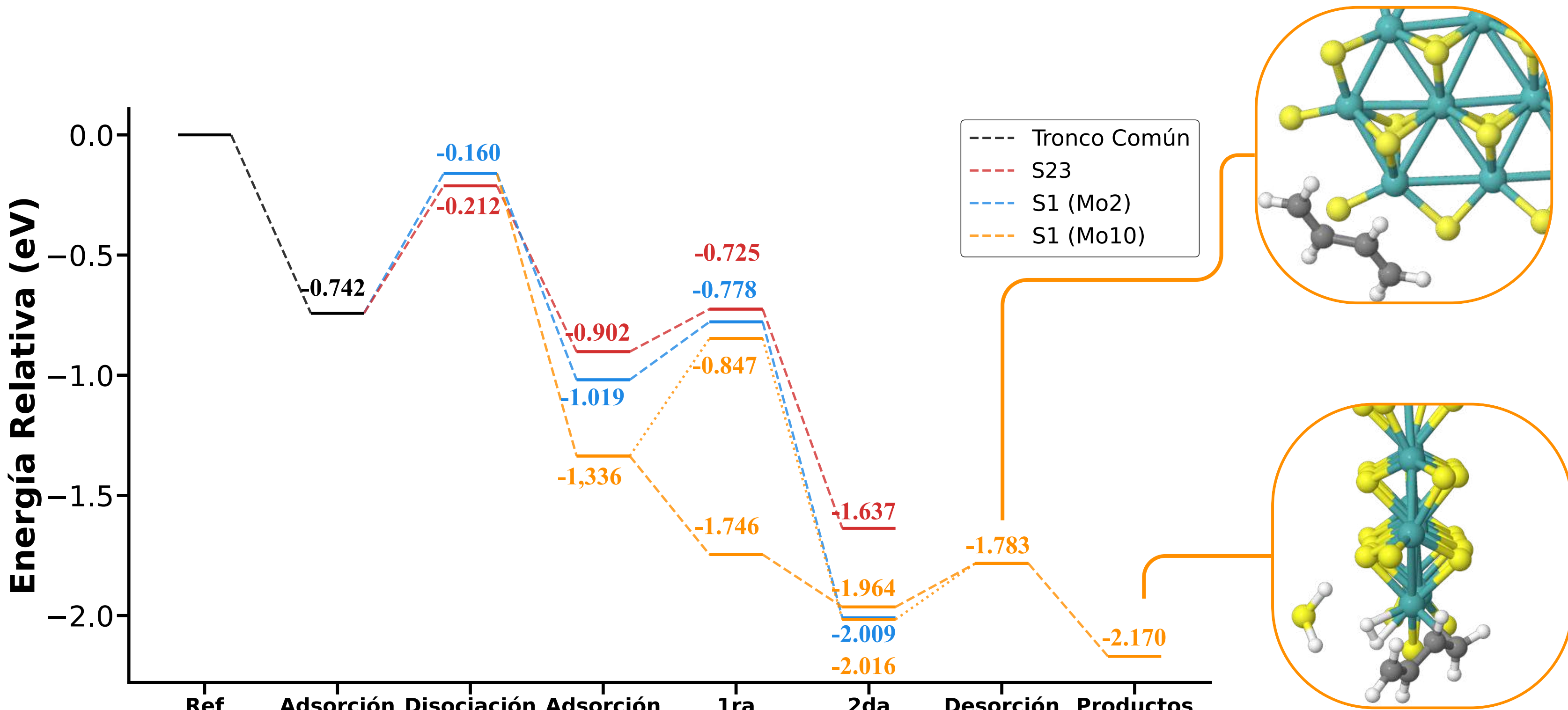


Figura 4: Gráfico de las energías relativas de cada etapa de cálculo teniendo al clúster Mo₁₈S₃₂ + H₂ + tiofeno infinitamente alejados como referencia.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA



Estudio teórico de la Hidrodesulfurización del Tiofeno sobre nanoclústers de MoS₂ reducidos

Valentin Huck¹, Julian Del Plá², Richard Diego² y Reinaldo Pis Diez¹

1 CEQUINOR - UNLP / 2 CETMIC - UNLP