



**UNIVERSIDAD
MICHOCANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACTIVIDAD DE LOS
PRODUCTOS DE LA ISOMERIZACIÓN DEL
TRIMETILDIBENZOTIOFENO**

TESIS presentada por:

LUIS HERNÁNDEZ GONZÁLEZ

Para obtener el TÍTULO de:

INGENIERO QUÍMICO

ASESOR:

DR.EN INGENIERÍA QUÍMICA, INVESTIGADOR

TITULAR “B”

RIVERA ROJAS JOSÉ LUIS

Dedicado a mis Padres Domingo Hernández y Cirila González, Hermanos, Esposa e hijos.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de llegar hasta éste momento y concluir una de las etapas importantes en mi vida.

A mis padres Domingo Hernández y Cirila González por su apoyo incondicional que me han brindado en cada paso de mi existencia, a mi esposa Brenda Ávila y a mi hijo Elián Esaú Hernández por formar parte de mi vida y acompañarme en cada momento; porque con su apoyo y comprensión, juntos hemos logrado que lo que en un tiempo empezó como un sueño hoy se culmine.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás De Hidalgo (UMSN), principalmente a Facultad de Ingeniería Química (FIQ) porque gracias a esta institución logré mi formación como profesionalista.

A mi asesor Dr. José Luis Rivera Rojas por guiarme en este proceso, al M.C Roberto Guerra González y a la Dra. Núñez Palenius Graciela Eréndira por que más que un equipo de trabajo, son grandes amigos que con su amabilidad y tiempo disponible siempre estuvieron atentos a las críticas constructivas para mi buen desempeño.

A mis profesores que siempre me dieron ánimos para continuar y no renunciar a mi formación académica. A mis amigos Francisco Javier Herrera Ochoa, Domingo Álvaro Demeza, Miguel Álvaro Demeza, Jacinto Álvaro Demeza, Marcos Velázquez Sánchez, Gabriel López Sánchez, Pablo Abraham Tea Ruiz, Leslie Juliana Báez García...

RESUMEN

El petróleo es un recurso no renovable que sustenta la sociedad tal como la conocemos. Sus derivados están presentes en casi toda la actividad diaria. Unos de los derivados más importantes son los combustibles como: la gasolina y el diesel. Aun en estos tiempos, no se ha logrado eliminar por completo los contaminantes de los combustibles, los cuales contienen cantidades nada despreciables de azufre. El petróleo mexicano contiene entre 0.8% y 3.3% de azufre, el cual al refinarse para volverse gasolina no pierde una cantidad importante de este contaminante.

Pero el azufre no está en forma de compuestos simples en la gasolina, se encuentra integrado en compuestos tales como el tiofeno y sus derivados (dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, etc.). Este azufre se encuentra combinado con otros compuestos químicos, que si no se eliminan, al estar presentes en la combustión de los automóviles o artefactos que utilicen gasolina o diesel, causa corrosión en los motores o envenenamiento de los mismos, y al mismo tiempo contamina al medio ambiente.

Para eliminar los compuestos azufrados contaminantes del petróleo, se utilizan procesos de desulfuración. Los procesos de desulfuración actual solo adsorben tiofenos y benzotiofenos, no logrando adsorber los compuestos más difíciles como el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados (4,6-dimetildibenzotiofeno, 4,7-dimetildibenzotiofeno, etc.), compuestos que contienen átomos de azufre enterrados dentro del espacio molecular. Para solucionar este problema, en el futuro se pretende utilizar mejores catalizadores, o mejores procesos, capaces de eliminar estas moléculas.

Las técnicas de desulfuración de compuestos orgánicos de azufre refractarios, tales como los ya mencionados en el párrafo anterior junto con sus derivados alquilados muestran desafíos tecnológicos y científicos. Para transformar estas moléculas a través de los procesos de desulfuración, las moléculas deben poder ser adsorbidas con el átomo de azufre orientado perpendicularmente con respecto a la superficie catalítica. Las moléculas de los compuestos de azufre refractarios, exhiben efectos estéricos en su átomo de azufre por uno o dos sustitutos de metilo en los anillos aromáticos, que hacen que estas moléculas sean muy difíciles de adsorber en las superficies catalíticas con la orientación apropiada.

El nivel de obstáculo en el átomo de azufre no es el único factor implicado en la desulfuración de estas moléculas refractarias, ya que incluso para moléculas refractarias que muestran el mismo bloqueo de su átomo de azufre, su reactividad muestra un comportamiento diferente. Por ejemplo, estudios experimentales de desulfuración de moléculas de compuestos refractarios de azufre en el grupo 1,4,7-trimetildibenzotiofeno (TM₁), 2,4,7-trimetildibenzotiofeno (TM₂), y 3,4,7-trimetildibenzotiofeno (TM₃), han demostrado que TM₂ es dos veces más reactivo que TM₁ y TM₃.

En este trabajo se estudia la tendencia de reactividad en la serie de compuestos TM₁–TM₃ usando mínimos globales y locales del potencial electrostático molecular (PEM). Así como la aplicación de la Función de Fukui haciendo uso de la química computacional. Se hace una comparación de los resultados obtenidos en la experimentación de la serie de moléculas TM₁–TM₃ con los resultados reportados en bibliografía.

ÍNDICE GENERAL

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | CAPÍTULO I..... | 1 |
| | INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 | HIPÓTESIS | 4 |
| 1.2 | OBJETIVOS | 5 |
| 1.3 | JUSTIFICACIÓN | 6 |
| 2 | CAPÍTULO II | 7 |
| | MARCO TEÓRICO | 7 |
| 2.1 | INTRODUCCIÓN | 7 |
| 2.1.1 | Tipos de petróleo..... | 8 |
| 2.1.2 | Aspectos generales del azufre | 10 |
| 2.1.3 | Azufre como contaminante | 11 |
| 2.1.4 | Efectos del azufre sobre la salud | 12 |
| 2.1.5 | Efectos ambientales del azufre | 13 |
| 2.1.6 | Compuestos organosulfurados | 13 |
| 2.2 | El problema del azufre en el petróleo | 14 |
| 3 | CAPÍTULO III | 17 |
| | METODOLOGÍA | 17 |
| 3.1 | Química computacional | 17 |
| 3.1.1 | Métodos de cálculos de estructuras electrónicas | 19 |
| 3.1.2 | Método de Hartree-Fock (HF)..... | 23 |
| 3.1.3 | Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD)..... | 24 |
| 3.2 | Detalles de la metodología empleada..... | 26 |
| 4 | CAPÍTULO IV | 30 |
| | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 30 |
| 5 | CAPÍTULO V | 39 |
| | CONCLUSIONES | 39 |
| 6 | CAPÍTULO VI..... | 40 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 40 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|----------------|----|
| Tabla 2.1..... | 9 |
| Tabla 2.2..... | 9 |
| Tabla 4.3..... | 30 |
| Tabla 4.4..... | 35 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|-----------------|----|
| Figura 3.1..... | 27 |
| Figura 4.2..... | 34 |
| Figura 4.3..... | 38 |

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la sociedad está preocupada, cada vez más consciente y atenta a los problemas del entorno en que se vive. Observar el aire de la ciudad que se habita, saturado de humo y polvo día tras día es molesto y preocupante.

La mayor fuente de contaminación atmosférica es a causa del uso de combustibles fósiles y energéticos. El petróleo, gas y carbón, son usados en grandes cantidades, en el orden de millones de toneladas por día y los desechos de su combustión se arrojan a la atmósfera en forma de polvo, humo y gases.

El polvo y el humo se pueden ver a simple vista y no son degradables, los gases no se ven pero son los más peligrosos. En teoría, al menos el polvo y el humo pueden evitarse, pero los gases son inevitables, causando desde lluvia ácida hasta el calentamiento de la tierra (efecto invernadero), así como el incremento en los niveles de ozono y el monóxido de carbono que son altamente tóxicos para los humanos.

En éste capítulo se hace una descripción detallada del problema que ocasionan los compuestos azufrados del petróleo contenidos en los combustibles gasolina y diesel, que se estudian y se analizan minuciosamente de forma experimental.

Las principales causas de la lluvia ácida son los óxidos de nitrógeno y azufre que se generan al momento de la combustión, el azufre y nitrógeno forman parte de los combustibles, eliminarlo completamente es muy costoso, y sabiendo de antemano que en las industrias no se permite hacer mejoras e innovar sin tomar en cuenta la economía; la lluvia y niebla ácida están presentes en la atmósfera dañando todo lo que tocan, tanto en el aire, agua y suelo. [1]

La magnitud de sus efectos es tal, que cada vez se le dedican más y más estudios tanto científicos como políticos, ya que en la actualidad existen datos que indican que la lluvia en promedio es 100 veces más ácida que hace 200 años [2].

De una manera natural el bióxido de carbono al disolverse en el agua de la atmósfera, produce una solución ligeramente ácida que disuelve con facilidad algunos minerales. Esta acidez natural es muy baja en relación con la que le imparten actualmente los ácidos fuertes como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido nítrico (HNO_3). Estos ácidos son formados a partir de los contaminantes primarios como el bióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno como se muestra en las siguientes reacciones [3].



La oxidación adicional de los óxidos de azufre (Ecuación 1) y de nitrógeno (Ecuación 2) puede ser catalizada por contaminantes atmosféricos (Ecuación 3), incluyendo las partículas sólidas y por luz solar. Una vez formado los óxidos SO_3 y NO_2 , reaccionan con facilidad con la humedad atmosférica para formar el ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Ecuación 4) y ácido nítrico (HNO_3) (Ecuación 5) respectivamente. Estos ácidos permanecen disociados en la atmósfera y le imparten características ácidas y, eventualmente se precipitan con la neblina, la lluvia o la nieve, teniendo una mayor acidez en las áreas que reciben continuamente dichos óxidos.

Con el objetivo de disminuir el contenido de óxidos de azufre (SO_x) y de óxidos de nitrógeno (NO_x) de las emisiones gaseosas provenientes de los combustibles derivados del petróleo, y cumplir con las nuevas regulaciones ambientales que determinan los límites permisibles de las emisiones de azufre emitidos a la atmósfera, es conveniente proponer un proceso complementario/alternativo a los ya conocidos como son; HDS (hidrodesulfuración) y DDS (Desulfuración directa) para poder eliminar el problema que se tiene con estos contaminantes de los combustibles, y frenar el daño ocasionado al medio ambiente para beneficio de nuestra sociedad.

1.1 HIPÓTESIS

Hasta hoy en día, diferentes grupos de investigadores han reportado avances importantes sobre estudios realizados para compuestos dimetilados y trimetilados de dibenzotiofeno, provenientes de los combustibles como la gasolina y el diesel. Estos estudios han estado enfocados principalmente en la eliminación del azufre, que es uno de los contaminantes emitidos a la atmósfera en forma gaseosa que ha estado ocasionando mucho daño a la misma y para todos los seres vivos que habitan en la tierra. Aun así, no se ha logrado eliminar por completo estos contaminantes, aunque se están utilizando diferentes y nuevos métodos en los procesos que llevan a cabo la separación del azufre.

De manera que es posible pensar en un estudio alternativo o más minucioso de estos compuestos para saber su comportamiento, cuando se altera su estructura molecular ó se hace un cambio de posición de los grupos funcionales que rodean el átomo de azufre, y de esta forma se podrá atacar el problema con más eficiencia consiguiendo una mayor remoción del azufre de las fracciones del petróleo.

Por lo cual, se pretende realizar un estudio comparativo con los datos experimentales ya existentes de la serie de compuestos contaminantes 1,4,7-trimetildibenzotiofeno, 2,4,7-trimetildibenzotiofeno y 3,4,7-trimetildibenzotiofeno, para saber con precisión el comportamiento de reactividad de cada uno de los compuestos, encontrando así las razones por las que uno de estos compuestos es mas reactivo y así poder entender el comportamiento de reactividad en otras series de moléculas contaminantes similares.

1.2 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL. Es establecer el mejor método teórico para predecir la reactividad de moléculas organosulfuradas, derivadas del dibenzotiofeno, basándonos en las herramientas proporcionadas por la química cuántica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar una serie de compuestos dimetilados y trimetilados de dibenzotiofeno usando el potencial electrostático molecular y la función de Fukui para estudiar su reactividad.
- Comparar los resultados teóricos de reactividad obtenidos con resultados experimentales de la reactividad de la serie de compuestos estudiados.
- Determinar cuál de los métodos propuestos explica mejor la tendencia en reactividad de la series de compuestos estudiados.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), ha dado a conocer las modificaciones a la norma Oficial Mexicana NOM-086, con la finalidad de disminuir la cantidad de azufre emitidos a la atmosfera provenientes de la quema de combustibles, estableciendo un rango de 350-500 ppm de azufre en los hidrocarburos a niveles similares propuestos en países desarrollados de rango del 15-50 ppm, para alcanzar el rango de lo establecido a nivel mundial. Es aquí, donde la industria petrolera centra su interés para desarrollar tecnologías nuevas y mejores, que permitan obtener combustibles más limpios utilizando diferentes procesos.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 INTRODUCCIÓN

El petróleo también llamado aceite de piedra, es y ha sido desde su descubrimiento, el energético más importante en la historia de la humanidad. Desde la antigüedad el petróleo aparecía en forma natural en ciertas regiones terrestres, por ejemplo el Medio Oriente. Hace 6000 años, los asirios y babilonios lo usaban para pegar piedras y ladrillos; los egipcios para engrasar pieles, y las tribus precolombinas de México pintaron esculturas con el petróleo.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos formado por átomos de carbono e hidrógeno, además de heterocompuestos que contiene átomos de nitrógeno, azufre, y oxígeno; así como algunos metales como el vanadio y níquel. En esta mezcla coexisten tres fases, sólido, líquido y gas, y se ubican en depósitos de rocas sedimentarias.

El petróleo es un compuesto de origen orgánico, menos denso que el agua y de un olor fuerte y característico. Se extrae de la tierra, después se almacena en grandes depósitos y es enviado mediante oleoductos (vía terrestre) o mediante barcos petrolíferos (vía marítima) a las partes del mundo donde sea necesario. Normalmente se emplea la palabra crudo para nombrar el petróleo sin refinar.

En México el 88% de la energía primaria que se consume proviene del petróleo [4]. Llega a nosotros cada día en una gran variedad de formas. Es la principal fuente del insumo para generar energía eléctrica, permite la producción de combustibles para los sectores de transporte e industria. Además, es materia prima de una gran cantidad de productos como telas, medicinas y variados objetos de plástico.

Los hidrocarburos presentes en el crudo están formados principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. La composición media del petróleo es de: 85% carbono (C), 12% hidrógeno (H₂), 3% oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂) y azufre (S), además de varios elementos metálicos [5]. La composición del crudo varía dependiendo del lugar donde se han formado. La diferencia entre uno y otro, se debe a las distintas proporciones de las diferentes fracciones de hidrocarburos y a la variación de la concentración de azufre, nitrógeno y de los metales.

2.1.1 Tipos de petróleo

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de su temperatura de ebullición). Cuando el petróleo es calentado, se evaporan los compuestos más ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que cuando se incrementa la temperatura los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos, clasifica el petróleo de acuerdo a su grado API (Parámetro internacional del American Petroleum Institute) que define las calidades del crudo. Los grados API se define como:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{GE \text{ a } 60^{\circ}F} \right) - 131.5 \quad (6)$$

Donde *GE* es: Gravedad Específica a 60 °F

Las diferentes clases de petróleo son mostradas en la Tabla 2.1 de acuerdo a su densidad y grados API [6].

Tabla 2.1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su grado API

| Petróleo | Densidad (gr/cm ³) | Gravedad (°API) |
|-------------|--------------------------------|-----------------|
| Extrapesado | >1.0 | 10.0 |
| Pesado | 1.0-0.92 | 10.0-22.3 |
| Mediano | 0.92-0.87 | 22.3-31.1 |
| Ligero | 0.87-0.83 | 31.1-39.0 |
| Superligero | <0.83 | >39.0 |

En tanto que en la Tabla 2.2 se muestra algunos tipos de crudo que existen en México. [7]

Tabla 2.2. Tipos de Petróleo en México

| Crudo | Tipo | °API | % S |
|--------|-------------|-------|------|
| Pánuco | Pesado | 10.0 | 3.0 |
| Maya | Mediano | 22.6 | 3.3 |
| Istmo | Ligero | 33.74 | 1.45 |
| Olmeca | Superligero | 39.3 | 0.8 |

Como se puede observar en la Tabla 2.2 el crudo Maya se puede clasificar por su grado °API como mediano, sin embargo; su alto contenido de azufre es similar al que presentan los crudos pesados.

En general, el petróleo se compone de una mezcla de 5 fracciones de compuestos las cuales son:

- Hidrocarburos saturados lineales y ramificados
- Hidrocarburos insaturados
- Compuestos aromáticos y poliaromáticos
- Resinas
- Asfaltenos

La combustión de los productos derivados del petróleo produce residuos tales como: partículas de óxido de carbono y dióxido de carbono (CO y CO_2), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), etc. Los cuales son los causantes de la contaminación atmosférica, que es uno de los principales factores de riesgo a los que nos enfrentamos hoy en día.

Si bien se han emprendido acciones para controlar y reducir las emisiones de algunas fuentes, aún persisten en el aire altas concentraciones de contaminantes. De acuerdo a estudios realizados en años recientes, los vehículos automotores contribuyen con más del 90% de las emisiones [6], en su gran mayoría provienen de los automotores de gasolina y diesel, motivo por el cual las estrategias ambientales están dirigidas en su mayoría a atacar este problema.

2.1.2 Aspectos generales del azufre

De símbolo S, es un elemento no metálico, insípido, inodoro, de color amarillo pálido, su número atómico es 16 y su masa atómica es 32.066 gr/mol. También llamado “piedra inflamable”, el azufre se conoce desde tiempos prehistóricos, ya aparecía en la Biblia y en

otros escritos antiguos. Debido a su inflamabilidad, los alquimistas los consideraron como un elemento esencial de la combustión.

Todas las formas del azufre son insolubles en agua, y las formas cristalinas son solubles en disulfuro de carbono. Cuando el azufre ordinario se funde, forma un líquido de color pajizo que se oscurece si se calienta, alcanzando su punto de ebullición. Si el azufre fundido se enfría lentamente, sus propiedades físicas varían en función de la temperatura, la presión y el método de enfriamiento. Es ligeramente soluble en alcohol y éter, moderadamente soluble en aceites y como ya se ha hecho mención, es muy soluble en disulfuro de carbono.

A temperaturas entre 94.5 °C y 120 °C la forma rómbica del azufre se transforma en azufre monoclinico, que presenta una estructura alargada, transparente y en forma de agujas, con una densidad de 1.96 gr/cm³ a 20 °C. La temperatura a la que el azufre rómbico y el monoclinico se encuentra en equilibrio es de 94.5 °C y se le conoce como temperatura de transición. Cuando el azufre rómbico ordinario se funde a 115.21 °C, se forma un líquido amarillo pálido que se vuelve oscuro y viscoso a 160 °C.

Si se calienta hasta alcanzar su punto de ebullición de 444.6 °C y después se vierte rápidamente en agua fría, no le da tiempo de cristalizarse en estado rómbico o monoclinico, sino que forma una sustancia transparente, pegajosa y elástica conocida como azufre amorfo o plástico. El azufre se encuentra combinado, formando componentes químicos que se encuentran en los combustibles que se usan en el motor en el momento de la combustión, éste provoca corrosión y al ser expulsado en forma de gas contamina al medio ambiente [6-2].

2.1.3 Azufre como contaminante

Los óxidos de azufre y nitrógeno son las principales causas de la acidificación, tanto del suelo como del agua. Los compuestos de azufre son los responsables de dos tercios del total de lluvia ácida.

Dentro de los compuestos sulfurados, el SO_2 es el principal contaminante y se produce en la combustión del carbón y los combustibles.

La concentración del azufre en el crudo varía de acuerdo a la procedencia del mismo. El mayor consumo de crudo es de 75 millones de toneladas, que es emitido anualmente por todo el planeta debido a las diferentes actividades realizadas por el hombre. La atmósfera también recibe azufre proveniente de las emisiones volcánicas, de los mares y de los suelos [7].

2.1.4 Efectos del azufre sobre la salud

El azufre puede encontrarse habitualmente en la naturaleza en forma de sulfuros. Varios procesos se añaden al medio ambiente de manera que se conecta el azufre perjudicial para los animales y el hombre. Estos enlaces de azufre dañinos, del mismo modo se forman en la naturaleza durante diversas reacciones, sobre todo cuando se han agregado sustancias que no están presentes de forma natural. Los compuestos del azufre muestran un olor desapacible y a menudo son ligeramente tóxicos.

En general las sustancias sulfurosas pueden tener los siguientes efectos en la salud humana [8].

- Produce efectos neurológicos y cambios de comportamiento.
- Aturde la circulación sanguínea.
- Provoca daños cardiacos.
- Produce efectos en los ojos y en la vista.
- Origina fallos reproductores.
- Causa daño en el sistema inmunitario.
- Provoca desordenes estomacales y gastrointestinales.
- Origina daños en las funciones del hígado y los riñones.
- Produce defectos en la audición.

- Altera el metabolismo hormonal.
- Causa efectos dermatológicos.
- Causa dolor de cabeza.
- Provoca irritación en la boca, la faringe y los bronquios.

2.1.5 Efectos ambientales del azufre

El azufre puede encontrarse en el aire en varias formas, cuando se tiene contacto con él provoca irritación en los ojos, ardor y puede llegar a provocar daños severos dependiendo del tiempo de contacto. En los animales afecta la garganta principalmente produciendo una tos imparable, cuando el contacto es producido por la inhalación del azufre en su fase gaseosa. Y entre los principales efectos se encuentra que producen el mal funcionamiento del hipotálamo, daños al sistema nervioso y daños en los sistemas enzimáticos internos de los animales.

Existen experimentos de laboratorio con animales de prueba que han indicado, que el azufre puede causar peligrosos daños vasculares en las venas del cerebro, corazón y riñones. También los experimentos han indicado que ciertas formas del azufre pueden causar daños fatales y defectos congénitos. Las madres incluso pueden transmitirles envenenamiento por azufre a sus hijos a través de la leche materna [8].

2.1.6 Compuestos organosulfurados

El azufre se encuentra justo debajo del oxígeno en el grupo VIA de la tabla periódica y como se podría esperar, existen contrapartes azufrados de los compuestos del oxígeno tales como los tioles, tioéteres y tiofenoles.

El petróleo contiene gran variedad de compuestos organosulfurados, los cuales se clasifican generalmente en dos tipos:

El primero es de cadena lineal y el segundo es de cadena heterocíclica. Entre los heterocompuestos que son más difíciles de eliminar están los derivados alquilados del dibenzotiofeno, en específico el 4,6-dimetildibenzotiofeno, el 4-metildibenzotiofeno y el trimetil-dibenzotiofeno que son los más problemáticos [10-11].

La dificultad para eliminar estos contaminantes radica en que los grupos metilo que rodean al átomo de azufre, hacen que éste sea inaccesible a las superficies catalíticas, las cuales lo transformarían en moléculas más pequeñas de azufre en los procesos de hidrodesulfuración y dehidrodesulfuración [12-13].

2.2 El problema del azufre en el petróleo

El petróleo producido en el sureste de México tiene un alto contenido de compuestos organosulfurados e inclusive dentro de esta región del territorio mexicano, hay diferencias en la distribución de compuestos azufrados entre el petróleo obtenido en la parte Noreste del país y el petróleo obtenido en el Sureste de nuestro país. En el Noreste del país los compuestos sulfurados se presentan principalmente en la forma de alquilbenzotiofenos, mientras que en el Sureste del país los compuestos sulfurados se presentan en la forma de alquildibenzotiofenos [1].

Si los compuestos organosulfurados (dimetilados y trimetilados) no son extraídos de los productos refinados del petróleo como la gasolina y el diesel, pueden dañar la salud del ser humanos y de especies como la fauna y flora. También la tierra que se cultiva, bosques y aun las construcciones de mármol a través del proceso de lluvia ácida [3].

Los compuestos organosulfurados empiezan a causar problemas durante la etapa de extracción en los pozos petroleros, donde estos compuestos junto con el sulfuro de hidrógeno y el agua, se adhieren a la parte interna de los tubos que extraen el crudo y eventualmente bloquean la extracción.

Debido a la acumulación de impurezas, en periodos cortos de tiempo éstas tuberías sufren daños irreparables que quedan inservibles [14].

El proceso de hidrodesulfuración, es comúnmente empleado en refinerías para hidrogenar los compuestos organosulfurados y extraer el azufre en la forma de sulfuro de hidrógeno; utilizando catalizadores bi y tri-metálicos hechos de Ni (Níquel), Co (Cobre) y Mo (Molibdeno) [15-16], y condiciones de proceso entre 1.38 Mpa a 20.70 Mpa, con una temperatura que está en el rango de 560 K a 700 K, dependiendo del combustible procesado [10].

El proceso de hidrodesulfuración es muy eficiente eliminando tioles, sulfuros y disulfuros, pero no es tan eficiente eliminando moléculas organosulfuradas que contienen grupos aromáticos. La calidad del aire de las ciudades depende directamente de las emisiones de desechos gaseosos, los contaminantes gaseosos son sin duda los que han merecido un estudio en profundidad. Existen infinidad de gases que se liberan a la atmósfera y que pueden ser calificados como contaminantes. Estos gases se pueden clasificar como derivados de sus elementos más característicos, así pues, tenemos compuestos derivados del carbono, azufre, nitrógeno etc.

Estos contaminantes son generados por combustión del carbón y el petróleo, automóviles, calderas, centrales térmicas, explotación de minerales de azufre, entre otros [8]. Por esta razón, con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por Ley o resolución las especificaciones de calidad mínima para los combustibles.

Los estándares sobre calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos como el ozono (O₃) que pueden ser emitidos a la atmósfera.

Con pocas excepciones, todos los modos de transporte emiten contaminación al aire producto de la combustión de combustibles. En la actualidad la mayor parte de los transportes emiten contaminantes similares, si bien la abundancia relativa de éstos depende de la composición exacta del combustible y detalles de las condiciones de combustión, las emisiones en masa más significativa de contaminante emitido a la atmósfera por consumo de combustible en vehículos, es dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O) provenientes de la combustión total.

Si la combustión es incompleta, también se formará monóxido de carbono (CO) y será emitido junto con hidrocarburos volátiles y partículas de carbón, con tamaños que van desde menos de 20 nm (nanómetros) hasta 30nm (nanómetros) o 100 nm (nanómetros) con aproximadamente la misma masa en cada tamaño [3]. Adicionalmente a la mezcla de hidrocarburos, todos los combustibles contienen impurezas.

El azufre contenido en el combustible se oxida casi totalmente a dióxido de azufre (SO_2) y trióxido de azufre (SO_3) durante la combustión, el SO_2 representa entre el 95% - 98% del total de la combustión aunque algunas veces se produce sulfato de azufre, formando partículas que quedan suspendidas en el aire [17].

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Hay varios estudios de química computacional en la literatura, que se ocupan de la física y las propiedades químicas de compuestos orgánicos del azufre. Se han realizado estudios de la adsorción y reactividad de las moléculas de compuestos orgánicos del azufre en las superficies catalíticas, utilizando Teoría Funcional de la Densidad (TFD) estas metodologías han ganado la penetración en los fenómenos moleculares asociados con los procesos de HDS y DDS.

Los cálculos nos permiten predecir los sitios activos para los procesos de adsorción y quimisorción sobre superficies catalíticas específicas, pero debido a las limitaciones de cálculo, el tamaño de los sistemas estudiados sólo contienen a lo mucho unos pocos cientos de átomos. El potencial electrostático molecular (PEM) es muy útil para dilucidar el comportamiento reactivo de los reactivos individuales. Los mínimos globales en el PEM se han asociado con pares de electrones libres de los átomos electronegativos y π -electrones de carbonos aromáticos, que corresponden a los sitios más reactivos.

En este capítulo se describen algunos métodos aplicados a cálculos de Química teórica, utilizados para obtener los cálculos necesarios para llegar a los resultados buscados.

3.1 Química computacional

El objetivo de la química computacional es producir y utilizar programas informáticos para el estudio de propiedades (momento dipolar, energía, vibración, entre otras propiedades que son de interés de estudio) de moléculas y en menor medida sólidos extendidos. Esta área de la química nos permite desarrollar algoritmos y teorías para predicciones precisas de propiedades atómicas o moleculares.

Existen dos tipos de aproximaciones dentro de la química computacional y de acuerdo al interés de experimentación y metodología de la investigación se selecciona el más adecuado.

1. Estudios computacionales para encontrar un punto de partida para la síntesis en el laboratorio.
2. Estudios computacionales para explorar mecanismos de reacción y explicar observaciones en reacciones ya vistas o analizadas en el laboratorio.

También existen dos áreas de estudio dentro de la química computacional dedicadas a la estructura molecular y a su reactividad. Estas áreas corresponden a la mecánica molecular y la teoría de la estructura electrónica. Tanto la mecánica molecular como la teoría de la estructura electrónica realizan los siguientes cálculos.

- Energía puntual. Calculan la energía de una estructura molecular (arreglo espacial de átomos o núcleos y electrones) relacionando las propiedades con la energía predicha.
- Optimización de la conformación. Realizan la optimización de geometrías a partir de una configuración molecular inicial dada, buscando siempre el mínimo más cercano a ésta configuración inicial.
- Frecuencias de vibración. Calculan las frecuencias vibracionales de las moléculas, resultado del movimiento interatómico. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto de la estructura atómica, y así los cálculos de las frecuencias pueden predecir propiedades que sean función de ésta.

3.1.1 Métodos de cálculos de estructuras electrónicas

El objetivo de los calcular estructuras electrónicas es obtener las propiedades del sistema conociendo solamente su constitución atómica. Algunas de ellas como la geometría de las moléculas, se encuentra considerando el cambio de energía de una molécula respecto a la posición inicial de los átomos.

Los métodos de cálculo de estructura electrónica están basados principalmente en las leyes de la mecánica cuántica, más que en la mecánica clásica. Los estados cuánticos, energía y otras propiedades relacionadas, se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger, pero sólo para muy pocos sistemas ésta ecuación puede ser resuelta exactamente debido a la complejidad de su cálculo.

La ecuación de Schrödinger en su forma más general indica la variación que sufre un estado físico $|\psi(t)\rangle$ a lo largo del tiempo, cuando el sistema que describe se encuentra sometido a un hamiltoniano de la forma \hat{H} . En estas condiciones, la ecuación de Schrödinger se escribe:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (7)$$

En la mayor parte de las ocasiones, el hamiltoniano puede escribirse como la suma de los operadores de la energía cinética y de energía potencial. Además, normalmente se puede descomponer el operador de energía cinética de cada partícula, que suele escribirse en función del momento lineal.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{P}_i^2}{2m_i} + \hat{V}(x_1, \dots, x_n) \quad (8)$$

La forma en la que Erwin Schrödinger derivó su ecuación, partiendo de una analogía entre las ecuaciones de Hamilton-Jácobi y la óptica geométrica, es la versión para una sola partícula, que se escribe de la forma.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(X) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(X) \right) \psi(X) \quad (9)$$

En la mayoría de los problemas químicos, el número de interacciones de iones o electrones son demasiado grandes, por lo que debido al término N de la ecuación (8) no es posible obtener una solución exacta de dicha ecuación.

Una aproximación razonable para el cálculo de la ecuación (7) es la aproximación de Born-Oppenheimer [18]. Una vez que la ecuación (7) es resuelta o aproximada, es posible calcular propiedades físico-químicas de interés a partir de la función de onda obtenida en la ecuación (9).

Los métodos de cálculo de estructura electrónica se caracterizan por las aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación (7), estos pueden ser métodos semi-empíricos y métodos ab-initio. Los métodos semi-empíricos son versiones simplificadas de la teoría de Hartree-Fock [19-20]. Estos métodos utilizan parámetros experimentales para simplificar el cálculo computacional.

Estos métodos resuelven en forma aproximada la ecuación de Schrödinger que depende de parámetros apropiados al tipo de sistema químico bajo estudio. Los métodos semi-empíricos tienen un bajo costo computacional y proveen una descripción cualitativa razonable, pero la exactitud de la predicción cuantitativa de la energía y las estructuras moleculares depende de qué tan buenos sean los conjuntos de parámetros utilizados, el tamaño del sistema y tipo de átomos que lo conformen.

Los métodos ab-initio (primeros principios), a diferencia de la mecánica molecular y los métodos semi-empíricos, no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y los valores de las constantes físicas fundamentales como la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, y la constante de Plank.

Los métodos ab-initio, a diferencia de los semi-empíricos, predicen las propiedades de los sistemas con mayor exactitud desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo. Las clases más populares de los métodos ab-initio son: Hartree-Fock, teoría de las perturbaciones de Moller-Plesset, interacción de configuraciones, coupledcluster, matrices de densidad reducida y teoría del funcional de la densidad (TFD); que algunos difieren en considerar estas teorías dentro de los métodos ab-initio. Cada clase contiene diversos métodos que usa diferentes variantes de la teoría, típicamente orientados a una propiedad molecular concreta o a un conjunto especial de moléculas. La abundancia de estos métodos es una prueba de que no hay un método único que sea adecuado para todos los propósitos. En principio, sería imposible usar un método “exacto” y aplicarlo a todas las moléculas.

Sin embargo, aunque estos métodos son bien conocidos y están disponibles en muchos programas computacionales, el costo o tiempo computacional crece factorialmente con el número de electrones de la molécula. Por este motivo hay un gran número de métodos aproximados que buscan la mejor relación en cada caso entre exactitud y costo computacional.

Actualmente, la química computacional puede calcular con gran precisión y sin grandes costos computacionales las propiedades de moléculas de hasta unas decenas de átomos. El tratamiento de moléculas que contienen unas pocas decenas de especies, prácticamente sólo es abordable por métodos más aproximados como la Teoría del funcional de la Densidad.

Los sistemas mayores, como moléculas con varios metales pesados, superficies, sistemas tridimensionales o enzimas, sólo se pueden tratar de forma heterogénea, enfocándose en una zona del espacio o en algunos de los átomos, y dejando que el resto se reproduzca por pseudopotenciales.

Existe gran diferencia entre la masa de los electrones y de los protones. Para el núcleo más simple, la relación de masa protón-electrón es aproximadamente 2000. El movimiento de los electrones es mucho mayor que el movimiento de los protones en un mismo intervalo de tiempo, esto se debe a la diferencia de masas, lo cual permite que los electrones respondan casi instantáneamente al movimiento del núcleo.

Una de las aproximaciones de la química cuántica es el desacoplamiento del movimiento electrónico y nuclear, conocido como aproximación de Born-Oppenheimer. Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es correspondientemente pequeña. De ésta forma el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones experimentan la forma como si los núcleos estuviesen estáticos. De ésta forma, los electrones se adaptan instantáneamente a cualquier posición del núcleo.

Sin este desacoplamiento, resulta prácticamente imposible el trabajo en química computacional, por ser irresolubles problemas de más de dos cuerpos. La consideración explícita del acoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear (generalmente a través de otro tipo de simplificaciones), se conocen como acoplamiento electrón-fonón en sistemas extendidos o acoplamiento vibrónico en sistemas cero-dimensionales.

3.1.2 Método de Hartree-Fock (HF)

Este esquema de cálculo también llamado sistema de campo autoconsistente, es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estados excitados. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos. [20]

De esta forma, se puede obtener una aproximación de la energía total de la molécula. Como consecuencia, se calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica. Con estos tipos de métodos es posible obtener buenos resultados para la optimización de geometrías moleculares, más no buenas aproximaciones en el cálculo de energías, por lo que se recurrirá a un método basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD). Para el cálculo de energías moleculares en nuestros sistemas.

El punto de partida para el cálculo de Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Una vez que se ha construido una función de onda inicial, se elige un electrón, se resume el efecto de todos los demás electrones que se usa para generar un potencial. Esto da un electrón en un campo definido resolviendo así la ecuación de Schrödinger, dando una función de ondas ligeramente diferente para éste electrón.

Entonces el procedimiento se repite para cada uno de los siguientes electrones hasta completar un paso del procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se tiene un nuevo potencial electrónico. El procedimiento se repite hasta que el cambio entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño a una tolerancia establecida.

3.1.3 Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD)

Los cálculos de estructuras electrónicas han sido aplicados en muchas áreas relacionadas con la materia como Física y la Química principalmente, especialmente debido al avance tecnológico de los equipos de cómputo. Algunos métodos alternativos para el cálculo de propiedades de sistemas, son basados en TFD que ha llegado a ser ampliamente utilizado desde hace aproximadamente 20 años, la TFD provee métodos exactos para cálculos de energías de sistemas, basados en términos de un conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento del electrón. En 1998 se reconoció con una parte del premio Nobel de Química a Walter Kohn por su trabajo en el desarrollo de la TFD [21].

Los cálculos mediante TFD están basados en el modelo molecular tomando en cuenta la correlación electrónica como una función general de la densidad electrónica. Estos métodos de TFD son parecidos a los métodos ab-initio, requiriendo casi los mismos recursos como la teoría de Hartree-Fock, y son menos caros computacionalmente que los métodos ab-Initio.

Esta teoría está escrita en términos de la distribución de densidad electrónica. Esto contrasta con los métodos tradicionales en mecánica cuántica, basados en funciones de onda polieletrónicas más complicadas. Un funcional es una función de funciones, por ejemplo en, $g[f(x)]$, g depende de la $f(x)$. La densidad electrónica en una molécula es una función $\rho(x,y,z)$. Diferentes distribuciones electrónicas tienen diferentes energías, así que podremos expresar la energía como un funcional $E[\rho(x,y,z)]$. Si conocemos el funcional que relaciona la energía con la densidad electrónica, podremos encontrar el estado fundamental del sistema, ya que será aquella distribución electrónica que corresponda a la menor energía.

La TFD moderna es una teoría exacta en principio, aunque en la práctica hay que hacer varias aproximaciones. En muchos casos, la TFD da resultados satisfactorios al compararlos con los datos experimentales o con métodos de mecánica cuántica más precisos y a un costo computacional más bajo.

El método de TFD fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn [22] en 1964, cuando probaron que en principio es posible calcular todas las propiedades moleculares exactamente, sólo conociendo la densidad electrónica. Kohn y Sham presentaron una aproximación ingeniosa al funcional de la energía cinética en 1965 [23], lo que mejoró sensiblemente la precisión de la TFD. Sin embargo, éste paso adelante, se hizo a costa de reintroducir el concepto del orbital de métodos de función de ondas. Así pues, la TFD de Kohn y Sham ya no está únicamente constituida a partir de funciones de densidad explícitos, aunque tiene el beneficio de ser una teoría exacta en principio.

El principal problema con la teoría de Kohn - Sham es que no se conocen las funciones exactas del intercambio y la correlación. Sin embargo, existen aproximaciones que permiten el cálculo de ciertas cantidades físicas con precisión. La aproximación más comúnmente usada es la densidad local, según la cual el funcional sólo depende de la densidad en las coordenadas en las que se evalúa el funcional.

En la práctica, la teoría de Kohn-Sham se puede aplicar en dos formas distintas dependiendo de lo que se investigue. En el estado sólido, se usan bases de onda plana con condiciones de contorno periódicas. Además se pone un gran énfasis en mantener la consistencia con el modelo idealizado de gas electrónico uniforme, que exhibe un comportamiento similar al sólido infinito.

En los estados líquido y gaseoso, éste énfasis se relaja, ya que el gas de electrones es un mal modelo para el comportamiento de átomos y moléculas discretas. Por el relajamiento de las restricciones, se ha desarrollado una enorme variedad de funcionales para aplicaciones químicas. El más famoso y popular es el B3LYP [24-25]. Los parámetros ajustables de éstos funcionales generalmente se obtienen por un conjunto de moléculas de “entrenamiento”.

Hay un gran número de paquetes computacionales disponibles que son autosuficientes y que implementan muchos métodos mecanocuánticos. Entre los más usados se encuentran: Gaussian, Gamess, Q-chem, ACES, MOLPRO, DALTON, Spartan, PSI, Jaguar, Molcas, MOPAC, NWChem, Plato, entre otros.

Además de seleccionar el tipo de método que se va a utilizar al momento de llevar a cabo las simulaciones, es necesario la especificación del conjunto de base con que se va a realizar el cálculo, éste parámetro básicamente describe la forma en que se calcularán los orbitales moleculares a lo largo de la simulación.

3.2 Detalles de la metodología empleada

Obtenemos las conformaciones más estables de TM_1 – TM_3 , 4,7-dimetildibenzotiofeno (DM), y la molécula de DBT través de una minimización de la energía utilizando cálculos de la TFD y el software GAUSSIAN [26], usando el conjunto base B3LYP/6-311+G (d, p). Para comparación, también estudiamos la molécula de DM debido a que esta molécula muestra el mismo nivel de impedimento para el átomo de azufre que el de la serie de moléculas TM_1 – TM_3 (Figura 3.1).

Este método y el conjunto de base se ha empleado con éxito para predecir los valores de afinidad de protones de compuestos de azufre similares, con desviaciones promedio de la energía total del sistema de ~ 1 Kcal / mol [27]. Utilizamos los siguientes criterios de optimización de la geometría de convergencia: 0.00045 Hartrees / Bohr (fuerza máxima), 0.00030 (valor cuadrático medio en fuerza), 0.0018 Bohr (desplazamiento máximo) y 0.0012 (valor cuadrático medio en desplazamiento). Se llevó a cabo el análisis de vibración para obtener las frecuencias vibratorias y verificar que las geometrías optimizadas corresponden a los mínimos globales.

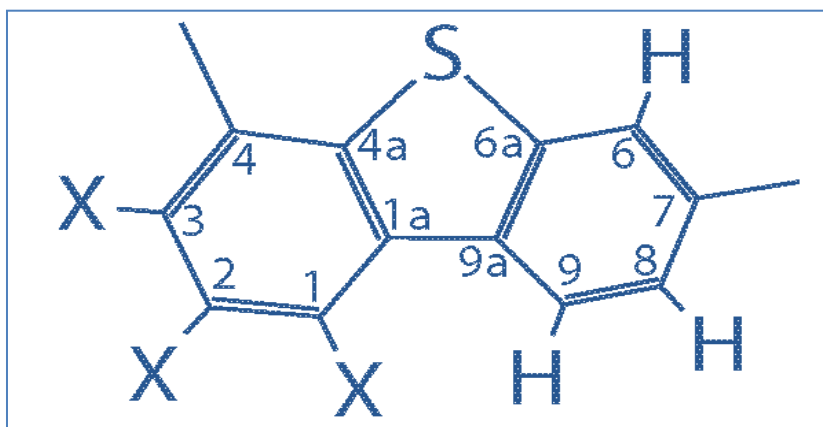


Figura 3.1. Esquema de las moléculas que se han estudiado en este trabajo.

X(H)-C₁≡, X(H)-C₂≡, X(H)-C₃≡, Representa DM; X(CH₃)-C₁≡, X(H)-C₂≡, X(H)-C₃≡, Representa TM₁; X(H)-C₁≡, X(CH₃)-C₂≡, X(H)-C₃≡, Representa TM₂; X(H)-C₁≡, X(H)-C₂≡, X(CH₃)-C₃≡, Representa TM₃

El Potencial Electrostático Molecular (PEM), $V(\vec{r})$, se evalúa en los puntos en el espacio usando la densidad electrónica de la molécula, $\rho(\vec{r})$, y la expresión:

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad (10)$$

Donde Z_A es la carga del núcleo del átomo A, ubicado en \vec{r}_A . Visualizaciones del PEM permiten predecir las zonas de la molécula que son más susceptibles de interaccionar, ya que se pueden visualizar los máximos y mínimos globales de la densidad de carga.

La reactividad de una molécula también se puede predecir haciendo uso de la metodología de la función de Fukui. Esta metodología no necesita estudiar todos los reactivos y catalizadores que participan en una reacción, sólo la molécula objetivo. Se basa en el principio de que durante una reacción, se produce un intercambio de carga entre los reactivos, lo que produce reordenamientos de carga dentro de cada reactivo. Las regiones de cada molécula que sufren más reorganizaciones de carga son los sitios reactivos.

Entonces, esta metodología compara el reordenamiento de carga dentro de la molécula cuando se añade o se resta a la distribución de carga en el estado fundamental un electrón, y predice qué regiones sufren más cambios. La función de Fukui condensada [28] es:

$$f_k^- = \{q_k(N) - q_k(N - 1)\} \quad (11)$$

Esta ecuación tiene que ver con el ataque electrofílico q_k es la carga parcial del átomo k. N y N - 1, indican evaluaciones de las cargas parciales en el estado fundamental y el estado catiónico.

En el presente trabajo, utilizamos el PEM, la electronegatividad X , la suavidad global (S) y la suavidad local (s) para estudiar la reactividad de las moléculas. De acuerdo con el teorema orbital frontera de Koopman's [29], X puede ser definido aproximadamente por:

$$X = \frac{IP + EA}{2} \quad (12)$$

Donde IP y EA son el potencial de ionización y la energía de afinidad electrónica, respectivamente. Del mismo modo, S se aproxima por:

$$S = \frac{1}{IP - EA} \quad (13)$$

Mientras que s se calcula mediante el uso de función de Fukui. [41]

$$S_k^- = f_k^- \quad (14)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La conformación más estable se obtuvo de las optimizaciones de minimización de energía realizadas y se hizo la comparación correspondiente con los resultados experimentales disponibles en bibliografía. Las estructuras optimizadas de TM₁-TM₃ y DM muestran distancias de enlace (S-C_{4a}, S-C_{6a}) y ángulos de enlace (C_{4a}-S-C_{6a}) similares a los valores experimentales correspondientes para la estructura de DBT. Las longitudes de los enlaces y ángulos de enlace cerca del átomo de azufre optimizados son reportados en la Tabla 4.3. Las cargas parciales fueron evaluadas en la geometría de las conformaciones más estables.

Tabla 4.3. Propiedades electrostáticas y geométricas en el estado fundamental de la serie de moléculas TM₁-TM₃ y DM calculados utilizando TFD, B3LYP/6-311+G (d,p), y el análisis de la población Merz-Kollman [30]. Se reporta también la carga del átomo de azufre, q_s , momento dipolar, μ , distancias de carbonos d, y el ángulo de enlace a. Los datos calculados y experimentales para DBT y tiofeno se presentan para comparación.

| | q_s (e^-) | μ (D) | d_{S-C4a} (Å) | d_{S-C6a} (Å) | $a_{C4a-S-C6a}$ (°) |
|-----------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| TM ₁ | -0.125 | 0.773 | 1.7652 | 1.7587 | 90.97 |
| TM ₂ | -0.126 | 0.673 | 1.7695 | 1.7650 | 90.90 |
| TM ₃ | -0.134 | 0.460 | 1.7743 | 1.7648 | 91.14 |
| DM | -0.120 | 0.507 | 1.7654 | 1.7694 | 90.99 |
| DBT | -0.161 | 0.793 | 1.7657 | - | 90.96 |
| DBT (Exp.) | - | 0.789 ^a | 1.7345 ^b | - | 91.51 ^b |
| Tiofeno | - | 0.515 | 1.7329 | - | 91.50 |
| Tiofeno (Exp.) | - | 0.55 ^c | 1.7140 ^d | - | 92.17 ^d |

^aRef. [31]

^bRef. [32]

^cRef. [33]

^dRef. [34]

Se presentan los valores optimizados y experimentales para DBT y tiofeno, para comparación. Los valores optimizados muestran errores absolutos de hasta 1.80% en distancias de enlace y 0.73% en los ángulos de enlace. No se encontraron valores experimentales para DM y la serie de moléculas TM_1 – TM_3 . Los valores optimizados para DM y la serie de moléculas TM_1 – TM_3 muestran desviaciones máximas con los valores de DBT en TM_1 para la distancia de enlace (-0.007 \AA), y en TM_3 para ángulos de enlace (0.18°). Durante los procesos de hidrodesulfuración y de hidrodesulfurización, las moléculas de los compuestos organosulfurados son adsorbidas primero físicamente a la superficie catalítica.

Los estados adsorbidos muestran un enlace C-S más débil en comparación con las moléculas libres, lo que facilita la extracción del átomo de azufre a través del proceso de quimisorción en la superficie catalítica [35-36]. Las diferencias en las distancias y ángulos de enlace para el DM y la serie de moléculas TM_1 – TM_3 , no explican las diferencias en la reactividad de estas moléculas, probablemente debido a que todas estas moléculas tienen la misma distribución de grupos funcionales alrededor del átomo de azufre.

También se obtuvieron las propiedades electrónicas de las moléculas con el mismo nivel de teoría. Las propiedades electrónicas son la base para los cálculos de reactividad. Las cargas de las moléculas estudiadas muestran diferencias de hasta 0.041 |e-|, en comparación con el valor de DBT (Tabla 4.3). Los valores de las cargas en el átomo de azufre para DM y la serie de moléculas TM_1 – TM_3 , muestran valores más bajos en comparación con la carga del átomo de azufre del DBT, lo que probablemente contribuye a la menor reactividad que en general muestra la serie de moléculas de TM_1 – TM_3 y DM, en comparación con la reactividad del DBT.

El momento dipolar también muestran valores más bajos para la serie de moléculas de TM_1 – TM_3 y DM, en comparación con el valor de DBT. También reportan los valores calculados y experimentales para DBT y tiofeno en la Tabla 4.3. Se encontraron errores en los valores calculados hasta 6.36% a partir de los resultados experimentales disponibles.

Los momentos dipolares se ven fuertemente afectados por la posición del grupo metilo que se varió en la serie de moléculas TM_1 – TM_3 , teniendo el valor más alto para el momento dipolar en TM_1 y el más bajo en TM_3 .

El PEM mapeado a la superficie de la densidad electrónica es utilizado comúnmente para predecir los sitios reactivos en una molécula [37-38], especialmente para el ataque electrófilo [39]. La Figura 4.2 muestra los mapas del PEM para DM y de la serie de moléculas TM_1 – TM_3 , asignados a la superficie molecular de la densidad electrónica (valor de la isosuperficie de $0.05 e^-/\text{Bohr}^3$). Todos los resultados muestran al menos dos sitios a través del cual las moléculas pueden ser adsorbidas por el proceso de fisisorción a las superficies catalíticas. Uno de estos sitios se encuentra en el átomo de azufre y el resto se encuentran en los carbonos no sustituidos o carbonos en los anillos aromáticos. Los sitios ubicados en los anillos aromáticos compiten con el átomo de azufre durante los procesos de adsorción, dando como resultado estados adsorbidos con diferente orientación a la superficie.

La orientación es plana cuando la molécula se adsorbe a través del anillo aromático y perpendicular cuando es adsorbida a través del átomo de azufre [40]. La adsorción perpendicular a través del átomo de azufre es necesaria para los procesos de desulfuración directa [41-42].

Debido al efecto estérico en el átomo de azufre, el proceso de desulfuración de las moléculas estudiadas se produce a través de procesos de hidrogenación intermedios de los anillos aromáticos [41] o desulfuración directa en los bordes, o vacantes en los catalizadores [40]. Los procesos de hidrogenación se producen a través de adsorciones utilizando los átomos de carbono en los anillos aromáticos como sitios activos. DM y TM_1 muestran un sitio de adsorción activa en la cadena C_2 – C_3 sin sustitutos metilados en el anillo aromático que bloquean su actividad.

La serie de moléculas TM_1 y TM_3 tiene un sitio activo para la adsorción en el carbono C_8 con un sustituto metilo bloqueando su actividad. TM_2 tiene un sitio activo en el átomo de C_3 , pero la actividad de C_3 está bloqueada por dos sustitutos de metilo. TM_2 también tiene un sitio activo en C_6 , pero siendo C_6 cerca del sitio activo más alto (S) dentro de TM_2 , su actividad se reduce.

Entonces, la molécula que muestra menos actividad competitiva con el átomo de azufre es TM_2 , ya que muestra un sitio competitivo y la actividad de este sitio es más obstaculizada que la actividad del átomo de azufre.

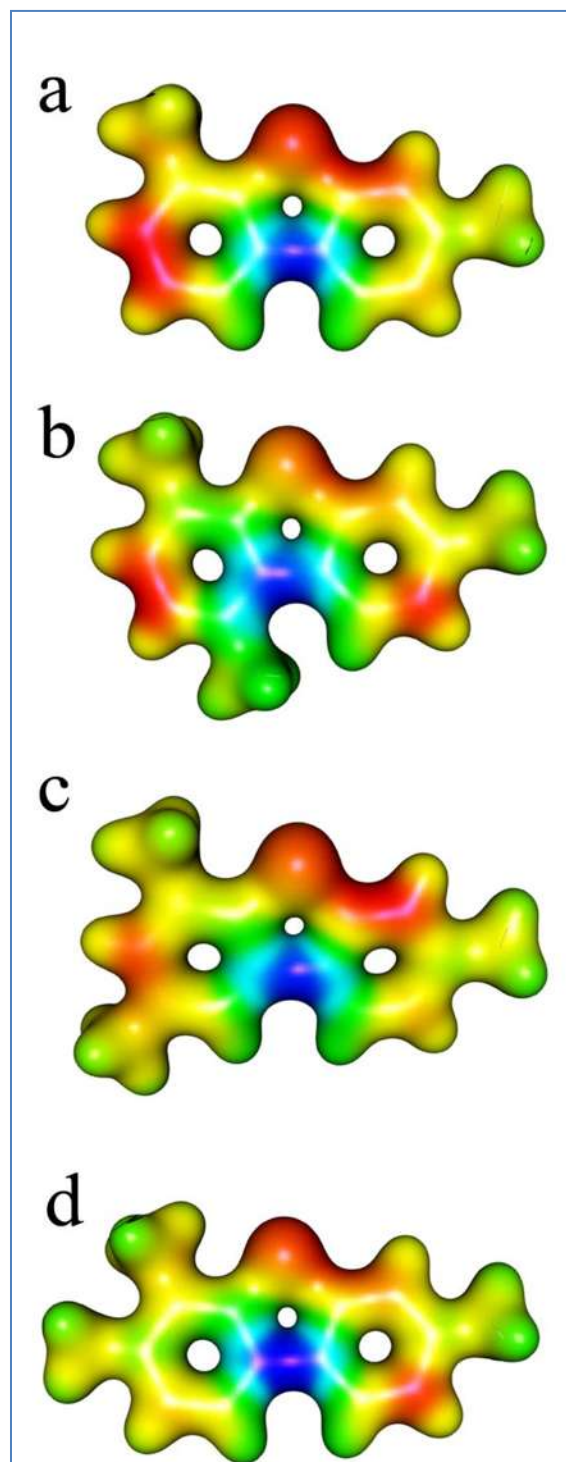


Figura 4.2. Potencial electrostático molecular asignada a la superficie de densidad electrónica (valor isosuperficie = 0,05) de las moléculas de compuestos orgánicos de azufre a) DM, b) TM₁, c) TM₂, y d) TM₃. Las áreas azules representan las regiones en un protón donde se sentiría repulsión, mientras que en las zonas rojas de un protón donde se sentiría atracción.

Los descriptores de reactividad χ y S , necesitan información energética (IP y EA) de las moléculas. Hasta donde se sabe no existe información publicada acerca de estas propiedades para DM y la serie de moléculas TM_1 – TM_3 . Se calculó IP y EA con el mismo nivel de la teoría que se presenta en la Tabla 4.4. Así mismo, se reportan los valores calculados y los datos experimentales disponibles para tiofeno y DBT en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Índices de reactividad para DM y la serie de moléculas TM_1 - TM_3 , calculadas con TFD, y el conjunto base B3LYP/6-311+G (d,p), y el análisis de la población Merz-Kollman [30]. Funciones de Fukui condensadas para ataques electrofílicos (f_k^-), Potencial de ionización (IP), la afinidad electrónica (AE), la suavidad global (S), y la suavidad locales (S_s^-) en el átomo de azufre. Datos calculados y experimentales para tiofeno y DBT se reporta para comparación.

| | f_k^- | IP (a.u.) | EA (a.u.) | χ (a.u.) | S (a.u. ⁻¹) | S_s^- (a.u. ⁻¹) |
|----------------|---------|--------------------|---------------------|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| TM_1 | 0.273 | 0.273 | -0.013 | 0.130 | 3.499 | 0.956 |
| TM_2 | 0.306 | 0.273 | -0.010 | 0.132 | 3.526 | 1.079 |
| TM_3 | 0.262 | 0.273 | -0.012 | 0.131 | 3.512 | 0.921 |
| DM | 0.306 | 0.279 | -0.010 | 0.135 | 3.462 | 1.061 |
| DBT | 0.347 | 0.286 | -0.005 | 0.141 | 3.426 | 1.189 |
| DBT (Exp.) | - | 0.291 ^a | | - | - | - |
| Tiofeno | - | 0.329 | -0.047 | - | - | - |
| Tiofeno (Exp.) | - | 0.329 ^b | -0.042 ^c | - | - | - |

^aRef. [43]

^bRef. [44]

^cRef. [45]

Para tiofeno, el valor calculado para IP reproduce el resultado experimental, mientras que el valor calculado para EA muestra un error absoluto de 11.9%. Para DBT, el valor calculado para IP muestra un error absoluto de 1.7%. Para el cálculo de X y S , el alto error en los cálculos de EA se compensa por su baja magnitud.

El valor de EA es sumado o restado del valor de IP para calcular χ y S (ecuaciones 12 y 13). Las magnitudes de IP son ~ 2.5 veces mayor que las magnitudes de EA para DM y la serie de moléculas TM_1 – TM_3 . Entonces, los altos errores en EA tienen un bajo impacto en el cómputo final de χ y S . Se presentan los valores calculados de χ y S en la Tabla 4.4. Se calcularon las funciones de Fukui condensadas f_k^- y s_k^- utilizando las ecuaciones (11 y 14) respectivamente y reportan los valores calculados en la Tabla 4.4.

La Figura 4.3 muestra los descriptores de reactividad X , S y s_k^- como una función del logaritmo natural de la actividad relativa para el proceso de hidrodesulfuración [46]. Para hacer una comparación justa, sólo graficaron los valores de TM_{1a} – TM_3 , porque ellos exhiben el mismo nivel de efecto estérico sobre el átomo de azufre. Se encontró que, dentro de los descriptores de reactividad estudiados, sólo la suavidad local muestra una relación lineal con el logaritmo natural de la actividad relativa.

Este resultado muestra que la actividad de estas moléculas para el proceso de hidrodesulfuración, está directamente relacionada con la actividad del átomo de azufre. De la Figura 4.3 se encontró que, dentro de los descriptores de reactividad estudiados, sólo la suavidad local muestra una relación lineal con el logaritmo natural de la actividad de la reactividad relativa. Este resultado muestra que la actividad de estas moléculas para el proceso de hidrodesulfuración está directamente relacionada con el logaritmo de la actividad del átomo de azufre. Se calculó la actividad relativa utilizando el valor más alto reportado [46], que corresponde a la actividad del compuesto 1,3,7-trimetildibenzotiofeno.

Los parámetros globales muestran valores muy cercanos y la falta de reproducibilidad de la tendencia de reactividad se puede atribuir a los errores en los cálculos de EA. Vale la pena notar, que los tres descriptores de reactividad predicen que TM_2 es la molécula más reactiva dentro del grupo de moléculas TM_1 – TM_3 .

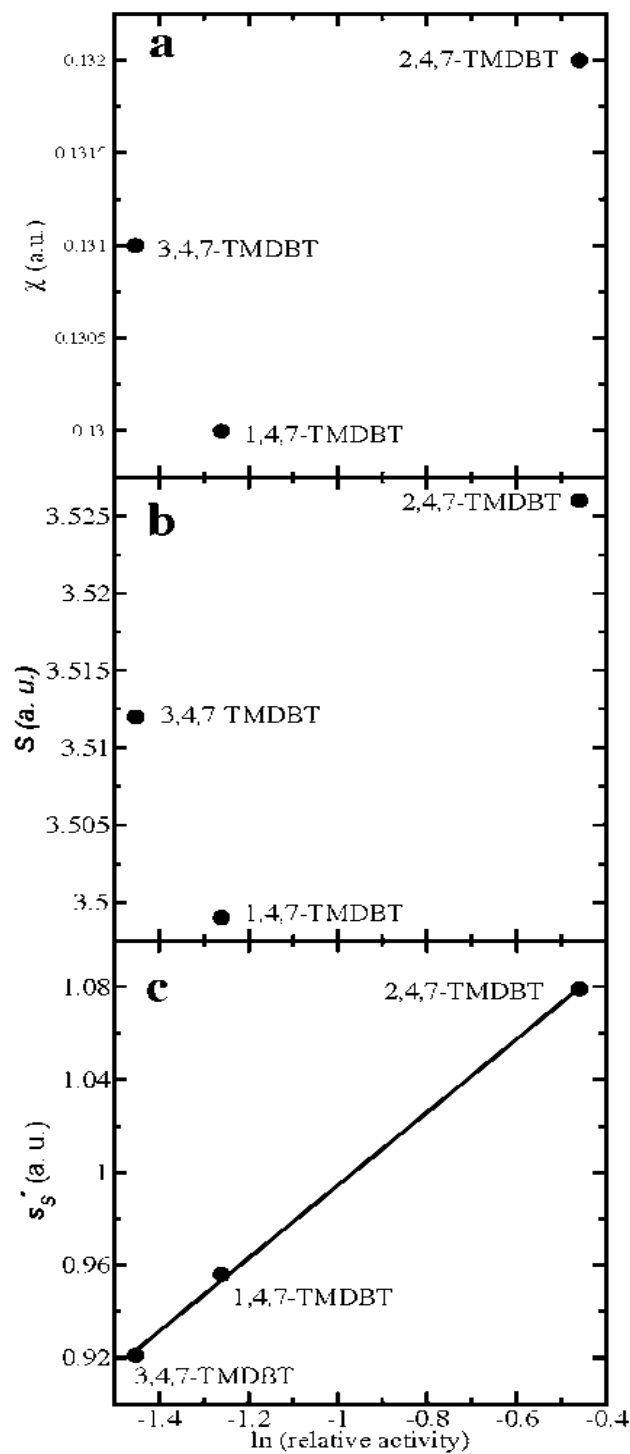


Figura 4.3. Descriptores globales (χ , S) y local (s'_S) de reactividad como una función del logaritmo natural de la reactividad relativa de la serie de moléculas TM_1 – TM_3 . Los datos experimentales representan reactividad relativa de la referencia [46]. La línea en la **Figura 4.3c** representa una regresión lineal de los datos representados.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Se calcularon las propiedades geométricas, electrónicas, y energéticas de DM y la serie de moléculas TM_1 - TM_3 y DM, mediante cálculos usando la metodología TFD en el nivel de teoría B3LYP/6-311+G (d,p). Este nivel de la teoría reproduce la mayor parte de las distancias y ángulos de enlace de una molécula relacionada como es el DBT. Las propiedades electrónicas y energéticas de DBT también se reproducen con errores bajos.

Los cálculos también reproducen la tendencia de reactividad en el grupo de moléculas TM_1 - TM_3 , lo que puede explicarse utilizando el descriptor de reactividad local, s_5^- y el PEM. Los resultados de s_5^- muestra que la reactividad está vinculada a la actividad del átomo de azufre, y muestra la tendencia $TM_3 < TM_1 < TM_2$, en concordancia con los resultados experimentales para reacciones de hidrodesulfuración.

La tendencia en reactividad es el resultado de la posición del tercer sustituto metilo en la posición para con respecto al carbono unido al átomo de azufre (TM_2), mientras que TM_1 y TM_3 la posición del tercer grupo metilo sustituto es meta. Entonces, el tercer metilo en la tercera posición para aumenta la actividad del azufre, mientras que en la posición meta reduce la actividad del átomo de azufre.

El PEM de TM_2 muestra que el carbono C_3 podría ser activada en un proceso de adsorción. Sin embargo, los átomos de S deberían ser más activos debido a que C_3 está muy obstaculizado por grupos metilo unidos al anillo aromático, dejando el átomo de azufre más accesible que C_3 a la superficie catalítica.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFÍA

[1] Santamaría- Orozco D., Horsfiel B., Di Primio R., Welte D.H. Org. Geochem. 1998, 28, 423.

[2] M.C. Gabriel Martínez Herrera, Ingeniería Ambiental para ingenieros, Agosto 2012, 51,53.

[3] Colvile R.N., Hutchinson E.J., Mindell J.S., Warren R.F. Atmos. Environ. 2001, 35, 1537.

[4] *Cuentame.inegi.org.mx* › última revisión 28/06/2013 12.00 pm

[5] Viñas 2005

[6] <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>

[7] Wikipedia .og/wiki/.Pemex.com/.Componentes y características del petróleo.

[8] Termodinámica Sexta Ed. MC Grauw Hill. Yunus A. Gengel. Michael A. Boles. Pág. 86

[9] Enciclopedia.us.es/Index.php/Azufre (Enciclopedia Libre).

EnvironmentalChemistry.com/Yogi/Periodic/S.html (en inglés).

MTAS.es/Insht/Ipcsnspn/Nspn1166.htm (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España: ficha internacional de seguridad química del azufre).

Periodic.Lanl.gov/Elements/16.html (Laboratorio Nacional de Los Álamos, EE. UU. En inglés).

WebElements.com/Elements/Text/S/Index.html (en inglés).

TheSulphurInstitute (en inglés)

<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/s.htm> (efectos del azufre)

[10] Song C. Catal.Today 2003, 86, 211.

[11] Gates, B.C. Topsoe, H. Polyhedrin 1997, 3213

[12] Donath, E.E;Hoering, M. Fuel Process. Technol. 1997, 1, 3.

[13] Topsoe.H.; Clausen, B. S.; Massoth F. E..Hydrotreating Catalysis Science and Technology: Springer: Berlin, 1996.

[14] Consulchi A., García Figueroa, E., García-Borquez A., Reguera E., Yee- Madeira H., Lara V. H., Bosh p. Fuel 2001, 80, 1963.

[15] Alvarez L., Espino J., Ornelas C., Rico J.L., Cortez M.T., Berhault G., Alonso G. J. Molec. Catal. A 2004, 210, 105.

[16] Espino J., Alvarez L., Ornelas C., Rico J.L., Fuentes S., Berhault G., Alonso G. Catal. Lett. 2003, 90, 71.

[17] http://www.epa.gov/acidrain/site_students_spanish/acid_anim.html

[18] Schlick, T. Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide. Springer-Verlag, New York, NY: 2002. ISBN 0-387-95404-X.

[19] A. Szabo and N. S. Ostlund *Modern Quantum chemistry* MacMillian, New York (1982) 23.

[20] F. J. Jensen *Introduction to Computational Chemistry* Wiley, Chichester (1999)

[21] The 1998 Nobel Prize in chemistry: <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1998/>.

[22] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864

- [23] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 38 (1998) 3089.
- [25] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, y M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [26] Gaussian 03, Revisión C.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T.Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R.Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R.Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.j. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A Voth, P. Salvador, J.J.Dannenber, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavarachi, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J.Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L.Martin. D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A.Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W.Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [27] T.C. Dinadayalane, G. Narahari-Sastry, J. Leszczynski, *Int. J. Quantum Chem.* 106 (2006)
- [28] R.G Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4049.
- [29] R.G. Pearson, *Inorg..Chem.* 27 (1988) 734.
- [30] B.H. Besler, K.M. Merz Jr., P.A. Kollman, *J. Comp. Chem.* 11 (1990) 431
- [31] T. Nagai, Y. Koga, H. Takahashi, K. Higasi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 47(1974) 1022
- [32] R. M. Schaffrin, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* (1970) 1561
- [33] D. R. Brown, F.R. Burden, P. D. Godfrey, *J. Mol. Spectrosc* 25 (1968) 415

- [34] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectrosc.* 7 (1961) 58
- [35] H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring, *Energy Fuels* 17 (2003) 387
- [36] P Raydaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Phys. Re. Lett.* 80 (1998) 1481.
- [37] B. Galabov, P. Bobadova-Parvanova, S. Ilieva, V. Dimitrova, *J. Mol. Struct.* 630 (2003) 101.
- [38] F. Blockhuys, C. Peten, C. Van Alsenoy, H.J. Geise, *J. Mol. Struct.* 445 (1198) 187.
- [39] G. Naray-Szabo, G.G. Ferenczy, *Chem. Rev.* 95 (1995) 829.
- [40] S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clemendot, *J. Catal.* 224 (2004) 138.
- [41] R. Prins, M. Egrova, A. Rothlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula, *catal, Today* 111 (2006) 84.
- [42] H. Yang, J. Chem, Y. Briker, R. Szynekarczuk, Z. Ring, *Catal. Today* 109 (2005) 16.
- [43] B. Ruscic, B. Kovac, L. Klasinc, H. Gusten, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 1006.
- [44] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 221.
- [45] E. H. Van Veen, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 535.
- [46] H. Yang, J. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y.J. Zhu, Z. Ring, *Fuel Process, Technol.* 85 (2004) 1415.