

## **METODOS MATEMATICOS DE OPTIMIZACION PARA ESTABLECER FASES ACTIVAS EN LA CATALISIS HETEROGENEA: CASO DE LOS SULFUROS DE METALES DE TRANSICION MASICOS**

### **MATHEMATICAL OPTIMIZATION METHODS TO ESTABLISH ACTIVE PHASES ON HETEROGENEOUS CATALYSIS: CASE OF BULK TRANSITION METAL SULPHIDES**

**Iván Machín<sup>1\*</sup>, Susana Martínez<sup>2</sup>**

(1) Universidad Simón Bolívar, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, A.P. 89000, Caracas 1080 - Venezuela

(2) PDVSA/INTEVEP, Gerencia de Producción y Extracción, El Tambor, Los Teques - Venezuela

\*autor de correspondencia (e-mail: a machin\_ivan@outlook.com)

*Recibido: 27/07/2014 - Evaluado: 09/10/2014 - Aceptado: 23/11/2014*

#### **RESUMEN**

En este trabajo se propone un conjunto de procedimientos basados en métodos matemáticos de optimización que permiten establecer fases activas óptimas de sulfuros que pueden generar mayores actividades a HDS. Se proponen en este trabajo una lista de las fases activas óptimas como una guía para ayudar a orientar el trabajo experimental en la búsqueda de nuevos catalizadores que permitan optimizar el proceso de HDS. Los estudios realizados en este trabajo permiten establecer que los sistemas Co-S, Cr-S, Nb-S y Ni-S tienen la mayor posibilidad de mejorar la actividad a HDS.

#### **ABSTRACT**

This paper presents a set of procedures based on mathematical optimization methods to establish optimal active sulphide phases with higher HDS activity. This paper proposes a list of active phases as a guide for orienting the experimental work in the search of new catalysts that permit optimize the HDS process. Studies in this paper establish Co-S, Cr-S, Nb-S and Ni-S systems have the greatest potential to improve HDS activity.

Palabras clave: fase activa, metal de transición, diseño catalítico, HDS

Keywords: active phase, transition metal, catalyst design, HDS

## INTRODUCCION

Las refinerías, se han visto obligadas a refinar crudos cada vez más pesados y con cantidades crecientes de azufre y metales. Por lo tanto, se requieren de exigentes procesos de refinación y, en particular, uno de los mayores retos, será la reducción de los altos niveles de azufre de los productos derivados del procesamiento catalítico de estos crudos pesados. El proceso de deshidrodesulfurización (HDS) ha sido usado ampliamente para la eliminación del azufre presente en los productos refinados del petróleo, y, esencialmente, consiste de dos reacciones. Una reacción es la desulfurización donde la fase activa del sulfuro de metal de transición (SMT),  $MaSb$ , extrae el sulfuro del hidrocarburo:



Donde  $C_4H_4S$  es tiofeno que es una molécula modelo usada para representar a los compuestos orgánicos sulfurados. Y la otra reacción es la regeneración de la fase activa original:



Donde el parámetro  $k$  tiene la forma:

$$k = (a/a') \cdot b' - b \quad (3)$$

Donde  $a$  y  $b$  son los coeficientes estequiométricos de la fase del SMT responsable de la desulfurización que genera una segunda fase rica en sulfuro cuyos coeficientes estequiométricos son  $a'$  y  $b'$ . Por lo tanto, están involucradas dos tipos de fases en este esquema del proceso de HDS, la fase desulfurizante (FDS) responsable de la extracción del azufre del sustrato organosulfurado, y la fase rica en sulfuro (FRS) cuya hidrogenación permite regenerar la FDS con liberación de  $H_2S$ .

Se han hecho grandes esfuerzos en la búsqueda de correlaciones entre la actividad catalítica hacia HDS con la estructura de los catalizadores constituidos por SMT. La clave para encontrar estas correlaciones reside en establecer un parámetro que esté asociado directamente con la constante cinética del paso lento del proceso de HDS. En particular, se ha tratado de encontrar correlaciones entre la actividad a HDS con parámetros que están asociados con la energía del enlace metal-sulfuro de los sistemas de los SMT usados en la catálisis de la reacción de HDS (Pecoraro & Chianelli, 1981; Norskov *et al.*, 1992; Toulhoat *et al.*, 1999). En particular, nosotros definimos en un estudio previo (Machín & Martínez, 2012) el siguiente parámetro como una medida conveniente para determinar la energía del enlace metal-sulfuro,  $ED(M-S)$ , en los SMT:

$$ED(M-S) = -\frac{\Delta H_f^0(M_aS_b)}{b} + \frac{a \cdot \Delta H_{SubM}}{6b} + \frac{\Delta H_{SubS}}{6} \quad (4)$$

Donde  $\Delta H_f^0(M_aS_b)$ , es el calor de formación del SMT representado por la fórmula condensada  $M_aS_b$ , y los parámetros  $\Delta H_{SubM}$  y  $\Delta H_{SubS}$  son los calores de sublimación del metal y del azufre respectivamente. Se encontró que este parámetro se correlacionaba aceptablemente de manera lineal (factor de correlación de 0.65) con el logaritmo neperiano de la actividad a HDS ( $\ln(HDS)$ ) (ver Figura 1). Hay sulfuros que, sin embargo, presentan desviaciones importantes de esta correlación, por ejemplo, los sulfuros  $FeS$ ,  $Co_9S_8$ , y  $VS$ . Una explicación que se adelantó en nuestro estudio previo, la cual llamamos "la conjetura de la fase activa transitoria", fue que las fases estequiométricas reportadas en la mayoría de los casos, no necesariamente, representan para la totalidad de los sistemas catalíticos reportados, la verdadera fase activa responsable de la catálisis del proceso de HDS.

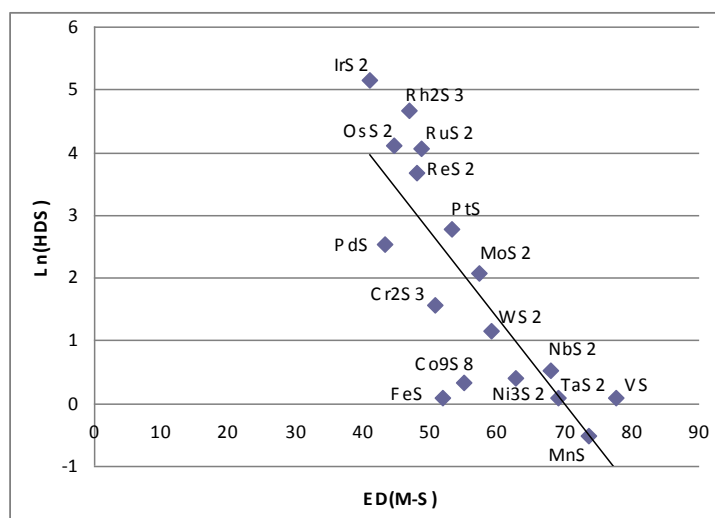


Fig. 1: Gráfica Ln(HDS) contra la energía del enlace Metal-Sulfuro para las distintas fases de SMT estudiadas por Pecoraro y Chianelli (1981).

En otras palabras, es posible que en algunos de los metales, la catálisis de HDS la esté realizando alguna fase transitoria durante el proceso de HDS, y que la ED(M-S) de esa fase sea la que debe ser usada para hacer la correlación de la Figura 1, y no la ED(M-S) de la fase estequiométrica conocida en la literatura.

En otro estudio previo (Machín & Martínez, 2013a) se propuso un conjunto de procedimientos que conforman una metodología para establecer la fase activa transitoria que opera en los sistemas catalíticos usados en el proceso de HDS constituidos por SMT máxicos. La metodología está basada en consideraciones termodinámicas aplicadas a compuestos de SMT que permiten explorar propuestas de fases transitorias que trabajan en conjunto con las fases observadas en los sistemas catalíticos tipo bulk usados en el proceso de HDS, pero tiene la desventaja de necesitar un listado amplio de sulfuros (reportados en el literatura a través de bases de datos cristalográficas y termodinámicas) por cada metal de transición, para garantizar el poder encontrar la fase "óptima". Esta metodología fue sustancialmente mejorada en este trabajo mediante un algoritmo que se fundamenta en un proceso matemático de optimización que permite obtener los parámetros estequiométricos  $a$ ,  $b$ ,  $a'$ ,  $b'$  de las fases FDS y FRS en forma más exacta y eficiente.

## METODOLOGIA

A continuación se darán los procedimientos para el cálculo de las propiedades termodinámicas de las fases no tabuladas en las bases de datos, así como los procedimientos para establecer las fases activas transitorias y óptimas de los sistemas catalíticos de SMT para el proceso de HDS.

### Correlaciones entre propiedades termodinámicas de SMT con sus coeficientes estequiométricos

La metodología propuesta en este estudio para la búsqueda de fases óptimas, se basa en la disponibilidad de los parámetros asociados con las entalpías de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ), y las energías libres de formación ( $\Delta G_f^\circ$ ). Nótese, por ejemplo, que para poder calcular el parámetro ED(M-S) (ver ec.(4)), se necesita el parámetro  $\Delta H_f^\circ$ . Sin embargo, cuando se estudian los SMT, se observa que existe una gran cantidad de fases reportadas en la literatura, y que supera largamente, a la cantidad de fases reportadas en la base de datos del programa HSC (HSC, 1997), la cual es usada en este trabajo para obtener dichos parámetros termodinámicos. Para solventar

este problema se proponen en este estudio, las siguientes correlaciones entre las propiedades termodinámicas  $\Delta H_f^0$  y  $\Delta G_f^0$  con los coeficientes estequiométricos (ambos parámetros a una atmósfera de presión):

$$\Delta H_f^0(T = 25^\circ\text{C}, M_a S_b) = A_1 \cdot a + B_1 \cdot b + C_1 \quad (5)$$

$$\Delta G_f^0(T = 400^\circ\text{C}, M_a S_b) = A_2 \cdot a + B_2 \cdot b + C_2 \quad (6)$$

Donde T es la temperatura en grados centígrados, y donde los coeficientes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$ , y  $C_2$  son los parámetros de ajuste obtenidos a través de un programa de regresión lineal múltiple (se usó la función estimación lineal de EXCEL), donde se correlaciona la data del parámetro termodinámico observado con la función objeto. Por ejemplo, la función objeto para el caso de la correlación entre el parámetro observado  $\Delta H_f^0$  con los parámetros a y b, es la expresión matemática de la ec.(5).

Tabla 1: Valores de los coeficientes de regresión lineal para las ecuaciones de ajuste (5) y (6) aplicadas a los sistemas de los sulfuros de los metales de transición considerados en este estudio.

Sistema	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	r <sub>1</sub> <sup>2</sup>	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>
Co-S	-15.9	-8.0	2.7	1.000	-13.9	-5.9	0.2	0.999
Cr-S	16.1	-77.8	20.2	0.995	26.1	-95.0	26.4	0.990
Fe-S	-16.2	-6.0	-4.5	0.999	-8.0	-15.7	-4.1	0.998
Ir-S	-11.9	-7.0	-0.6	0.999	-4.9	-12.1	-2.0	0.980
Mn-S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mo-S	-8.0	-23.3	-26.7	1.000	-4.1	-25.2	-26.3	1.000
Nb-S	-35.3	0.0	-15.3	0.994	-31.0	0.0	-15.1	0.986
Ni-S	-9.6	-10.0	-3.1	0.995	-7.8	-10.3	-1.2	0.991
Os-S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pd-S	-1.8	0.1	-15.2	1.000	-1.1	-0.4	-12.5	1.000
Pt-S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ReS <sub>2</sub>	-7.1	-29.7	1.2	1.000	0.2	-48.3	13.0	1.000
Rh-S	-12.1	-14.1	1.8	0.999	-7.4	-20.0	7.1	0.997
Ru-S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ta-S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V-S	-26.0	-27.0	7.0	1.000	-13.8	-48.1	19.4	1.000
W-S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

En la Tabla 1 se tabulan los coeficientes de regresión lineal para las correlaciones de las ecuaciones (5) y (6) aplicadas a los sistemas metal-sulfuro considerados en este estudio y válidas a la temperatura de 25°C (asociados con los coeficientes A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>) y la temperatura de 400°C (asociados con los coeficientes A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>). En general, con los parámetros de ajuste de la Tabla 1, se puede obtener una desviación absoluta de los valores calculados versus observados del orden de la unidad. Sin embargo, cuando se comparan los resultados del ajuste con otras tablas termodinámicas (otras bases de datos), se presentan desviaciones absolutas, que en general, están en los alrededores 3 Kcal/Mol. Los coeficientes de correlación están tabulados en columnas etiquetadas como r<sub>12</sub> y r<sub>22</sub> (factor de correlación para las funciones de ajuste asociadas a las ecuaciones (5) y (6) contra la data observada). Obsérvese que hay sistemas de sulfuros (los sistemas Mn-S, Os-S, Pt-S, Ru-S, Ta-S y W-S) donde no hay reporte de sus coeficientes de ajuste, esto se debe a que no hay datos suficientes en la base de datos del programa HSC para poder hacer las correlaciones. La Tabla 2 contiene los valores de la energía libre de formación para todos los sulfuros considerados en este estudio. La primera columna contiene el tipo de sistema metal-sulfuro. Por ejemplo,

el sistema Co-S contiene (ver segunda columna) los sulfuros que pertenecen a este sistema, los cuales son Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Co<sub>10</sub>S<sub>6.13</sub>, Co<sub>9.20</sub>S<sub>8.80</sub>. La tercera columna contiene los valores de la energía libre de formación en Kcal/Mol. En este estudio se tabulan los coeficientes estequiométricos de las fases con dos cifras significativas, sin embargo, por simplicidad, los coeficientes estequiométricos enteros, se tabulaon sin decimales, por ejemplo, la fase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> tiene implícito la fórmula Co<sub>9.00</sub>S<sub>8.00</sub>.

### Definiciones y premisas

El planteamiento de la metodología para la búsqueda de las fases activas para el proceso de HDS, implica las siguientes premisas (o paradigmas) y definiciones.

#### Definición (1): Fase observada.

Se denomina fase observada (FObs) como aquella fase de sulfuro que ha sido previamente evaluada como potencialmente activa para el proceso de HDS. Por tanto, las fases indicadas en la Figura 1, son todas ellas, fases observadas.

Tabla 2: Valores de las energías libres de formación de los sulfuros considerados este estudio para 1 Atmósfera de presión y 400°C.

Sistema	Fases del Sistema	ΔG <sup>o</sup> f	Sistema	Fases del Sistema	ΔG <sup>o</sup> f
Co-S	Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	-65	Re-S	ReS <sub>2</sub>	-35
	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	-164		ReS <sub>3</sub>	-35
	Co <sub>10</sub> S <sub>6.13</sub>	-143		Re <sub>1.23</sub> S <sub>3.08</sub>	-46
	Co <sub>9.20</sub> S <sub>8.80</sub>	-176		Re <sub>1.23</sub> S <sub>3.08</sub>	-46
Cr-S	CrS <sub>1.17</sub>	-40	Rh-S	RhS <sub>1.33</sub>	-23
	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-86		Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-55
	Cr <sub>1.74</sub> S <sub>2.26</sub>	-80		Rh <sub>1.44</sub> S <sub>4.27</sub>	-53
	Cr <sub>1.91</sub> S <sub>2.73</sub>	-84	Ru-S	RuS <sub>2</sub>	-42
Fe-S	FeS <sub>0.7</sub>	-29	Ta-S	TaS <sub>2</sub>	-79
	FeS	-25	TaS <sub>3</sub>	-77	
	Fe <sub>1.25</sub> S <sub>0.78</sub>	-30	V-S	VS	-43
	Fe <sub>1.05</sub> S <sub>0.89</sub>	-28		V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-118
		V <sub>0.93</sub> S <sub>1.16</sub>		-41	
Ir-S	IrS <sub>2.67</sub>	-26	W-S	WS <sub>2</sub>	-42
	IrS <sub>3</sub>	-29		WS <sub>3</sub>	-56
Mn-S	MnS	-53	Pd-S	Pd <sub>4</sub> S	-15
	MnS <sub>2</sub>	-53		PdS	-14
Mo-S	Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-89		Pd <sub>1.13</sub> S <sub>0.84</sub>	-14
	MoS <sub>2</sub>	-60		Pd <sub>1.03</sub> S <sub>1.09</sub>	-14
	Mo <sub>1.21</sub> S <sub>2.91</sub>	-69	Pt-S	PtS	-16
Nb-S	NbS <sub>1.65</sub>	-69		PtS <sub>2</sub>	-20
	NbS <sub>2</sub>	-76			
	Nb <sub>0.99</sub> S <sub>3.00</sub>	-109			
Ni-S	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	-47			
	NiS <sub>0.84</sub>	-21			
	Ni <sub>2.76</sub> S <sub>1.69</sub>	-43			
	Ni <sub>3.37</sub> S <sub>2.61</sub>	-57			
Os-S	OsS <sub>2</sub>	-27			

Definición (2): Energía de enlace metal-sulfuro ideal.

La recta de la Figura 1 representa idealmente, una correlación lineal entre los parámetros observados  $\ln(\text{HDS})$  y  $\text{ED}(\text{M-S})$  que deberían tener los SMT considerados. Esta correlación tiene la siguiente expresión matemática (factor de correlación  $r^2=0.6287$ ):

$$\ln(\text{HDS}) = -0.1321 \cdot \text{ED}(\text{M-S}) + 9.2658 \quad (7)$$

Para un sulfuro con un dado valor observado del parámetro  $\ln(\text{HDS})$ , es posible obtener el valor ideal de la  $\text{ED}(\text{M-S})$  (para que ajuste aceptablemente dentro de la correlación promedio) mediante el uso de la de la siguiente ecuación (que se obtiene por simple despeje de la ec.(7)):

$$\text{EDi}(\text{M-S}) = (9.2658 - \ln(\text{HDS})) / 0.1321 \quad (8)$$

Por ejemplo, el FeS tiene un valor observado del  $\ln(\text{HDS})$  igual a 0.10, si se introduce este valor en la ec.(8), se obtiene el valor calculado de la  $\text{ED}(\text{M-S})$  igual a 69 Kcal/mol que permitiría que esta fase se ajuste a la dependencia lineal del resto de los sulfuros metálicos. Este valor calculado lo denominamos, por tanto, como el valor ideal de la  $\text{ED}(\text{M-S})$ , y lo representamos como  $\text{EDi}(\text{M-S})$ . Obsérvese que el valor observado de la  $\text{ED}(\text{M-S})$  del FeS es igual a 52 Kcal/mol (calculado directamente de la ec.(4)). En la Tabla 3 están los valores del parámetro  $\text{EDi}(\text{M-S})$  para cada una de las distintas FObs consideradas en la Figura 1.

Tabla 3: Valores del parámetro  $\text{EDi}(\text{M-S})$  para las fases observadas de la correlación de la Figura 1.

Fase	$\text{EDi}(\text{M-S})$ (Kcal/mol)
$\text{Co}_9\text{S}_8$	68
$\text{Cr}_2\text{S}_3$	58
FeS	69
$\text{IrS}_2$	31
MnS	74
$\text{MoS}_2$	54
$\text{NbS}_2$	66
$\text{Ni}_3\text{S}_2$	67
$\text{OsS}_2$	39
PdS	51
PtS	49
$\text{ReS}_2$	42
$\text{Rh}_2\text{S}_3$	35
$\text{RuS}_2$	39
$\text{TaS}_2$	69
VS	69
$\text{WS}_2$	61

Definición (3): Par HDS y fase complementaria del par (FC).

Las reacciones (1) y (2) definen un par HDS, en donde están involucradas dos fases, la FDS y la FRS, y según nuestra aproximación, una sola de estas fases estaría asociada con la FObs. Obsérvese que dado un conjunto de

sulfuros de un dado SMT, se puede construir un conjunto de pares HDS, y en cada par siempre estará involucrada una misma FObs, y la otra fase (que no es la FObs), se denomina fase complementaria (FC).

Premisa (1): Esquema catalítico del proceso de HDS.

Para que funcione en forma catalítica un par HDS (ver ecuaciones (1) y (2)) está implícito que los valores del cambio de las energías libres de las reacciones de desulfurización ( $\Delta G_{DS}$ ), y la energía libre de la reacción de hidrogenación o regeneración ( $\Delta G_{Reg}$ ), deben tener valores moderados o cercanos a cero. Esto se fundamenta en el hecho de que la reacción de desulfurización no puede ser demasiado espontánea, ya que implicaría la generación de una FRS muy estable, y conduciría a que la reacción de regeneración sea, por tanto, no espontánea. Adicionalmente, ya que experimentalmente sólo se observa una fase a posteriori del proceso de HDS, significa que en las reacciones (1) y (2) la fase MaSb siempre será más estable que la fase Ma'Sb':  $\Delta G_f(T, MaSb) < \Delta G_f(T, Ma'Sb')$ .

Definición (4): Par catalítico (PCata).

Sea el conjunto de todos los pares HDS que se pueden construir para un dado sistema metal-sulfuro. Se define par catalítico (PCata) como aquel par HDS que cumple las siguientes condiciones:

- Los valores del  $\Delta G_{DS}$  y del  $\Delta G_{Reg}$  deben estar lo más cercanos a cero respecto a los restantes pares HDS.
- El valor de la  $ED(M-S)$  de alguna de las fases del par debe estar lo más cercano al valor de la  $ED_i(M-S)$  del sistema metal-sulfuro respecto a los restantes pares HDS.

Definición (5): Fase transitoria (FT) y fase efectiva (FE).

Desde un punto de vista formal, la fase transitoria (FT) es aquella que está relacionada con la FObs a través de un par catalítico, y donde su energía libre de formación es mayor que la energía libre de formación de la FObs ( $\Delta G_f(FObs) < \Delta G_f(FT)$ ). Por otro lado, la fase en un PCata cuyo valor de su  $ED(M-S)$  se ajusta al valor de la  $ED_i(M-S)$ , se define como la fase efectiva (FE) del sistema metal-sulfuro, y significa que esta fase está asociada, muy probablemente, al paso lento del proceso de HDS. Es importante recalcar que la FE (según el tipo de sistema metal-sulfuro) puede estar asociada a la FObs, o, a la FC del PCata.

Definición (6): Fase activa catalítica.

En un par catalítico para el proceso de HDS donde se cumpla perfectamente la Definición (4), existen dos fases denominadas FDS y FRS, las cuales se complementan y permiten llevar a cabo la catálisis del proceso de HDS. Estas dos fases, la FDS y la FRS, conforman la fase activa catalítica del proceso de HDS.

Por extrapolación de la Definición (6), se afirma en este estudio, que en todos los sistemas catalíticos tiene que haber dos fases complementarias, una de esas fases es la responsable de una parte importante de un dado proceso, y la otra fase, es responsable de la regeneración de la primera fase. Por lo tanto, no existe una fase activa, sino que en realidad están involucradas siempre, dos fases complementarias, y desde el punto de vista de la síntesis de catalizadores, se necesita promover y mantener ambas fases durante la catálisis de un proceso químico.

Metodología para establecer la estequiometría de los pares catalíticos

La Definición (4) nos permite establecer un criterio para poder definir un par catalítico a partir de un conjunto de SMT para un dado metal de transición. La Definición (4) se puede expresar matemáticamente mediante la siguiente regla.

Regla (1):

Dados los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  y  $b'$  asociados a los coeficientes estequiométricos de las fases de los sulfuros pertenecientes a un PCata para un dado metal de transición, se cumplen las siguientes relaciones:

$$|\Delta GDS| = \min \rightarrow 0 \quad (9)$$

$$|\Delta GRe g| = \min \rightarrow 0 \quad (10)$$

$$|ED(M - S) - EDi(M - S)| = \min \rightarrow 0 \quad (11)$$

Donde las barras verticales representan valor absoluto, y "min" representa un mínimo que idealmente debería ser igual a cero. Las ecuaciones (9) y (10) son consecuencia de la Premisa (1), y la ec.(11) es consecuencia de la Definición (4).

Para poder resolver las ecuaciones (9) a (11) de la Regla (1), se hacen los siguientes protocolos. La Termodinámica permite expresar los parámetros  $\Delta GDS$  y  $\Delta GReg$  de la siguiente manera (ver ecuaciones (1) y (2)):

$$\Delta GDS = \Delta GfDS(P) - \Delta GfDS(R) \quad (12)$$

$$\Delta GRe g = \Delta Gf Re g(P) - \Delta Gf Re g(R) \quad (13)$$

Donde:

$$\Delta GfDS(P) = (a/a')\Delta Gf^0(M_aS_b) + k\Delta Gf^0(C_4H_6(g)) \quad (14)$$

$$\Delta GDS(R) = \Delta Gf^0(M_aS_b) + k\Delta Gf^0(C_4H_4S(g)) + k\Delta Gf^0(H_2(g)) \quad (15)$$

$$\Delta GRe g(P) = \Delta Gf^0(M_aS_b) + k\Delta Gf^0(H_2S(g)) \quad (16)$$

$$\Delta GRe g(R) = (a/a')\Delta Gf^0(M_aS_b) + k\Delta Gf^0(H_2(g)) \quad (17)$$

El término  $\Delta Gf^0(M_aS_b)$  significa el cambio de la energía libre de formación estándar del  $M_aS_b$ . Es necesario recalcar que las energías libres de los distintos compuestos considerados en este estudio, están referidos a la temperatura de 400°C y una atmósfera de presión. Los parámetros termodinámicos de las ecuaciones (14) a (17) se pueden expresar como sigue:

$$\Delta Gf^0(M_aS_b) = A_2 \cdot a + B_2 \cdot b + C_2 \quad (18)$$

$$\Delta Gf^0(M_a'S_b') = A_2 \cdot a' + B_2 \cdot b' + C_2 \quad (19)$$

$$\Delta Gf^0(H_2S(g)) = -10.486 \text{ Kcal/mol} \quad (20)$$

$$\Delta Gf^0(H_2(g)) = 0 \quad (21)$$

Donde  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  son los coeficientes de ajuste tabulados en la Tabla 1. Por otro lado, los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  y  $b'$  (que cumplen con las ecuaciones (9), (10) y (11)) deben cerrar el balance de masa de los elementos en las reacciones (1) y (2), y se exige que  $k > 0$  (estrictamente mayor que cero, ver ec.(3)). Es necesario recalcar que se está asumiendo que la FObs hace papel de agente desulfurizante, y por lo tanto, quedan definidos los coeficientes  $a$  y  $b$ , ya que los mismos están asociados a la estequiometría de la FObs. Esto significa que los



coeficientes a buscar serán  $a'$  y  $b'$  de la FRS. Es necesario recalcar que para calcular la ED(M-S) (ver ec.(4)) para las fases  $M_aS_b$  y  $M_{a'}S_{b'}$ , se necesita los valores de los calores de formación de dichas fases, los cuales se obtienen a través de las siguientes relaciones (ver las correlaciones de las ecuaciones 5 y 6):

$$\Delta H_f^0(M_aS_b) = A_1 \cdot a + B_1 \cdot b + C_1 \quad (22)$$

$$\Delta H_f^0(M_{a'}S_{b'}) = A_1 \cdot a' + B_1 \cdot b' + C_1 \quad (23)$$

Es importante observar que la FObs no siempre hace papel de FDS, sino que según el tipo de sistema metal-sulfuro, puede desempeñar la función de FRS. Esto se debe a que hay algunos sistemas metal-sulfuro donde la FObs tiene preferencia por la reacción de hidrogenación con pérdida de sulfuro dando una nueva fase con función de FDS. Este hecho debe ser tomado en cuenta para la metodología que estamos proponiendo en este trabajo. Para el caso en que la FObs cumpla funciones de FRS, siguen valiendo las ecuaciones de la Regla (1) (así como de las sucesivas ecuaciones (12) a (21)), y sólo cambia la forma de las ecuaciones (1) y (2), que ahora se expresan como:

$$(a/a')M_{a'}S_{b'} + kC_4H_4S(g) + kH_2(g) = M_aS_b + kC_4H_6(g) \quad (24)$$

$$M_aS_b + kH_2(g) = (a/a')M_{a'}S_{b'} + kH_2S(g) \quad (25)$$

Donde ahora el parámetro  $k$  tiene la forma:

$$k = b - (a/a') \cdot b' \quad (26)$$

Esto significa que estas nuevas ecuaciones son usadas para verificar que los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  y  $b'$  cumplen con el balance de masa elemental, para el caso donde la FObs (asociada con la estequiometría  $M_aS_b$ ) tiene el rol de FRS.

Para obtener los coeficientes  $a'$  y  $b'$  (los coeficientes  $a$  y  $b$  corresponden a la FObs y son fijos) que cumplen con las ecuaciones (9), (10) y (11) se usa el módulo SOLVER del programa EXCEL de la siguiente manera. La celda objetivo del módulo SOLVER se asocia a la diferencia de la ec.(11), la cual se quiere minimizar:

$$|ED(M-S, M_{a'}S_{b'}) - EDi(M-S)| = \min \rightarrow 0 \quad (27)$$

Donde  $ED(M-S, M_{a'}S_{b'})$  es la energía del enlace M-S de la fase asociada a la estequiometría  $M_aS_b$ . Las celdas a variar serán las asociadas con los coeficientes  $a'$  y  $b'$  (el programa SOLVER varía estas celdas hasta conseguir la solución). Las celdas sujetas a restricciones serán las asociadas a los siguientes parámetros:

$$a' > 0, b' > 0 \quad (28)$$

$$b/a > b'/a' \Leftrightarrow FObs = FRS \quad (29)$$

$$b/a < b'/a' \Leftrightarrow FObs = FDS \quad (30)$$

$$k = b - (a/a') \cdot b' > 0 \Leftrightarrow FObs = FRS \quad (31)$$

$$k = (a/a') \cdot b' - b > 0 \Leftrightarrow FObs = FDS \quad (32)$$

Nótese que no se hacen restricciones para las celdas asociadas a los valores de  $\Delta GDS$  y  $\Delta GReg$  (asumiendo a priori que sean iguales a cero, ver ecuaciones (9) y (10)), ya que un exceso de restricciones impide obtener soluciones con sentido físico. Es conveniente saber que la desviación estándar de las correlaciones usadas para las entalpías y energías libres es del orden de 3 Kcal/mol, y esta variación produce un error estimado en los

coeficientes  $a'$  y  $b'$  del orden de  $\pm 0.1$ . Es importante recalcar que la fase obtenida en la solución del sistema de ecuaciones (9) a (11) es la FE (o fase activa que opera durante el proceso) del sistema (ver Definición (5)). Metodología para establecer la estequiometría óptima de un par catalítico

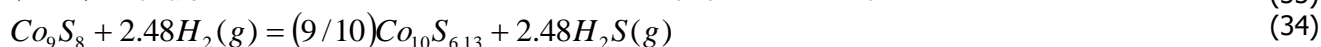
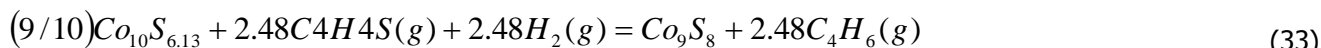
La Figura 1 indica que, a medida que el valor de la ED(M-S) disminuye, la actividad a HDS aumenta. Por lo tanto, se necesita buscar aquellos coeficientes estequiométricos para una fase cuyo valor de sus ED(M-S) es un mínimo con el objetivo de obtener el máximo valor posible para su actividad HDS. A continuación se plantea la Regla (2) que es un esquema algorítmico para establecer la estequiometría óptima de un par catalítico.

Regla (2):

Para optimizar el PCata de un dado sistema metal-sulfuro se procede a variar los coeficientes  $a'$  y  $b'$  asociados con la FC del PCata hasta llegar a un mínimo del parámetro ED(M-S), tal que, los valores de los parámetros  $|\Delta GDS|$  y  $|\Delta GReg|$  sean mínimos cercanos a cero con  $k > 0$ . Por lo tanto, este mínimo del parámetro ED(M-S) está acotado por las propiedades termodinámicas del sistema metal-sulfuro en estudio. Los coeficientes  $a'$  y  $b'$  asociados con el mínimo del parámetro ED(M-S) definen la fase óptima del par catalítico óptimo del sistema metal-sulfuro en estudio.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla 4 contiene los pares catalíticos para cada uno de los sistemas metal-sulfuro. Cada par catalítico está constituido por dos fases de sulfuro, una fase es la observada, y la segunda es la fase activa que opera durante el proceso de HDS, y la cual es obtenida mediante la manipulación de sus coeficientes estequiométricos (que en este estudio lo designamos como  $a'$  y  $b'$ ) hasta que se cumple las condiciones de la Regla (1). La Tabla 4 contiene, por lo tanto, los parámetros que caracterizan los distintos PCata HDS que se pueden generar aplicando la Regla (1) con los sulfuros de los metales transición considerados en este estudio, obtenidos de las bases de datos de los programas HSC (HSC, 1997) y PCPDFWIN (PCPDFWIN, 2001). En otras palabras, la Tabla 4 contiene las estequiometrías de los PCata para los distintos sistemas M-S que deberían estar operando a las condiciones del proceso de HDS reportadas por Pecoraro y Chianelli (1981). La primera columna contiene el número asociado al PCata HDS. La segunda columna contiene las fases involucradas en el PCata HDS. Por ejemplo, el par HDS N°1 tiene las fases  $Co_{10}S_{6.13}$  y  $Co_9S_8$ . La tercera columna contiene la referencia donde fue reportada la estequiometría de la fase, por ejemplo, para el caso del par HDS N°1 la fase  $Co_9S_8$ , está reportada en las en la base del programa HSC, y la fase  $Co_{10}S_{6.13}$  tiene el símbolo "(\*)" indicando que esta fase ha sido propuesta como resultado de la aplicación de la Regla (1). La cuarta columna indica el tipo de fase (o función) que desempeña estos sulfuros (ver la Definición (1) y la Premisa (1)), en este caso, el  $Co_9S_8$  es una FRS y también es una FObs, y el  $Co_{10}S_{6.13}$  es una FDS. Por lo tanto, el PCata  $Co_{10}S_{6.13}/Co_9S_8$  se puede expresar en forma de reacciones químicas de la siguiente manera (ver ecuaciones (24) y (25), donde  $a=9$ ,  $a'=10$ ,  $b=8$ ,  $b'=6.13$ ,  $k=2.48$ ):



Es bueno recalcar que la fase  $Co_{10}S_{6.13}$  es también la FC (respecto a la FObs  $Co_9S_8$ ) del PCata. En la quinta columna de la Tabla 4 se indica la energía libre de la reacción de desulfurización a 400°C ( $\Delta GDS$ ) donde está involucrada la FDS ( $Co_{10}S_{6.13}$ ), y la energía libre de la reacción de hidrogenación o regeneración a 400°C ( $\Delta GReg$ ) donde está involucrada la FRS ( $Co_9S_8$ ). Por lo tanto, la reacción (33) tiene una  $\Delta GDS=26$  Kcal por mol de FDS, mientras que la reacción (34) tiene una  $\Delta GReg=9$  Kcal por mol de FObs o FRS. La sexta columna contiene los valores del parámetro ED(M-S) de cada fase de los sulfuros del PCata HDS, por ejemplo, para el caso del par HDS N°1, se tiene que ED(M-S) del  $Co_{10}S_{6.13}$  es 68 Kcal/mol, y el ED(M-S) del  $Co_9S_8$  es 9 Kcal/mol. La séptima columna tiene los valores de los parámetros Ln(HDS) y EDi(M-S) asociados a los PCata considerados. Por ejemplo, el PCata HDS N°1 ( $Co_{10}S_{6.13}/Co_9S_8$ ) tiene un valor del Ln(HDS)=0.3, y un valor del EDi(M-S)=68

Kcal/Mol. En esta tabla los PCata N° 5, 9, 11, 14, 15 y 17 contienen "ND" que significa que no hay suficiente data termodinámica para estos sulfuros, y no fue posible construir las correlaciones que son requeridas para los cálculos. Por otro lado, los PCata N° 6 y 7 contienen "NSOL" que significa que SOLVER no pudo encontrar soluciones a los coeficientes  $a'$  y  $b'$ . En esta tabla las fases que fueron calculadas por la Regla (1) (y que están marcadas en la columna 3 de las referencias con "(\*)") son muy probablemente las FE (ver Definición (5)) de los PCata de los sistemas metal-sulfuro considerados este estudio, ya que la fase calculada tiene una ED(M-S) idéntica al EDi(M-S). Obsérvese que los valores de la ED(M-S) para aquellas fases que fueron calculadas usando la Regla (1) tienen sus valores de la EDi(M-S) (ver columnas 6 y 7 de la Tabla 4) muy próximos entre sí, lo que indica que las fases que fueron calculadas con la Regla (1) son matemáticamente congruentes con el objetivo de minimizar la diferencia  $|ED(M-S)-EDi(M-S)|$  (ver ec.(27)).

Como ya se mencionó en la introducción, en un trabajo previo (Machín & Martínez, 2013) se propuso un listado de las fases activas que pudieran estar operando durante el proceso de HDS, y donde se usó una metodología basada en el ensayo fase por fase (método manual) de los sulfuros, que fueron encontrados en las bases de datos disponibles, hasta obtener un PCata que cumpliera las condiciones de las ecuaciones (9) a (11). Comparando estos PCata con los propuestos en la Tabla 4, se puede ver que existe una diferencia importante entre sus índices estequiométricos. Por ejemplo, para el sistema Co-S, usando el método manual, se obtiene el PCata  $Co_4S_3/Co_9S_8$  mientras que en la Tabla 4 se obtiene el PCata  $Co_{10}S_{6.13}/Co_9S_8$ . Obsérvese que las fases  $Co_4S_3$  y  $Co_{10}S_{6.13}$  difieren entre sí en un factor de aproximadamente de 2, además, la ED(M-S) (60 Kcal/mol) de la fase  $Co_4S_3$  difiere de manera importante de la EDi(M-S) del sistema Co-S (68 Kcal/Mol), mientras que la fase  $Co_{10}S_{6.13}$  tiene una EDi(M-S) de 68 Kcal/Mol. Estas diferencias se deben a que no se encontró, usando el método manual, una fase que lograra conciliar adecuadamente las ecuaciones (9) a (11). Este ejemplo permite ver el valor de la metodología propuesta en este estudio.

La Tabla 5 contiene los pares catalíticos óptimos para cada uno de los sistemas metal-sulfuro. Cada par catalítico está constituido por dos fases de sulfuros, una fase es la observada y la segunda es la fase óptima propuesta en este estudio, y la cual es obtenida mediante la manipulación de sus coeficientes estequiométricos (coeficientes  $a'$  y  $b'$ ) siguiendo la Regla (2). La columna 3 contiene las referencias de las fases y donde "(\*\*)" significa que la fase fue calculada aplicando los métodos de la Regla (2), mediante un ejemplo se ilustra el procedimiento de esta regla para obtener un PCata óptimo para un dado sistema M-S. Se escoge el sistema Cr-S para aplicar la metodología. Se parte del PCata del sistema Cr-S cuya estequiometría es  $Cr_2S_3/Cr_{1.74}S_{2.26}$  (ver PCata N°2 de la Tabla 4) y la cual fue obtenida aplicando la Regla (1). Se varían los coeficientes ( $a'$  y  $b'$ ) de la fase  $Cr_{1.74}S_{2.26}$  (esta fase es el punto de partida de los tanteos donde  $a'=1.74$  y  $b'=2.26$  son los valores iniciales). La ED(M-S) de esta fase de partida ( $Cr_{1.74}S_{2.26}$ ) es de 68 Kcal/Mol. Si, ahora, se quiere obtener los coeficientes  $a'$  y  $b'$  para un valor de 53 Kcal/Mol (se disminuye en unidades de 5 Kcal/mol la ED(M-S) respecto a la fase de partida), se usa el programa SOLVER para realizar los cálculos, y donde la celda objetivo está asociada al nuevo valor de la ED(M-S) (53 Kcal/Mol). Se usan las restricciones de las ecuaciones (28) a (32), y es necesario que sigan operando las ecuaciones (18) a (23) que permiten el cálculo de las propiedades termodinámicas de cada una de las fases propuestas, o, por cada  $a'$  y  $b'$  nuevo. Se realizaron cálculos de los  $a'$  y  $b'$  para una serie de valores de ED(M-S) desde un valor inicial igual a 58Kcal/Mol hasta un valor final de 43Kcal/Mol (disminuyendo en unidades de 5 Kcal/mol la ED(M-S)). Por ejemplo para una ED(M-S)=58Kcal/mol, los valores de  $a'$  y  $b'$  son 6.667 y 10; para una ED(M-S)=53Kcal/mol, los valores de  $a'$  y  $b'$  son 1.909 y 2.734, etc. En la Figura 2 se muestra la gráfica de los valores de las  $|\Delta GDS|$  y  $|\Delta GReg|$  contra la ED(M-S). En esta figura se observa que a una ED(M-S) de alrededor de 50Kcal/Mol, se obtiene los menores valores posibles para los parámetros  $|\Delta GDS|$  y  $|\Delta GReg|$  (aproximadamente 5 y 3Kcal/Mol respectivamente) y que corresponden a los valores de  $a'$  y  $b'$  de 1.91 y 2.73. Por lo tanto, las propiedades termodinámicas intrínsecas del sistema Cr-S permiten llevar el parámetro ED(M-S) a un valor mínimo de 50Kcal/Mol. Esta es la razón por la cual ningún sulfuro de cromo tipo bulk llegará a una ED(M-S) parecida al sistema del sulfuro de iridio, el cual tiene la máxima actividad a HDS y con una ED(M-S) de 31Kcal/Mol. Obsérvese que un cambio de ED(M-S) de 58 a 53 Kcal/Mol implica un cambio de aproximadamente de una unidad en  $\ln(HDS)$ , o, equivalentemente, a un aumento de 2.7 veces en la actividad a HDS para la fase óptima propuesta (cuya estequiometría es  $a'=1.91$  y  $b'=2.73$ ). En otras palabras, el PCata  $Cr_2S_3/Cr_{1.74}S_{2.26}$  tiene un  $\ln(HDS)=1.5$ , mientras que el PCata óptimo  $Cr_2S_3/Cr_{1.91}S_{2.73}$  tiene

un  $\text{Ln}(\text{HDS})=2.5$ , por lo tanto, este resultado ilustra el potencial de los procedimientos propuestos en este trabajo. Es importante recalcar que, en este ejemplo, la metodología propuesta establece un potencial para la fase  $\text{Cr}_{1.91}\text{S}_{2.73}$ , pero, se necesita la tecnología adecuada para favorecer esta fase específica durante el proceso de HDS. En otras palabras, la metodología brinda una guía para el experimentalista reduciendo el número de ensayos y ahorrando costos en tiempo y recursos.

Tabla 4: Generación de los pares catalíticos de los sistemas metal-sulfuro considerados en este estudio aplicando la Regla (1).

Par N°	Fases del PCata	Ref.	Tipo de Fase	$\Delta\text{GDS}$ $\Delta\text{GReg}$	ED(M-S)	$\text{Ln}(\text{HDS})$ EDi(M-S)
1	$\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$	(*)	FDS	26	68	0.3
	$\text{Co}_9\text{S}_8$	6	FRS/FObs	9	55	68
2	$\text{Cr}_{1.74}\text{S}_{2.26}$	(*)	FDS/FT	17	58	1.6
	$\text{Cr}_7\text{S}_3$	6	FRS/FObs	-11	51	58
3	$\text{Fe}_{1.25}\text{S}_{0.78}$	(*)	FDS	5	69	0.1
	FeS	5	FRS/FObs	0	52	69
2	$\text{Ir}_{3.33}\text{S}_{10}$	(*)	FDS	-1	34	5.1
	$\text{IrS}_3$	1	FRS/FObs	1	34	31
5	MnS	6	FObs	ND	74	-0.5
	ND	ND	ND	ND	ND	74
6	$\text{MoS}_2$	6	FObs	NSOL	57	2.1
	NSOL	NSOL	NSOL	NSOL	NSOL	54
7	$\text{NbS}_2$	6	FObs	NSOL	69	0.5
	NSOL	NSOL	NSOL	NSOL	NSOL	66
8	$\text{Ni}_3\text{S}_2$	6	FRS/FObs	3	63	0.4
	$\text{Ni}_{2.76}\text{S}_{1.69}$	(*)	FDS	-1	67	67
9	$\text{OsS}_2$	6	FObs	ND	45	4.1
	ND	ND	ND	ND	ND	39
10	$\text{Pd}_{1.13}\text{S}_{0.84}$	6	FDS	4	51	2.5
	PdS	(*)	FRS/FObs	-1	43	51
11	PtS	6	FObs	ND	54	2.8
	ND	ND	ND	ND	ND	49
12	$\text{ReS}_2$	6	FDS/FObs	10	48	3.7
	$\text{Re}_{1.23}\text{S}_{3.08}$	(*)	FRS	-3	42	42
13	$\text{Rh}_{1.44}\text{S}_{4.27}$	(*)	FDS	52	35	4.7
	$\text{Rh}_2\text{S}_3$	6	FRS/FObs	-12	47	35
14	$\text{RuS}_2$	6	FObs	ND	49	4.1
	ND	ND	ND	ND	ND	39
15	$\text{TaS}_2$	6	FObs	ND	69	0.1
	ND	ND	ND	ND	ND	69
16	VS	6	FDS/FObs	4	77	0.1
	$\text{V}_{0.93}\text{S}_{1.16}$	(**)	FRS	-1	69	69
17	$\text{WS}_2$	6	FObs	ND	52	1.2
	ND	ND	ND	ND	ND	61

(\*): Fase propuesta siguiendo la metodología de la Regla (1).  
 ND: No hay datos suficientes en las bases de datos para hacer las correlaciones.  
 NSOL: SOLVER no encontró soluciones a los coeficientes a', b'.

Tabla 5: Generación de los pares catalíticos óptimos de los sistemas metal-sulfuro considerados en este estudio aplicando la Regla (2).

Par N°	Fases del PCata Opt	Ref.	Tipo de Fase	$\Delta$ GDS $\Delta$ GReg	ED(M-S)	$\Delta$ Ln(HDS) $\Delta$ ED(M-S)	Ln(HDS) EDi(M-S)
1	Co9.20S8.80	(**)	FDS	6	53	1.9	0.34
	Co9S8	6	FRS/FObs	2	55	15	68
2	Cr1.91S2.73	(**)	FDS/FT	6	53	0.7	1.6
	Cr2S3	6	FRS/FObs	-4	51	5	58
3	Fe1.05S0.89	(**)	FDS	2	59	1.4	0.10
	FeS	6	FRS/FObs	0	52	10	69
4	IrS3	1	FObs	NR	34	NR	5.1
	NR	NR	NR	NR	NR	NR	31
5	MnS	6	5	ND	74	ND	-0.5
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74
6	Mo1.21S2.91	(**)	FRS	13	49	0.7	2.1
	MoS2	6	FDS/FObs	-7	57	5	54
7	Nb0.99S3.00	(**)	FDS/FT	-7	61	0.7	0.5
	NbS2	6	FRS/FObs	21	69	5	66
8	Ni3S2	6	FDS/FObs	5	63	1.3	0.4
	Ni3.37S2.61	(**)	FRS/FT	-1	57	10	67
9	OsS2	6	FObs	ND	45	ND	4.1
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	39
10	Pd1.03S1.09	(**)	FRS	2	41	1.3	2.5
	PdS	6	FDS/FObs	-1	43	10	51
11	PtS	6	FObs	ND	43	ND	2.8
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	49
12	ReS2	6	FDS/FObs	10	48	0.0	3.7
	Re1.23S3.08	(**)	FRS	-3	42	0	42
13	Rh2S3	6	FObs	NR	47	NR	4.7
	NR	NR	NR	NR	NR	NR	35
14	RuS2	6	FObs	ND	49	ND	4.1
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	39
15	TaS2	6	FObs	ND	69	ND	0.1
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	69
16	VS	6	FObs	NSOL	77	NSOL	0.1
	NSOL	NSOL	NSOL	NSOL	NSOL	NSOL	69
17	WS2	6	FObs	ND	52	ND	1.2
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	61

(\*\*): Fase propuesta siguiendo la metodología del Regla (2).

ND: No hay datos suficientes en las bases de datos para hacer las correlaciones.

NR: Cálculo no realizado.

NSOL: SOLVER no encontró soluciones a los coeficientes  $a'$ ,  $b'$ .

Los PCata N° 4 y 13 de la Tabla 5 contienen "NR" que significa "cálculos no realizados", debido a que estos pares contienen los valores más pequeños que se pueden conseguir del parámetro ED(M-S), por lo tanto, carece de sentido explorar valores menores a estos sulfuros. Es bueno mencionar que estos sulfuros de los metales Ir y Rh están en el límite de su estabilidad termodinámica a las condiciones de operación del proceso de HDS, o, en

otras palabras, a estas condiciones de temperatura y en ambiente de hidrógeno, la tendencia química de estos sulfuros de metales nobles es a descomponerse liberando el metal. El PCata N°1 de la Tabla 5 conformado por el par  $\text{Co}_{9.20}\text{S}_{8.80}/\text{Co}_9\text{S}_8$  tiene la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  como FObs y  $\text{Co}_{9.20}\text{S}_{8.80}$  es la fase calculada, o, fase óptima. La columna 7 de la Tabla 5 contiene los valores de los  $\Delta\text{Ln}(\text{HDS})$  y  $\Delta\text{ED}(\text{M-S})$ . El parámetro  $\Delta\text{Ln}(\text{HDS})$  representa el incremento del valor del  $\text{Ln}(\text{HDS})$  como consecuencia del cambio de pasar de una ED(M-S) de 68 Kcal/mol para el  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  del PCata N°1 de la Tabla 4, a otra ED(M-S) de 53Kcal/Mol para el  $\text{Co}_{9.20}\text{S}_{8.80}$  del PCata N°1 de la Tabla 5 (y su diferencia es  $\Delta\text{ED}(\text{M-S})=15\text{Kcal/Mol}$ , ver columna 7 de la Tabla 5), siendo para este caso, un  $\Delta\text{Ln}(\text{HDS})=1.9$ , por lo tanto, este resultado indica que si se pudiera estabilizar la fase  $\text{Co}_{9.20}\text{S}_{8.80}$  y hacer que el PCata efectivo fuese  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}/\text{Co}_9\text{S}_8$ , entonces, se podría aumentar la actividad a HDS del sistema Co-S en un valor igual al antilogaritmo de  $\Delta\text{Ln}(\text{HDS})$ , o, sea, un  $\Delta\text{HDS}$  de casi 7 veces respecto al valor observado.

Los estudios de la actividad catalítica del  $\text{Co}_9\text{S}_8$  tipo bulk indican que esta fase, o, una fase con una estequiometría similar, es la fase dominante (Chianelli *et al.*, 2009) durante el proceso de HDS. El examen de la Tabla 4 indica que el sistema Co-S tiene el PCata  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}/\text{Co}_9\text{S}_8$ . Las dos fases del PCata  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}/\text{Co}_9\text{S}_8$  están en equilibrio a las condiciones de operación del proceso de HDS y tienen estequiometrías bien diferenciadas respecto a la precisión de la metodología de la Regla (1) ( $\pm 0.1$ ). Los valores de sus respectivas energías libres de formación son -143 y -164 Kcal/Mol respectivamente, ver Tabla 2, esto significa que la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  es termodinámicamente más estable, y es la razón por la cual sólo se observa esta fase en la reacción de HDS.

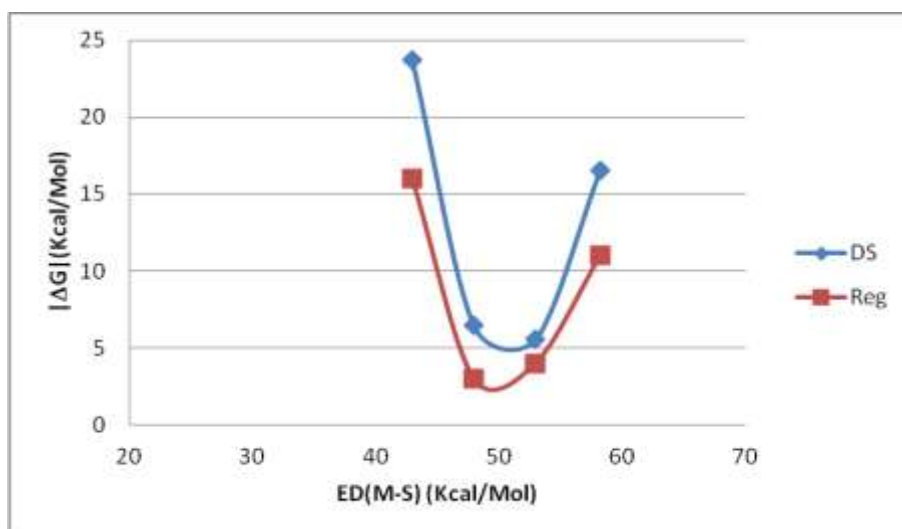


Fig. 2: Gráfica de  $|\Delta\text{GDS}|$  y  $|\Delta\text{GReg}|$  contra la ED(M-S) donde se observa un mínimo alrededor de 50 Kcal/Mol.

La fase  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  tiene una ED(M-S) igual a la EDi(M-S) para este sistema Co-S (EDi(M-S)=68Kcal/Mol), en cambio, la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  tiene una ED(M-S) de 58Kcal/Mol, y, por lo tanto, se espera que  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  sea la fase dominante en el paso lento del proceso de HDS ( $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  es la FE). Una evidencia en apoyo de esta propuesta se encuentra en los trabajos de Topsoe *et al.* (Byskov *et al.*, 1997) que indican la existencia de sitios activos constituidos por átomos de cobalto insaturados en sulfuros. Nótese que la especie que proponemos como fase activa es el  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  la cual contiene una mayor relación metal a sulfuro (M/S) respecto a  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , y por lo tanto, es un resultado compatible con lo obtenido por dichos autores. La Tabla 4 indica que  $\text{Co}_9\text{S}_8$  tiene el rol de FRS y de FObs, mientras que  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  tiene el rol de FDS. Por lo tanto, el proceso de HDS comienza con la desulfurización de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  para generar la especie  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$ , y posteriormente, esta última especie reacciona con el hidrocarburo sulfurizado (dibenzotiofeno es usado como molécula modelo para los hidrocarburos sulfurizados) extrayendo azufre de su molécula para regenerar el  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Es importante recalcar que Pecoraro y Chianelli (1981), reportan  $\text{Co}_9\text{S}_8$  al final del proceso de HDS, y en este estudio, se propone que la especie que opera

durante el proceso de HDS es la especie  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$ , ya que esta especie es estable a las condiciones de operación en atmósfera de hidrógeno, que son las condiciones que usaron Pecoraro y Chianelli (1981), y además, la especie propuesta  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  se genera por hidrogenación del  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Obsérvese que en la Tabla 5 se propone la fase óptima  $\text{Co}_{9.20}\text{S}_{8.80}$  y la cual es más estable termodinámicamente que  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$ , además, su valor de la ED(M-S) es 53Kcal/Mol, el cual es muy distinto de la EDi(M-S)=68Kcal/Mol, lo que significa que la fase óptima  $\text{Co}_{9.20}\text{S}_{8.80}$  no está operando durante el proceso de HDS. La pregunta que surge de estos resultados es ¿por qué  $\text{Co}_{9.20}\text{S}_{8.80}$  no está presente durante el proceso, pese a que es más estable termodinámicamente que la fase  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$ ? La respuesta es que, en el proceso de HDS, opera un control cinético y no termodinámico, por lo tanto, la dinámica de la química del proceso, impone a la fase activa  $\text{Co}_{10}\text{S}_{6.13}$  como la FE.

Los estudios de la actividad catalítica de los sulfuros tipo bulk de molibdeno indican que la especie dominante durante el proceso es la fase  $\text{MoS}_2$ , y existe el consenso en la literatura que esta fase o una fase con una estequiometría similar al  $\text{MoS}_2$  sería la fase activa catalítica (Chianelli *et al.*, 2009). La Tabla 4 indica que (ver PCata N°6) que el programa SOLVER no pudo encontrar soluciones. Este resultado indica que la especie buscada está muy próxima en estequiometría y estructura al  $\text{MoS}_2$  debido a que, dentro de la precisión del método de la Regla (1) el programa SOLVER no pudo encontrar la fase catalítica para el sistema Mo-S. Por otro lado, la Tabla 5 indica que la fase óptima para el sistema Mo-S es el  $\text{Mo}_{1.21}\text{S}_{2.91}$ . Es bueno mencionar que se ha detectado la presencia de la fase  $\text{MoS}_3$  (Knözinger, 1998) en el lecho catalítico a posteriori del proceso de HDS, y esto es también congruente con la propuesta de la fase óptima  $\text{Mo}_{1.21}\text{S}_{2.91}$ .

Pecoraro y Chianelli (1981), mencionan que, partiendo de la fase FeS, obtuvieron la fase  $\text{FeS}_x$  (con  $x < 1$ , el valor exacto de  $x$  no fue reportado) al final del proceso de HDS. La Tabla 4 indica que el PCata que opera en el sistema Fe-S para el proceso de HDS es  $\text{Fe}_{1.25}\text{S}_{0.78}/\text{FeS}$ , nótese que este resultado es compatible con la fase reportada por los autores (dentro de los errores del método de cálculo). La Tabla 5 indica que la fase óptima es  $\text{Fe}_{1.05}\text{S}_{0.89}$  y esta especie es igual a la fase activa propuesta en la Tabla 4 (dentro de los errores). También es interesante ver que las fases  $\text{Fe}_{1.25}\text{S}_{0.78}$  y  $\text{Fe}_{1.05}\text{S}_{0.89}$  son más estables termodinámicamente que la fase FeS (ver Tabla 2), y esto explica por qué la fase FeS no está presente al final del proceso de HDS.

Toulhoat *et al.* (1999), hacen un estudio para establecer correlaciones entre la actividad HDS para una serie de SMT con un parámetro fisicoquímico propuesto por estos autores. En particular, para el sistema Ir-S estos autores usan la fase catalítica el  $\text{IrS}_2$  como una propuesta conveniente de tipo teórico, que les permitió mejorar su correlación. Por otro lado, Pecoraro y Chianelli (1981), establecen, experimentalmente, que la fase  $\text{IrS}_3$  es la dominante en el proceso de HDS. En la Tabla 4 se observa que el PCata para el sistema Ir-S es  $\text{Ir}_{3.33}\text{S}_{10}/\text{IrS}_3$ , por lo tanto, el  $\text{IrS}_3$  es la FE que opera en el proceso de HDS. Este resultado de la Tabla 4 es compatible con lo obtenido experimentalmente.

La mayoría de las fases calculadas para generar los PCata en Tabla 4, tienen estequiometrías próximas a las FObs. Los PCata de los sistemas Co-S, Cr-S, Ir-S, Re-S y Rh-S tienen estequiometrías calculadas suficientemente diferenciadas de sus respectivas FObs, y tienen también valores grandes en sus actividades a HDS (en comparación con el resto de los sistema M-S). Siguiendo este mismo orden de ideas, la mayoría de las fases calculadas en la Tabla 5, tienen también estequiometrías próximas a las FObs. Los PCata óptimos de los sistemas Co-S, Cr-S, Nb-S y Ni-S tienen estequiometrías calculadas suficientemente diferenciadas de sus respectivas FObs, y tienen también valores grandes en sus  $\Delta\text{HDS}$ , y por lo tanto, son las fases óptimas con mayor posibilidad de mejorar (con respecto a las fases asociadas con los PCata de la Tabla 4) la actividad a HDS.

## CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología basada en consideraciones termodinámicas y métodos matemáticos de optimización aplicados a compuestos de sulfuros de metales de transición que permite explorar propuestas de nuevas fases activas que trabajan en conjunto con las fases observadas en los sistemas catalíticos tipo bulk usados en el proceso de HDS. Estas metodologías son generales y sus principios pueden ser aplicados a

cualquier sistema catalítico de cualquier proceso, con la condición de que en el paso lento del proceso en estudio, esté implicado la ruptura o formación de un enlace químico para garantizar que exista una correlación de tipo lineal entre la actividad catalítica y los valores de la energía del enlace.

En este estudio se presenta una alternativa para evaluar propiedades termodinámicas de fases de sulfuros de metales de transición que no han sido tabuladas en las bases de datos termodinámicas disponibles en la literatura, mediante correlaciones con los coeficientes estequiométricos (ver Tabla 1). Esto abre la posibilidad de evaluar las propiedades fisicoquímicas de nuevas fases transitorias propuestas para el proceso de HDS y apoyar la optimización de catalizadores.

Los estudios realizados en este trabajo permiten establecer que los sistemas Co-S, Cr-S, Nb-S y Ni-S (ver Tabla 5) tienen la mayor posibilidad de mejorar (con respecto a las fases asociadas con los sistemas catalíticos de la Tabla 4) la actividad a HDS.

Se recomienda explotar el conocimiento que, actualmente, se tiene sobre la relación entre tamaños de nanopartículas y su efecto en las propiedades termodinámicas (ver Machín & Martínez, 2013b; Morales *et al.* 2014). Esto permitiría ir más allá de los límites de la termodinámica tipo bulk, ya que introduciendo estas propiedades dependientes del tamaño (calores de formación, energías libres de formación, etc.) en las ecuaciones que hemos propuesto en este estudio, se podría complementar los datos termodinámicos con una componente modulada por el tamaño de las nanopartículas y alcanzar una mejor predicción del comportamiento catalítico de sulfuros de metales de transición.

Se recomienda aplicar los resultados, correlaciones y metodologías de este estudio a los sistemas binarios de sulfuros de metales de transición, los cuales tienen un enorme potencial económico.

## AGRADECIMIENTOS

A INTEVEP filial de Petróleos de Venezuela por permitir el uso de los programas computacionales HSC Chemistry V3.0, y PCPDFWIN database program version 2.2, sin los cuales no habría sido posible el desarrollo del presente trabajo.

## REFERENCIAS

1. Byskov, L.S., Hammer, B., Nørskov, J.K., Clausen, B.S. & Topsøe H. (1997). Sulfur bonding in MoS<sub>2</sub> and Co-Mo-S structures. *Catalysis Letters*, 47(3-4), 177-182.
2. Chianelli, R.R., Berhault, G. & Torres B. (2009). Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, 147, 275-286.
3. HSC Chemistry version 3.0 (1997). Outokumpo Research, program for thermodynamics calculation. (<http://www.hsc-chemistry.net/>).
4. Knözinger, H. (1998). Characterization of Unsupported and Alumina-Supported Molybdenum Sulphides. Transition Metal Sulphides. *NATO ASI Series*, 60, 189-206.
5. Machín, I. & Martínez, S. (2012). El principio del BEP en la catálisis heterogénea de la reacción de HDS: caso de los sistemas catalíticos constituidos por sulfuros de metales de transición másicos. *Avances en Química*, 7(3), 175-180.
6. Machín I. & Martínez S. (2013a). Propuesta de una metodología para establecer las fases activas de la catálisis heterogénea: caso de los sistemas catalíticos usados en HDS constituidos por sulfuros de metales de transición másicos. *Avances en Química*, 8(2), 73-83.



7. Machín, I. & Martínez, S. (2013b). Aplicación de la nanotecnología a la catálisis metálica dispersa: Relación entre actividad y estructura del catalizador. *Catálisis*, 2, 74-97.
8. Morales, C.G., Sterna, L.A. & Hu, X. (2014). Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 6555-6569.
9. Norskov, J.K., Clausen, B.S. & Topsoe, H. (1992). Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. *Catal. Lett.*, 13 (1-2), 1-8.
10. PCPDFWIN database program version 2.2 (2001), International Centre for Diffraction Data.
11. Pecoraro, T.A. & Chianelli, R.R. (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *J. Catal.*, 67, 430-445.
12. Toulhoat, H., Raybaud, P., Kasztelan, S., Kresse, G. & Hafner, J. (1999). Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: Back to Sabatier with first principle calculations. *Catalysis Today*, 50, 629-636.

