



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

Iván Machín*, Susana Martínez

PDVSA/Intevep, Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación, Caracas, Venezuela

(*) canopus20@hotmail.com

Recibido: 07/02/2013

Revisado: 16/07/2013

Aceptado: 23/07/2013

Resumen

En un estudio previo se estableció una metodología termodinámica para estimar convenientemente la energía de la unión metal-sulfuro, ED (MS), para una serie de sulfuros de metales de transición. Este parámetro se relacionó con el logaritmo neperiano de la actividad a HDS ($\ln(\text{HDS})$), encontrándose un factor de correlación lineal de 0,63. Sin embargo, se determinó que existen casos para los cuales se presentan desviaciones importantes de esta correlación, por lo que se propuso como explicación la conjetura de una “fase activa transitoria”, según la cual estas diferencias ocurren porque las fases activas o responsables de la catálisis del proceso de HDS pueden ser sustancialmente diferentes de las fases conocidas y reportadas en la literatura para los sulfuros metálicos másicos. En otras palabras, es posible que en algunos de los sulfuros, 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. Por tanto, se propone un conjunto de procedimientos que conforman una nueva metodología para establecer la fase transitoria que opera en los sistemas catalíticos usados para el proceso de HDS. Nosotros proponemos una lista de la fase transitoria para cada uno de los sistemas metal-sulfuros que fueron considerados en este estudio. Las nuevas fases propuestas permitieron mejorar sustancialmente la correlación del $\ln(\text{HDS})$ con la ED(M-S), presentando un factor de correlación de 0,82.

Palabras clave: Catálisis heterogénea; HDS; sulfuros de metales.

Abstract

In a previous study a thermodynamic methodology was established to estimate conveniently the energy of the metal-sulfide bond, ED(M-S), for a series of transition metals sulfides. This parameter was related with the natural logarithm of the HDS activity ($\ln(\text{HDS})$), resulting in a linear correlation factor of 0.63. However, it was found that there are some cases having notorious deviations from this correlation, and therefore it was considered as an explanation the conjecture of a “transient active phase”, where the observed differences are due to the fact that true active phases responsible from the HDS catalysis may be substantially different from known and reported phases in literature for bulk metal sulfides. In other words, it is possible that in some of the sulphides, the HDS catalysis is the result of some transient active phases, and the ED(M-S) of this transient phase must be used to make the correlation. This study proposes a set of procedures that make up a methodology to establish the transient active phase operating in catalytic systems used for the HDS process. We propose a list of transient phases associated with each of the metal-sulfur systems that were considered in this study. The new phases substantially improved the correlation of $\ln(\text{HDS})$ with the ED(MS), presenting a correlation factor of 0.82.

Keywords: Heterogeneous catalysis; HDS; transition metal sulfur.

Introducción

Se prevé una producción masiva sin precedentes en Venezuela de crudos extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco. Esta cantidad de crudo requerirá 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 se han hecho grandes esfuerzos en la búsqueda de correlaciones entre la actividad catalítica hacia HDS con la estructura de los catalizadores. 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 metal-sulfuro de los sistemas catalíticos usados en HDS, es decir, los sulfuros de metales de transición (SMT)¹⁻³. En particular, nuestro grupo de trabajo definió en un estudio previo⁴ el siguiente parámetro como una medida conveniente para determinar la energía del enlace metal-sulfuro, ED(M-S), en SMT:

$$ED(M-S) = -\frac{\Delta H_f^0(M_a S_b)}{b} + \frac{a \cdot \Delta H_{SubM}}{6b} + \frac{\Delta H_{SubS}}{6} \quad (1)$$

donde $\Delta H_f^0(M_a S_b)$, es el calor de formación del SMT representado por la fórmula condensada $M_a S_b$, y los parámetros ΔH_{SubM} y ΔH_{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).

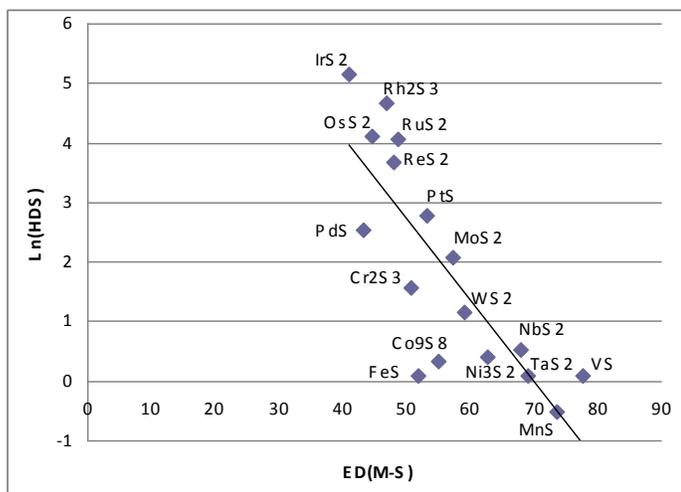


Fig. 1: Relación de $\ln(HDS)$ contra la energía del enlace Metal-Sulfuro para las distintas fases de SMT estudiados por Pecoraro y Chianelli³.

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. 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 este estudio se propone un conjunto de procedimientos que conforman una nueva metodología para establecer la fase activa transitoria que opera en los sistemas catalíticos usados para el proceso de HDS constituidos por SMT másicos.

Metodología

A continuación se va a dividir la metodología en dos secciones donde se resumirán 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 de los sistemas catalíticos de SMT para el proceso de HDS.

Metodología para establecer la fase activa

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.

Definición 2: Energía de enlace metal-sulfuro ideal.

La recta de la figura 1 representa idealmente, una correlación lineal entre los parámetros observados $\ln(HDS)$ y ED(M-S) que deberían tener los SMT considerados. Esta correlación tiene la siguiente expresión matemática (factor de correlación $r^2=0,6287$):

$$\ln(HDS) = -0,321 \cdot ED(M-S) + 9,2658 \quad (2)$$

Para un sulfuro con un dado valor observado del parámetro $\ln(HDS)$, es posible obtener el valor ideal de la ED(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. (2)):

$$EDi(M-S) = (9,2658 - \ln(HDS)) / 0,1321 \quad (3)$$

Por ejemplo, el FeS tiene un valor observado del $\ln(HDS)$ igual a 0,10, si se introduce este valor en la ec. (3), se obtiene el valor calculado de la ED(M-S) igual a 69Kcal/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 valor ideal de la ED(M-S), y lo representamos como EDi(M-S). Obsérvese que el valor observado de la ED(M-S) del FeS es igual a

52Kcal/mol (calculado directamente de la ec. (1)). En la tabla 1 están los valores del parámetro EDi(M-S) para cada una de las distintas FObs consideradas en la figura 1.

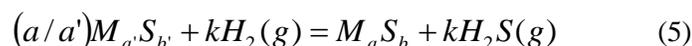
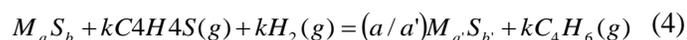
Tabla 1: Valores del parámetro EDi(M-S) para las fases observadas de la correlación de la figura 1.

Fase	EDi(M-S) (Kcal/mol)
Co ₉ S ₈	68
Cr ₂ S ₃	58
FeS	69
IrS ₂	31
MnS	74
MoS ₂	54
NbS ₂	66
Ni ₃ S ₂	67
OsS ₂	39
PdS	51
PtS	49
ReS ₂	42
Rh ₂ S ₃	35
RuS ₂	39
TaS ₂	69
VS	69
WS ₂	61

Premisa 1: Esquema del proceso de HDS.

El proceso de HDS se puede descomponer en una reacción de desulfurización, donde hay una fase responsable de la extracción del azufre del sustrato o reactante sulfurado y, la otra reacción, la regeneración de la fase responsable de la extracción del azufre, y donde está envuelta una hidrogenación con liberación de H₂S. Por lo tanto, están involucradas dos tipos de fases en este esquema, 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 H₂S.

Es bueno recalcar que la FObs puede en principio estar asociada tanto a la FDS como a la FRS. El esquema expuesto en la Premisa 1 se puede expresar mediante el siguiente par de reacciones químicas:

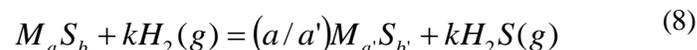


donde el parámetro k tiene la forma:

$$k = (a/a') \cdot b' - b \quad (6)$$

donde M_aS_b representa un SMT que está asociado a la FObs (en este estudio los coeficientes a y b están siempre asociados a la FObs), C₄H₄S es tiofeno (usado en este estudio como

molécula sonda), C₄H₆ es 1,2-Butadieno. Obsérvese que en las ecuaciones (4) y (5) el M_aS_b juega un rol de FDS, pero, también puede darse el caso que esta misma fase juegue alternativamente el rol de FRS, en cuyo caso:



donde ahora el parámetro k tiene la forma:

$$k = b - (a/a') \cdot b' \quad (9)$$

Definición 3: Par HDS.

Las reacciones (4) y (5) 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. Por ejemplo, para los sulfuros de cromo (Cr₂S₃, CrS_{1.17}, CrS, CrS_{1.333}) donde la FObs (ver figura 1) es el Cr₂S₃, se pueden construir los pares HDS que se muestran en la primera columna de la tabla 2. En esta columna se resalta en negrilla la FObs, en este caso el Cr₂S₃.

Premisa 2: Esquema catalítico del proceso de HDS.

Para que funcione en forma catalítica un par HDS (ver ecuaciones (4) y (5)) está implícito que los valores del cambio de las energías libres de las reacciones de desulfurización (ΔGDS), y la energía libre de la reacción de hidrogenación o regeneración (ΔGReg), 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 (4) y (5) la fase M_aS_b siempre será más estable que la fase M_a'S_b': ΔGf(T, M_aS_b) < ΔGf(T, M_a'S_b').

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 ΔGDS y del ΔGReg 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 EDi(M-S) del sistema metal-sulfuro respecto a los restantes pares HDS.

Es bueno observar que los pares que no cumplan con las condiciones de la Definición 3, se los define como no catalíticos (PNoCata). El siguiente problema explica por sí

mismo cómo se aplica la Premisa 2 y las definiciones dadas hasta aquí.

Tabla 2. Pares de reacciones del proceso de HDS que se pueden generar en el sistema del sulfuro de cromo.

Par HDS	ΔG_{DS} ΔG_{Reg}	FDS ED(M-S)	FRS ED(M-S)
$2CrS + C_4H_4S(g) + H_2(g) = Cr_2S_3 + C_4H_6(g)$	25	CrS	Cr_2S_3
$Cr_2S_3 + H_2(g) = 2CrS + H_2S(g)$	-11	69	51
$2CrS_{1.17} + 0,66C_4H_4S(g) + 0,66H_2(g) = Cr_2S_3 + 0,66C_4H_6(g)$	11	$CrS_{1.17}$	Cr_2S_3
$Cr_2S_3 + 0,66H_2(g) = 2CrS_{1.17} + 0,66H_2S(g)$	-2	58	51
$2CrS_{1.2} + 0,6C_4H_4S(g) + 0,6H_2(g) = Cr_2S_3 + 0,6C_4H_6(g)$	-3	$CrS_{1.2}$	Cr_2S_3
$Cr_2S_3 + 0,6H_2(g) = 2CrS_{1.2} + 0,6H_2S(g)$	11	54	51
$2CrS_{1.333} + 0,334C_4H_4S(g) + 0,334H_2(g) = Cr_2S_3 + 0,334C_4H_6(g)$	-157	$CrS_{1.333}$	Cr_2S_3
$Cr_2S_3 + 0,33H_2(g) = 2CrS_{1.333} + 0,33H_2S(g)$	54	45	51

Tabla 3. Calores de formación y la entropía de formación para los sulfuros de cobalto reportados en la base termodinámica del programa HSC⁵ (columnas $\Delta H_f^\circ Obs$ y $\Delta G_f^\circ Obs$) y los calculados (columnas $\Delta H_f^\circ Calc$ y $\Delta G_f^\circ Calc$) por las correlaciones de las ecuaciones (12) y (13)

Fórmula	$M_a S_b$		$\Delta H_f^\circ Obs$	$\Delta H_f^\circ Calc$	$\Delta G_f^\circ Obs$	$\Delta G_f^\circ Calc$
	a	b	Kcal/mol	Kcal/mol	Kcal/mol	Kcal/mol
Co_9S_8	9	8	-197	-197	-164	-164
CoS	1	1	-20	-21	-19	-20
$CoS_{1.33}$	1	1,33	-29	-27	-26	-24
CoS_2	1	2	-37	-37	-31	-34

Problema 1.

Dado el sistema de los sulfuros de cromo (Cr_2S_3 , $CrS_{1.17}$, CrS , $CrS_{1.333}$) y cuya fase observada (ver figura 1) es el Cr_2S_3 . Proceder a construir todos los posibles pares HDS, y encontrar el par (o pares) catalíticos de este sistema. Usar como molécula sonda el tiofeno. La temperatura del proceso de HDS es de 400°C (temperatura usada por Pecoraro y Chianelli¹). El valor del parámetro EDi(M-S) para este sistema es de 58 Kcal/mol.

Respuesta 1.

La tabla 2 contiene en la primera columna, los pares HDS que se pueden construir para este sistema del sulfuro de cromo. En esta columna también se resalta en negrilla la FObs. La segunda columna tiene los valores de ΔG_{DS} y del ΔG_{Reg} a 400°C en Kcal por mol de FObs (en este caso es por mol de Cr_2S_3) calculados con el programa HSC⁵ para cada una de las reacciones que conforman los pares HDS. Por ejemplo, la reacción $2CrS + C_4H_4S(g) + H_2(g) = Cr_2S_3 + C_4H_6(g)$ tiene una ΔG_{DS} de 25Kcal/mol, la reacción $Cr_2S_3 + H_2(g) = 2CrS + H_2S(g)$ tiene una ΔG_{Reg} de -11Kcal/mol. Estas dos reacciones conforman el primer par HDS considerado en la tabla 2. La tercera columna contiene la fase del sulfuro que se identifica como la FDS, y el valor que se ubica en la parte de abajo de la fase, está

su respectivo valor de la ED(M-S) en Kcal/mol, por ejemplo, la fase CrS , tiene un valor de la ED(M-S) de 69 Kcal/mol. La cuarta columna contiene la fase del sulfuro que se identifica como la FRS y su respectivo valor del ED(M-S) en Kcal/mol, por ejemplo, la fase Cr_2S_3 tiene un valor de ED(M-S) de 51Kcal/mol. La tabla 3 permite llegar a la conclusión de que el par donde están involucradas las fases $CrS_{1.17}$ y Cr_2S_3 es un par catalítico, ya que sus valores del ΔG_{DS} y del ΔG_{Reg} son los más cercanos a cero respecto a las restantes fases de la tabla 2, y el valor de la ED(M-S) de la fase $CrS_{1.17}$ (58Kcal/mol) es igual a la EDi(M-S). Una consecuencia de este resultado, es que ahora, se puede responder la cuestión de por qué la fase observada Cr_2S_3 sale de la correlación de la figura 1, y la respuesta es que la fase que se correlaciona mejor, es el $CrS_{1.17}$, cuyo valor de la ED(M-S) es igual a 58Kcal/mol⁴, en comparación con el Cr_2S_3 cuyo valor de la ED(M-S) es de 51Kcal/mol⁴. En este problema, se muestra que hay una fase transitoria, $CrS_{1.17}$, que se correlaciona mejor que la fase observada Cr_2S_3 respecto a la gráfica de la figura 1. La razón por la cual la fase $CrS_{1.17}$ se correlaciona mejor que la Cr_2S_3 , se debe a que el $CrS_{1.17}$ (o un estado de transición con una fórmula empírica similar) debe estar probablemente involucrado en el paso lento del proceso de HDS. En otras palabras, que en este sistema catalítico la reacción de desulfurización es el paso lento del proceso de

HDS. Es interesante observar que el paso lento del proceso de HDS es dependiente del tipo de sulfuro usado como catalizador, sin embargo, siempre está involucrado el enlace metal-sulfuro bien sea tanto en el proceso de desulfurización como en el proceso de regeneración o hidrogenación. Esta es la razón por la cual se sigue cumpliendo el principio del BEP.

La solución del Problema 1 permite establecer las siguientes definiciones.

Definición 4: Fase transitoria (FT).

Desde un punto de vista formal, la fase transitoria (FT) es aquella que está relacionada con la FObs a través de un par catalítico. Por ejemplo, en el caso del sistema del sulfuro de cromo del Problema 2, el par catalítico implica las fases Cr_2S_3 y $\text{CrS}_{1.17}$, ya que la fase observada es el Cr_2S_3 , entonces, $\text{CrS}_{1.17}$ es la fase transitoria. Obsérvese que: $\Delta G_f(\text{Cr}_2\text{S}_3) = -86\text{Kcal/mol} < \Delta G_f(\text{CrS}_{1.17}) = -40\text{Kcal/mol}$, esto significa que el Cr_2S_3 es mucho más estable que el $\text{CrS}_{1.17}$, y es la razón por la cual la fase $\text{CrS}_{1.17}$ es una FT.

Definición 5: Fase activa catalítica.

En un par catalítico donde se cumpla perfectamente la Definición 3 para el proceso de HDS, 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 5, 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 un proceso químico.

Correlaciones entre propiedades termodinámicas de SMT con sus coeficientes estequiométricos

Uno de los problemas que se presentan cuando se estudian los SMT, es que la cantidad de fases reportadas en la literatura supera largamente a la cantidad de los mismos reportados en la base de datos del programa HSC⁵. Para solventar este problema se proponen en este estudio las siguientes correlaciones entre las propiedades termodinámicas asociadas con las entalpías de formación (ΔH_f°), y las energías libres de formación (ΔG_f°) con los coeficientes estequiométricos (ambos parámetros a una atmósfera de presión):

$$\Delta H_f^\circ(T = 298\text{K}, M_a S_b) = A_1 \cdot a + B_1 \cdot b + C_1 \quad (10)$$

$$\Delta G_f^\circ(T, M_a S_b) = A_2 \cdot a + B_2 \cdot b + C_2 \quad (11)$$

donde T es la temperatura absoluta, 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 ΔH_f° con los parámetros a y b, es la expresión matemática de la ec. (10).

Un ejemplo ilustra el procedimiento para estimar los parámetros de ajuste.

Problema 2.

En la tabla 3 se muestran los calores de formación a 25°C (ver columna $\Delta H_f^\circ\text{Obs}$) y la energía libre de formación a 400°C (ver columna $\Delta G_f^\circ\text{Obs}$) para los sulfuros de cobalto reportados por la base termodinámica del programa HSC⁵. Estimar los parámetros ΔH_f° y ΔG_f° para una fase con fórmula condensada Co_4S_3 que no está reportada en dicha base.

Respuesta 2.

Aplicando los métodos de regresión lineal múltiple sobre las funciones objeto de las ecuaciones (10) y (11), se obtienen las siguientes correlaciones (con factores de correlación de 0.9996 y 0.99994 respectivamente):

$$\Delta H_f^\circ(M_a S_b) = -8 \cdot a - 15,9 \cdot b + 2,7 \quad (12)$$

$$\Delta G_f^\circ(T = 400^\circ\text{C}, M_a S_b) = -5,9 \cdot a - 13,9 \cdot b + 0,2 \quad (13)$$

La aplicación de las ecuaciones (9) y (10) a los sulfuros de la tabla 3, generan los valores calculados que están ubicados en la columna $\Delta H_f^\circ\text{Calc}$ y la columna $\Delta G_f^\circ\text{Calc}$. Por ejemplo, la fase de Co_9S_8 tiene un valor de $\Delta H_f^\circ\text{Calc}$ igual a -197 Kcal/mol, mientras que el valor de $\Delta H_f^\circ\text{Obs}$ es igual a -197 Kcal/mol, por lo tanto, el valor calculado coincide muy bien con el valor observado (reportado por la base de datos). Ahora se puede calcular los parámetros ΔH_f° y ΔG_f° de la fase Co_4S_3 :

$$\Delta H_f^\circ(\text{Co}_4\text{S}_3) = -8 \times 4 - 15,9 \times 3 + 2,7 = -79\text{Kcal/mol} \quad (14)$$

$$\Delta G_f^\circ(T = 400^\circ\text{C}, \text{Co}_4\text{S}_3) = -5,9 \times 4 - 13,9 \times 3 + 0,2 = -65\text{Kcal/mol} \quad (15)$$

La tabla 3 indica que los valores calculados coinciden muy bien con los observados en las unidades, por lo tanto, se espera que los valores ΔH_f° y ΔG_f° para el Co_4S_3 sean correctos también en las unidades.

En la tabla 4 se tabulan los coeficientes de regresión lineal para las correlaciones de las ecuaciones (10) y (11) aplicadas a los sistemas de metal-sulfuros considerados en

este estudio. En general, con los parámetros de ajuste de la tabla 4, se puede obtener una desviación absoluta de los valores calculados versus observados del orden de la unidad. Los coeficientes de correlación están tabulados en columnas etiquetadas como r_1^2 y r_2^2 (factor de correlación para las funciones de ajuste asociadas a las ecuaciones (10) y (11) 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 HSC⁵. Un examen de la tabla 4 permite establecer la siguiente regla.

Regla 1: Relación entre $\Delta G_f(T, M_a S_b)$ y $\Delta G_f(T, M_a' S_b')$.

Tabla 4. Valores de los coeficientes de regresión lineal para las ecuaciones de ajuste (10) y (11) aplicadas a los sistemas de los sulfuros de los metales considerados en este estudio.

Sistema	A ₁	B ₁	C ₁	r ₁ ²	A ₂	B ₂	C ₂	r ₂ ²
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 ₂	-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

Resultados y discusión

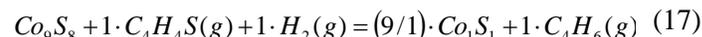
La tabla 5 contiene los parámetros que caracterizan los distintos pares HDS que se pueden generar con los sulfuros del sistema Co-S reportados tanto en las bases de datos de los programas HSC⁵ y PCPDFWIN⁶. La primera columna contiene el número asociado al par HDS. La tabla contiene un total de 5 filas que representa 5 pares HDS considerados en este estudio para el sistema Co-S. Por lo tanto, cada fila representa un par HDS. La segunda columna indica las fases de los sulfuros considerados en el par. Por ejemplo, el par HDS N°1 tiene las fases Co₉S₈ y CoS. La tercera columna contiene la referencia donde fue reportada la fase, para el caso del par HDS N°1 las fases Co₉S₈ y CoS están reportadas ambas en la referencia⁵. La cuarta columna indica el tipo de fase (o función) que

Si los parámetros de ajuste A₂ y B₂ de la energía libre, son ambos de signo negativo, entonces, se cumple:

$$\Delta G_f^0(T, M_a S_b) < \Delta G_f^0(T, M_a' S_b') \Leftrightarrow a' > a, o, b' > b \quad (16)$$

La Regla 1 tiene un gran valor práctico ya que, según la Definición 3, la $\Delta G_f(T, M_a S_b)$ de la FObs siempre debe ser menor a cualquier otra fase $M_a' S_b'$ para poder generar un par catalítico. Por ejemplo, en el caso del sistema Co-S, si Co₉S₈ es la FObs, entonces, no se puede conseguir pares catalíticos para fases $Co_a S_b'$ con coeficientes a' y b' mayores que a y b, ya que todas ellas van a ser más estables que la FObs. Esto reduce el esfuerzo en la exploración y búsqueda de fases adecuadas en las bases de datos.

desempeña estos sulfuros (ver la Definición 1 y la Premisa 1), en este caso, el Co₉S₈ es una FDS y también es una FObs, y el CoS es una FRS. Las columnas etiquetadas como a, b, a', b', y k permiten construir las ecuaciones químicas asociadas a este par, y en donde a=9, b=8, a'=1, b'=1, k=1 (ver las ecuaciones (4) y (5)):



En la quinta columna de la tabla 5 se indica la energía libre de la reacción de desulfurización a 400°C (ΔGDS) donde está involucrada la FDS (Co₉S₈), y la energía libre de la reacción de hidrogenación o regeneración a 400°C ($\Delta GReg$) donde está involucrada la FRS (CoS). Por lo tanto, la reacción (17) tiene una $\Delta GDS = 16Kcal$ por mol

de FObs, mientras que la reacción (18) tiene una $\Delta G_{reg} = -2\text{Kcal}$ por mol de FObs. La sexta columna contiene los valores de la energía libre de formación (ΔG_f) a 400°C de las fases de sulfuro del par HDS, por ejemplo, para el caso del par HDS N°1, se tiene que $\Delta G_f(\text{Co}_9\text{S}_8) = -164\text{Kcal/mol}$ y $\Delta G_f(\text{CoS}) = -19\text{Kcal/mol}$. La séptima columna contiene los valores del parámetro ED(M-S) de cada fase de los sulfuros del par HDS, por ejemplo, para el caso del par HDS N°1, se tiene que ED(M-S) del Co_9S_8 es 55Kcal/mol , y el ED(M-S) del CoS es 48Kcal/mol . La octava columna tiene la clasificación del tipo de par y también contiene el parámetro EDi(M-S) para la FObs de cada uno de los sistemas metal-sulfuro. En este caso del sistema Co-S cuya FObs es el Co_9S_8 , tiene una EDi(M-S) de 68Kcal/mol (ver tabla 1), y, además, el par HDS N°1 está clasificado como par no catalítico (ver Definición 3 y 4).

El par HDS N°5 (cuyas fases son Co_9S_8 y Co_4S_3) tiene los valores de los parámetros ΔG_{DS} y ΔG_{Reg} más cercanos a cero (en términos relativos respecto a los otros pares de este sistema), por otro lado, la fase Co_4S_3 tiene el valor de su ED(M-S) (60Kcal/mol) más cercano al EDi(M-S) (68Kcal/mol) del sistema Co-S. Por lo tanto el Par N° 5 es un par catalítico (PCata). Es interesante mencionar que el sulfuro Co_4S_3 no está en la base de datos del programa HSC⁵, por lo tanto, hubo que evaluar sus propiedades termodinámicas a través de las correlaciones de las ecuaciones (10) y (11), con el objetivo de poder calcular los parámetros característicos de sus respectivos pares HDS. Adicionalmente, la fase Co_4S_3 tiene una ΔG_f (-65Kcal/mol) mayor que la fase Co_9S_8 (-164Kcal/mol), por lo tanto, la fase Co_4S_3 es una FT, ya que es menos estable que la FObs Co_9S_8 , y es la razón por la cual, no se observa al final del proceso de HDS.

Tabla 5. Pares HDS que se pueden generar con el sistema Co-S reportados en la base de datos de los programas HSC⁵ y PCPDFWIN⁶ y los valores de los parámetros que caracterizan a cada par HDS.

Par N°	Fases del Par HDS	Ref.	Tipo de Fase	ΔG_{DS} ΔG_{Reg}	ΔG_f	ED(M-S)	Tipo Par EDi(M-S)	a	b	a'	b'	k
1	Co_9S_8	5	FDS/FObs	16	-164	55	PNoCata 68	9,00	8,00	1,00	1,00	1,00
	CoS	5	FRS	-2	-19	48						
2	Co_9S_8	5	FDS/FObs	27	-164	55	PNoCata 68	9,00	8,00	1,00	1,33	4,00
	$\text{CoS}_{1.333}$	5	FRS	28	-35	56						
3	Co_9S_8	5	FDS/FObs	126	-164	55	PNoCata 68	9,00	8,00	1,00	2,00	10,00
	CoS_2	5	FRS	12	-31	38						
4	Co_9S_8	5	FDS/FObs	37	-164	55	PNoCata 68	9,00	8,00	3,00	4,00	4,00
	Co_3S_4	5	FRS	18	-74	45						
5	Co_4S_3	6	FDS/FT	13	-65	60	PCata 68	9,00	8,00	4,00	3,00	1,25
	Co_9S_8	5	FRS/FObs	4	-164	55						

Tabla 6. Pares HDS que se pueden generar con el sistema Co-S reportados en la base de datos de los programas HSC⁵ y PCPDFWIN⁶ y los valores de los parámetros que caracterizan a cada par HDS.

Par N°	Fases del Par HDS	Ref.	Tipo de Fase	ΔG_f ΔG_{Reg}	ΔG_{DS}	ED(M-S)	Tipo Par EDi(M-S)	a	b	a'	b'	k
1	CrS	5	FDS	-43	25	69	PNoCata 58	2,00	3,00	1,00	1,00	1,00
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	-11	51						
2	$\text{CrS}_{1.17}$	5	FDS/FT	-40	11	58	PCata 58	2,00	3,00	1,00	1,17	0,66
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	-2	51						
3	$\text{CrS}_{1.2}$	5	FDS	-34	-3	54	PNoCata 58	2,00	3,00	1,00	1,20	0,60
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	11	51						
4	$\text{CrS}_{1.333}$	5	FDS	-35	-157	51	PNoCata 58	2,00	3,00	1,00	1,33	0,33
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	54	51						
5	Cr_3S_4	6	FDS	-155	26	60	PNoCata 58	2,00	3,00	3,00	4,00	0,33
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	-21	51						
6	Cr_5S_6	6	FDS	-293	46	70	PNoCata 58	2,00	3,00	5,00	6,00	0,60
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	-38	51						
7	$\text{Cr}_{0.875}\text{S}$	6	FDS/FT	-31	2	57	PCata 58	2,00	3,00	0,88	1,00	0,71
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	8	51						
8	Cr_2S_5	6	FDS	-33	-101	28	PNoCata 58	2,00	3,00	5,00	6,00	0,60
	Cr_2S_3	5	FRS/FObs	-86	73	51						

Tabla 7. Pares HDS que se pueden generar con el sistema Fe-S reportados en la base de datos de los programas HSC⁵ y PCPDFWIN⁶ y los valores de los parámetros que caracterizan a cada par HDS.

Par N°	Fases del Par HDS	Ref.	Tipo de Fase	ΔG_f	ΔG_{DS} ΔG_{Reg}	ED(M-S)	Tipo Par EDi(M-S)	a	b	a'	b'	k
1	FeS	5	FDS/FObs	-25	16	52	PNoCata	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00
	FeS ₂	5	FRS	-33	-2	40	69					
2	FeS	5	FDS/FObs	-25	6	52	PNoCata	1,00	1,00	2,00	3,00	0,50
	Fe ₂ S ₃	5	FRS	-62	1	44	69					
3	Fe _{0,887} S	5	FDS	-29	-1	54	PNoCata	1,00	1,00	0,89	1,00	0,13
	FeS	5	FRS/FObs	-25	3	52	69					
4	Fe _{0,91} S	6	FRA	-26	-2	52	PNoCata	1,00	1,00	0,91	1,00	0,10
	FeS	5	FDS/FObs	-25	3	52	69					
5	FeS _{0,9}	6	FDS	-27	5	57	PCata	1,00	1,00	1,00	0,90	0,10
	FeS	5	FRS/FObs	-25	-3	52	69					

La tabla 6 contiene los parámetros que caracterizan los distintos pares HDS que se pueden generar con los sulfuros del sistema Cr-S. El par HDS N°2 (cuyas fases son CrS_{1,17} y Cr₂S₃), y el N°3 (cuyas fases son CrS_{1,2} y Cr₂S₃) tienen los valores de los parámetros ΔG_{DS} y ΔG_{Reg} más cercanos a cero (en términos relativos respecto a los otros pares de este sistema). El par N°2 clasifica como PCata, ya que la fase CrS_{1,17} perteneciente a este par tiene una ED(M-S) de 58 Kcal/mol, lo cual es igual a la EDi(M-S) del sistema Cr-S (58 Kcal/mol). Adicionalmente, la fase CrS_{1,17} tiene una ΔG_f (-40Kcal/mol) mayor que la fase Cr₂S₃ (-86 Kcal/mol), por lo tanto, la fase CrS_{1,17} es una FT (fase transitoria), ya que es menos estable que la FObs Cr₂S₃, y es la razón por la cual, no se observa al final del proceso de HDS.

La tabla 7 contiene los pares HDS que se pueden formar para el sistema del Fe-S. El par HDS N°5 (cuyas fases son FeS_{0,9} y FeS) clasifica como PCata. La fase FeS_{0,9} tiene una ED(M-S) de 57Kcal/mol, y en términos relativos es el valor más próximo a la EDi(M-S) del sistema Fe-S, sin embargo, este valor de la ED(M-S) queda por debajo del EDi(M-S) (69 Kcal/mol) de este sistema Fe-S. Por otro lado, los valores de la ΔG_f de ambas fases de este par son muy parecidas (-27Kcal/mol para FeS_{0,9} y -25Kcal/mol para FeS). Todo esto puede significar que FeS_{0,9} pudiera no ser la FT que se está buscando. Es interesante observar que Pecoraro y Chianelli¹ (ver tabla 3 del trabajo de estos autores) reportan que en el reactor donde hicieron sus experimentos, partieron de una fase de FeS (antes de la

reacción) y al final encontraron una fase FeS_x en la cual el índice estequiométrico x no fue definido. Gracias a las correlaciones desarrolladas en este estudio, se puede calcular los parámetros de un par hipotético con un dado valor de x. Por ejemplo, si x=0.7, se obtiene $\Delta G_{DS}=8$, $\Delta G_{Reg} = -4$, ED(M-S) = 66, y $\Delta G_f(400^\circ\text{C}) = -25$ (todos los valores en Kcal/mol), por lo tanto, la fase FeS_{0,7}, pudiera ser un candidato a FT. También con este sistema Fe-S se entiende la variabilidad de los parámetros estequiométricos de los SMT respecto a la fase estequiométrica ideal (en este caso alrededor de la fase FeS), ya que los valores de sus ΔG_f son muy parecidos entre sí.

La tabla 8 contiene los pares HDS que se pueden formar para el sistema del Ir-S. El par HDS N°2 (cuyas fases son IrS_{2,667} y IrS₃) clasifica como PCata. Obsérvese que la fase IrS₃ no está reportada en las bases de los programas HSC⁵ y PCPDFWIN⁶. Es interesante observar que Pecoraro y Chianelli¹ parte de la fase IrS₃ pero encuentran Ir⁰ en su reactor al final del proceso HDS. Obsérvese que el sistema Ir-S tiene el mayor valor de la actividad a HDS. Una explicación por la cual no hay sulfuros con actividad HDS mayor que el sistema del Ir-S, puede ser debido a que los sulfuros más activos como los de Ir, Os y Rh tienden a descomponerse para liberar su respectivo metal. En otras palabras, no se pueden conseguir: sulfuros con valores de su ED(M-S) menores a 40 Kcal/mol con valores cercanos a cero de sus respectivos ΔG_{DS} y ΔG_{Reg} , y, además, tengan la suficiente estabilidad a las condiciones del proceso.

Tabla 8. Pares HDS que se pueden generar con el sistema Ir-S reportados en la base de datos de los programas HSC⁵ y PCPDFWIN⁶ y los valores de los parámetros que caracterizan a cada par HDS.

Par N°	Fases del Par HDS	Ref.	Tipo de Fase	ΔG_f	ΔG_{DS} ΔG_{Reg}	ED(M-S)	Tipo Par EDi(M-S)	a	b	a'	b'	k
1	IrS _{1,5}	5	FDS	-20	29	46	PNoCata	1,00	3,00	1,00	1,50	1,50
	IrS ₃	1	FRS/FObs	-21	-8	34	31					
2	IrS _{2,667}	5	FDS/FT	-26	6	36	PCata	1,00	3,00	1,00	2,67	0,33
	IrS ₃	1	FRS/FObs	-29	-2	34	31					
3	IrS ₂	5	FDS	-26	19	40	PNoCata	1,00	3,00	1,00	2,00	1,00
	IrS ₃	1	FRS/FObs	-21	-6	34	31					
4	Ir ₂ S ₃	5	FDS	-41	28	46	PNoCata	1,00	3,00	2,00	3,00	1,50
	IrS ₃	1	FRS/FObs	-21	-7	34	31					

Tabla 9. Pares HDS catalíticos que fueron obtenidos para los distintos sistemas metal-sulfuro reportados en la base de datos de los programas HSC⁵ y PCPDFWIN⁶ y los valores de los parámetros que caracterizan a cada par HDS.

Par N°	Fases del Par HDS	Ref.	Tipo de Fase	ΔG_{DS} ΔG_{Reg}	ΔG_f	ED(M-S)	Ln(HDS) EDi(M-S)	a	b	a'	b'	k
1	Co ₄ S ₃	6	FDS/FT	13	-65	60	7	9,00	8,00	4,00	3,00	1,25
	Co ₉ S ₈	5	FRS/FObs	4	-164	55	68					
2	CrS _{1,17}	5	FDS/FT	-40	11	58	30	2,00	3,00	1,00	1,17	0,66
	Cr ₂ S ₃	5	FRS/FObs	-86	-2	51	58					
3	FeS _{0,7}	5	FDS/FT	-29	8	66	2	1,00	1,00	0,89	1,00	0,13
	FeS	5	FRS/FObs	-25	-4	52	69					
4	IrS _{1,5}	5	FDS/FT	-20	7	46	100	1,00	2,00	1,00	1,50	0,50
	IrS ₂	5	FRS/FObs	-26	0	40	31					
5	MnS	5	FDS/FObs	-53	25	74	10	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00
	MnS ₂	5	FRS/FT	-53	-11	44	74					
6	Mo ₂ S ₃	5	FDS	-89	-3	61	40	1,00	2,00	2,00	3,00	0,50
	MoS ₂	5	FRS/FObs	-60	10	57	54					
7	NbS _{1,65}	5	FDS/FT	-69	1	67	10	1,00	2,00	1,00	1,65	0,35
	NbS ₂	5	FRS/FObs	-76	4	69	66					
8	Ni ₃ S ₂	5	FDS/FObs	-47	6	63	8	3,00	2,00	1,00	0,84	0,52
	NiS _{0,84}	5	FRS/FT	-21	1	76	67					
9	OsS ₂	5	FObs	-27		45	80	1,00	2,00			
							39					
10	Pd ₄ S	5	FDS	-15	8	88	49	1,00	1,00	4,00	1,00	0,75
	PdS	5	FRS/FObs	-14	2	43	51					
11	PtS	5	FDS/FObs	-16	20	54	54	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00
	PtS ₂	5	FRS	-20	-7	36	49					
12	ReS ₂	5	FDS/FObs	-35	25	48	71	1,00	2,00	1,00	3,00	1,00
	ReS ₃	5	FRS	-35	-11	38	42					
13	RhS _{1,33}	5	FDS	-23	-1	49	91	2,00	3,00	1,00	1,33	0,34
	Rh ₂ S ₃	5	FRS/FObs	-55	5	47	35					
14	RuS ₂	5	FObs	-42		49	79					
							39					
15	TaS ₂	5	FDS/FObs	-79	26	69	2	1,00	2,00	1,00	3,00	1,00
	TaS ₃	5	FRS	-77	-12	51	69					
16	VS	5	FDS/FObs	-43	-4	77	2	1,00	1,00	2,00	3,00	0,50
	V ₂ S ₃	5	FRS	-118	11	66	69					
17	WS ₂	5	FDS/FObs	-42	11	52	23	1,00	2,00	1,00	3,00	1,00
	WS ₃	5	FRS	-56	3	46	61					

Aplicando lo discutido en esta sección a los restantes sulfuros considerados en este estudio, se obtiene la tabla 9, que contiene los valores que caracterizan aquellos pares HDS tipo catalítico para cada sistema metal-sulfuro. Obsérvese que la octava columna contiene los valores del $\ln(\text{HDS})$ y la EDi(M-S) asociado al sistema metal-sulfuro, por ejemplo, para el par HDS catalítico N°1 tiene asociado los valores de $\ln(\text{HDS})=7$ y EDi(M-S)=68 Kcal/mol. Nótese que los pares catalíticos N°9 y N°14 les faltan datos de caracterización, debido a que los sistemas Os-S y Ru-S no tienen suficientes datos en la base del programa HSC⁵.

La tabla 9 permite generar la tabla 10 donde están los valores de los parámetros $\ln(\text{HDS})$ y el ED(M-S) de la fase operativa (FT o de la FObs cuya ED(M-S) contiene el valor adecuado según los criterios expuestos) de cada par catalítico de cada uno de los sistemas metal-sulfuro considerados en este estudio. La tabla 10 permite obtener la figura 2, la cual contiene la gráfica $\ln(\text{HDS})$ contra ED(M-S), y donde se muestra una mejor correlación lineal con un factor de correlación de $r^2=0,819$, el cual es un valor superior al factor de correlación de la figura 1 obtenida previamente¹ ($r^2=0,628$).

Tabla 10: Valores de los parámetros $\ln(\text{HDS})$ y ED(M-S) cada uno de los sistemas metal-sulfuro considerados en este estudio.

Fase	ED(M-S) (Kcal/mol)	$\ln(\text{HDS})$ (Obs)	$\ln(\text{HDS})$ (Calc)
Co ₉ S ₈	60	0,3	1,3
Cr ₂ S ₃	58	1,6	1,6
FeS	66	0,1	0,4
IrS ₃	34	5,1	5,1
MnS	74	-0,5	-0,8
MoS ₂	57	2,1	1,7
NbS ₂	67	0,5	0,3
Ni ₃ S ₂	63	0,4	0,8
OsS ₂	45	4,1	3,5
PdS	43	2,5	3,7
PtS	54	2,8	2,1
ReS ₂	38	3,7	4,5
Rh ₂ S ₃	47	4,7	3,2
RuS ₂	49	4,1	2,9
TaS ₂	69	0,1	0,0
VS	66	0,1	0,4
WS ₂	52	1,2	2,4

Es interesante hacer notar que en la figura 1 el WS₂ está sobre la correlación lineal, ya que tiene una ED(M-S) = 60Kcal/mol, mientras que en la figura 2 está alejado de la correlación lineal, ya que tiene una ED(M-S) = 52Kcal/mol. Esta diferencia de valores se debe a que en la figura 1 usamos el valor reportado por Toulhoat *et al.*³ para

el $\Delta H_f = -62\text{Kcal/mol}$, pero en la figura 2 se usó el valor $\Delta H_f = -51\text{Kcal/mol}$ tomado de la base del programa HSC⁵. También es interesante observar que en la figura 2 se propone la fase IrS₃, mientras que en la figura 1 está la fase IrS₂. Esta diferencia de fases para el sistema del Ir-S, se debe a que usamos en la figura 1 la fase IrS₂ propuesta por Toulhoat *et al.*³, pero Pecoraro y Chianelli¹ establecen la fase IrS₃ como la dominante para el sistema Ir-S que ellos usaron como catalizador (ver tabla 1 y 2 en el trabajo de estos autores).

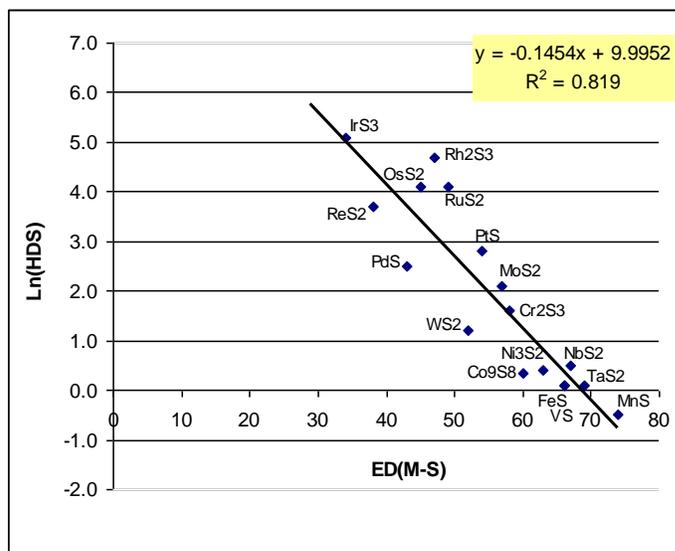


Fig. 2: Gráfica $\ln(\text{HDS})$ contra la energía del enlace Metal-Sulfuro ED(M-S) para las fases propuestas en este estudio de los SMT

Conclusiones

Se desarrolló una metodología basada en consideraciones termodinámicas aplicadas a compuestos de sulfuros de metales de transición que permite 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. Según nuestra hipótesis de trabajo, estas dos fases (la fase transitoria y la observada) conforman la verdadera fase activa que operaría a las condiciones del proceso de HDS.

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 4). 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.

Una recomendación que hacemos es explotar el conocimiento que actualmente se tiene sobre la relación entre tamaños de nanopartículas y su efecto en las propiedades termodinámicas. 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 convencionales que hemos propuestos 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.

Referencias

1. TA Pecoraro, RR Chianelli. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. **J. Catal.**, **67**, 430 (1981).
2. JK Norskov, BS Clausen, H Topsoe. Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. **Catal. Lett.**, **13**, 1 (1992).
3. H Toulhoat, P Raybaud, S Kasztelan, G Kresse, J Hafner. Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: Back to Sabatier with first principle calculations. **Catalysis Today**, **50**, 629-636 (1999).
4. I Machín, S Martínez. 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 (2012).
5. HSC Chemistry V3.0, Outokumpo Research, program for thermodynamics calculation
6. PCPDFWIN database program version 2.2, International Centre for Diffraction Data (2001)