

UTILIZACIÓN DE RODIO EN CATALIZADORES PARA  
HIDRODESULFURACIÓN

VICTORIA EUGENIA GUTIÉRREZ CUEVAS  
DOLLY YHORLETH SUÁREZ ARIAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
Centro de Investigaciones en Catálisis  
Facultad de Ciencias Físicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Química  
2004

UTILIZACIÓN DE RODIO EN CATALIZADORES PARA  
HIDRODESULFURACIÓN

VICTORIA EUGENIA GUTIÉRREZ CUEVAS  
DOLLY YHORLETH SUÁREZ ARIAS

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título  
de Ingenieras Químicas

Director:

SONIA A. GIRALDO DUARTE  
Profesor Titular

Co-Director:

ARISTÓBULO CENTENO  
Profesor Titular

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
Centro de investigaciones en Catálisis  
Facultad de Ciencias Físicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Química  
2004

A Dios por darme la vida, por ser guía y compañía en mi caminar.

A mis padres, José e Isailia, quienes con su sacrificio  
e infinito amor han forjado mi futuro.

A mi hermano, Sergio Julian por su apoyo y confianza.

A mi compañera, Victoria por el vínculo de amistad  
y el deseo de superación compartido  
y a todos los que de alguna manera hicieron  
posible la culminación de este éxito.

GRACIAS

**DOLLY**

*A Dios todo poderoso, por estar siempre a mi lado,  
A mis padres, Gladis y Ignacio, por tener fe en mi,  
A mis hermanos, Sandra y Toño, por su apoyo incondicional,  
A mis sobrinos, Christian y Maria Paula, por dejarme ser la mayor,  
A mi mochito, por compartir este tiempo conmigo,  
A pastor y Adriana por complementar mi familia,  
A mis amigos,*

**GRACIAS**

**VICKY**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos:

A la profesora Sonia Giraldo, por sus aportes en el desarrollo de esta investigación.

Al profesor Aristóbulo Centeno, por su colaboración en la ejecución de éste trabajo.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis, por la oportunidad que se nos brindó.

A los compañeros integrantes de Centro de Investigación en Catálisis, por su compañía y apoyo.

A todos muchas gracias.

## RESUMEN

**TITULO: UTILIZACIÓN DE RODIO EN CATALIZADORES PARA HIDRODESULFURACIÓN**

**AUTOR(ES): SUÁREZ ARIAS D. Y., GUTIÉRREZ CUEVAS V. E.\*\***

**PALABRAS CLAVES:** Hidrodesulfuración, activación, catalizador de Rodio, mezclas de activación, HDT, HDS.

**DESCRIPCIÓN:**

El comportamiento del catalizador de rodio se evaluó en reacciones de hidrotratamiento a una temperatura de 310 °C y una presión de 5 MPa.

El rodio monometálico soportado en alúmina fue evaluado en reacciones simultáneas de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno e hidrogenación del naftaleno usando diferentes mezclas de activación ( $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2S/H_2$  y  $N_2$ ) y diferentes temperaturas de activación.

Los resultados muestran que la presencia de  $H_2S$  en la mezcla de activación incrementa la actividad para HDS e inhibe la actividad para HID. Es probable que el azufre sea necesario para formar fases activas para HDS y no sea necesario en la formación de sitios activos para HID. La temperatura presenta una cierta influencia en la actividad del catalizador.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ing. Físico-Químicas, Escuela de Ing. Química, Aristóbulo Centeno

## ABSTRACT

**TITLE: USE OF RHODIUM IN CATALYSTS FOR HYDRODESULFURIZATION\***

**AUTHORS: SUAREZ ARIAS D. Y., GUTIÉRREZ CUEVAS V. E.\*\***

**KEYWORDS:** Hydrodesulfuration, activation, Rhodium catalysts, activating mixtures, HDT, HDS.

**DESCRIPTION:**

Catalytic behavior of rhodium in hydrotreating reactions was evaluated at 310 °C and 5 MPa.

Monometallic rhodium supported on alumina was tested in hydrodesulfuration (HDS) of dibenzothiophene and naphthalene hydrogenation (HYD) simultaneous reactions using different activation mixtures ( $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2S/H_2$  and  $N_2$ ) and temperatures.

Results show that the presence of  $H_2S$  in activating mixture increase HDS and decrease HYD activities. It is probably that sulfur is necessary to former active phases for HDS and it is not necessary in the HYD active sites formation. Temperature presents a certain influence on activities.

---

\* Final studies work report.

\*\* Physic-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Aristóbulo Centeno.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. PARTE EXPERIMENTAL	8
1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	8
1.1.1 Pretratamiento de la alúmina	8
1.1.2 Preparación del catalizador monometálico Rh(2%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
1.1.3 Preparación del catalizador bimetálico Mo(8%)Rh(2%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	10
1.2.1 Espectrometría de Absorción Atómica	10
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	11
1.3.1 Sistema de reacción	11
1.3.2 Procedimiento de activación	12
1.3.3 Procedimiento de reacción	13
1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS	15
2. RESULTADOS	17
2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	17
2.1.1 Absorción Atómica	17
2.2 EVALUACIÓN DE CATALIZADORES	18
2.2.1 Efecto de la naturaleza de la mezcla de activación	18
2.2.2 Efecto de la temperatura de activación	22
2.2.3 Sistema bimetálico	26
3. DISCUSIÓN	29
3.1 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ACTIVACIÓN	29
3.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN	32
CONCLUSIONES	33

RECOMENDACIONES	34
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
BIBLIOGRAFÍA	40
ANEXOS	45

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones de la U.E. para el contenido de azufre (ppm) en la Gasolina y diesel	2
Tabla 2. Características de la alúmina Procatalyse calcinada a 500°C	9
Tabla 3. Composición de la carga modelo	11
Tabla 4. Condiciones de operación del equipo para las reacciones de HDS del DBT y HID del naftaleno	14
Tabla 5. Composición másica del catalizador monometálico de Rh	17
Tabla 6. Actividad catalítica y selectividad en HDS y HID del catalizador Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sometido a diferentes condiciones de activación	26
Tabla 7. Comportamiento catalítico e intensidad de sinergia en HDS y HID para catalizadores monometálicos y bimetálicos activados con H <sub>2</sub> puro a 400°C	28
Tabla 8. Cálculos para la preparación del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45
Tabla 9. Mediciones de absorción atómica	47

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tendencias periódicas observadas por Pecoraro y Chianelli para la HDS del Dibenzotiofeno a 400°C (actividad por minimol de metal)	5
Figura 2. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con H <sub>2</sub> puro a 400°C	18
Figura 3. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con N <sub>2</sub> puro a 400°C	19
Figura 4. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con H <sub>2</sub> S puro a 400°C	19
Figura 5. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con mezcla H <sub>2</sub> S(15%)/H <sub>2</sub> a 400°C	20
Figura 6. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con mezcla H <sub>2</sub> S(85%)/H <sub>2</sub> a 400°C	21

Figura 7. Actividad en HID y HDS del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en estado estacionario sometido a diferentes mezclas de activación a 400°C	22
Figura 8. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con H <sub>2</sub> S puro a 500°C	23
Figura 9. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con mezcla H <sub>2</sub> S(15)/H <sub>2</sub> a 500°C	23
Figura 10. Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado con H <sub>2</sub> S puro a 310°C	24
Figura 11. Actividad en HID y HDS del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en estado estacionario sometido a diferentes condiciones de activación (mezcla activante y temperatura)	25
Figura 12. Actividad en HDS y HID del catalizador bimetálico Mo(8)Rh(2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al ser activado con H <sub>2</sub> puro a 400°C.	27
Figura 13. Absorción Atómica del catalizador Rh(2%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Cálculos para la preparación del catalizador Rh(2%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45
Anexo 2. Absorción atómica del catalizador monometálico Rh(2%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46
Anexo 3. Termodinámica de reducción y sulfuración	49

## INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos petroleros en la mayoría de los países productores y en especial en Colombia, ha conducido a que se tengan que procesar en las refinerías las fracciones pesadas de petróleo, que contienen moléculas grandes y complejas con azufre, las cuales son muy refractarias a los tratamientos de limpieza convencionales. Por otro lado, las exigencias de casi todos los países, especialmente los industrializados son cada día más severas en cuanto al contenido de azufre y aromáticos en los combustibles que se ofrecen en el mercado. Por ejemplo, la Comisión Europea ha presentado formalmente su propuesta sobre la calidad de la gasolina y del combustible diesel, la cuál se basa en el hecho que ya existen tecnologías prometedoras de desulfuración de gasolinas, que tienen un impacto sustancialmente menor en las emisiones de  $\text{SO}_2$  que las que se consideraron en el estudio Auto Oil II [1], utilizados para establecer el límite propuesto para el 2005 de 50 ppm de azufre en gasolina y diesel [2-4].

En la Tabla 1 se muestra la evolución de las especificaciones de calidad de la gasolina y el diesel, presentadas por la Comisión Europea el 11 de mayo de 2001.

Actualmente en Colombia, los niveles de contenido de azufre aceptados se encuentran en 1000 ppm para la gasolina y 4500 ppm para el diesel y se pretende para el 2005 reducirlos hasta 300 y 500 ppm respectivamente. Estas condiciones conducen a la necesidad de modificar los procesos actuales empleados en las refinerías del petróleo, en el sentido de lograr más eficiencia en la eliminación de azufre.

**Tabla 1.** Especificaciones de la U.E. para el contenido de azufre (ppm) en la gasolina y diesel [2]

	Antes del 1-1-2000	A partir del 1-1-2000 DIR. 98/70/EC	A partir del 1-1-2005 DIR. 98/70/EC enmendada	A partir del 1-1-2011 DIR. 98/70/EC enmendada
Gasolina eurosuper	500	150	50(*)	10
Gasóleo diesel	500	350	50(*)	10(**)

(\*) Debe estar disponible en el mercado, sobre una base geográfica amplia, con un máximo de 10 ppm de azufre.

(\*\*) Sujeto a una posible revisión no más tarde que el 31 de diciembre de 2006.

El tratamiento más utilizado para reducir el contenido de azufre de la carga es el hidrotratamiento (HDT), que es un proceso mediante el cual una corriente de H<sub>2</sub> se pone en contacto con una fracción de crudo, dándose reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (compuestos de azufre, metales pesados como Ni y V y otros tipos de heteroátomos), en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (presión de 5-20 MPa y temperatura de 300-700 K).

El papel de los catalizadores para hidrosulfuración es activar el enlace carbono-azufre para eliminar selectivamente el azufre e hidrogenar los hidrocarburos de los cuales éste ha sido removido. Sin embargo, en la carga también se encuentran presentes compuestos insaturados, por lo que es imposible evitar las reacciones de hidrogenación, por esta razón los catalizadores para HDS necesitan seleccionarse por su actividad y su selectividad [5], es decir, por su capacidad para aumentar la velocidad de la reacción y su habilidad para favorecer la producción de una reacción determinada teniendo en cuenta las características de la carga y los productos deseados.

Un catalizador de hidrotratamiento está formado por una fase metálica compuesta por uno o varios elementos depositados en un soporte, que generalmente es un sólido poroso de alta superficie específica. La fase metálica es la fase activa y el soporte facilita la dispersión de ésta, aumentando así la superficie de reacción y además proporciona resistencia mecánica al catalizador [6].

Tradicionalmente para HDT se han utilizado catalizadores con metales de transición como molibdeno (Mo) o wolframio (W) solos o asociados a un segundo metal como el níquel (Ni) o cobalto (Co) (existen también combinaciones terciarias de éstos), dispersados sobre un soporte de alúmina [7-8]. El éxito de la combinación de estos metales conduce a un efecto de sinergia, característico de este tipo de catalizadores, el cual no ha podido ser aún explicado desde el punto de vista de su funcionamiento, por eso es que algunos cuantos denominan al primer metal (W o Mo) fase activa, considerando que son éstos los que poseen los sitios activos; y a los segundos promotores, a los cuales se les atribuye un efecto de modificación de los sitios activos presentes en los primeros a través de un mecanismo todavía sin explicación. Algunos autores [9] consideran que el mecanismo de reacción entre el promotor y la fase activa es el resultado de una transferencia de carga entre el promotor (Ni o Co) que promueve átomos a los sitios del metal (Mo o W).

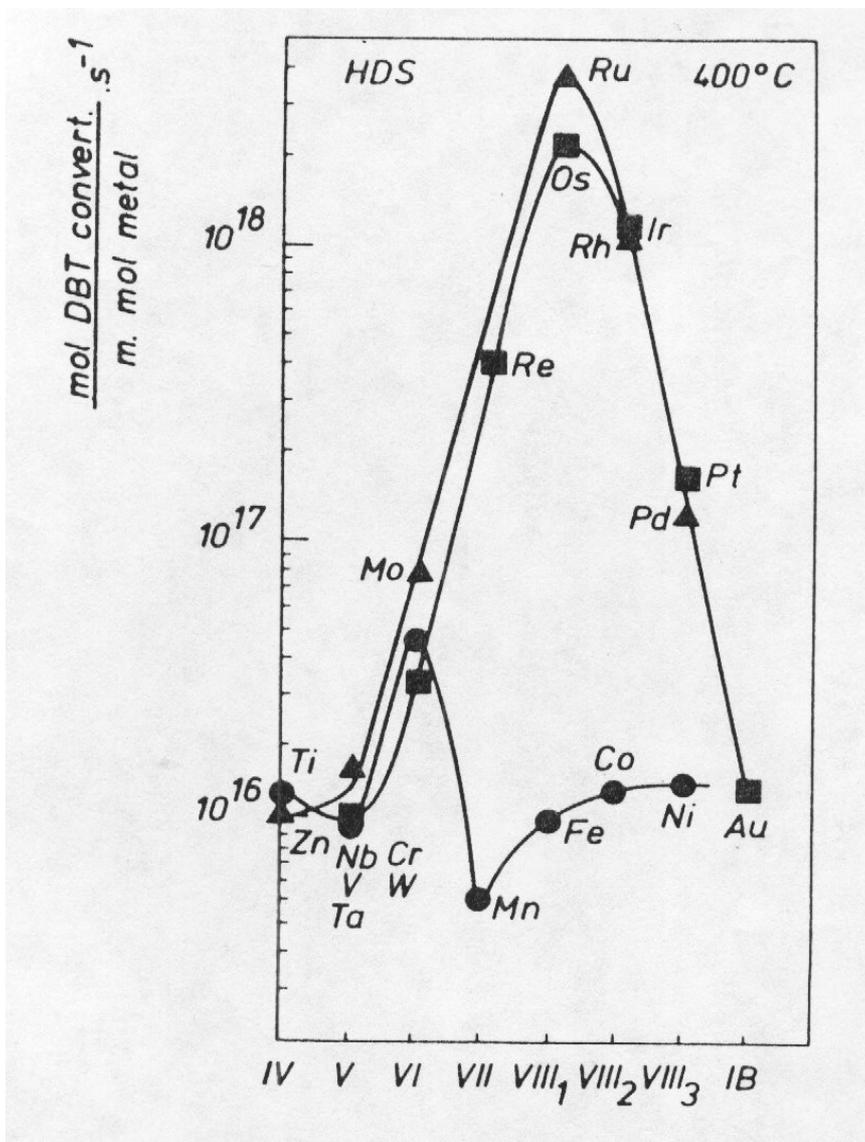
Las actuales condiciones de agotamiento de las reservas que obligan a las refinerías a procesar fracciones cada vez más pesadas que contienen compuestos de azufre muy refractarios a la HDS tradicional, ha llevado a la necesidad de ensayar, entre otros casos, la utilización de nuevas fases activas, que solas o asociadas a las ya existentes sean capaces de llevar a cabo una HDS más profunda. Una de las alternativas para mejorar esa situación es a través del desarrollo de nuevos sistemas catalíticos que conduzcan a resultados mejores que los actualmente empleados, en el sentido de

lograr una mayor eliminación del azufre de la carga, especialmente de esas grandes moléculas refractarias a la HDS.

Los metales nobles solos o asociados a un segundo metal, han mostrado tener buenas propiedades de HDS y excelente comportamiento en HID. Chianelli R. et al [9], mostraron que los sulfuros de los metales nobles del grupo VIII presentan una actividad intrínseca muy alta para la hidrodesulfuración de sulfuros orgánicos. Estos autores estudiaron los sulfuros de los metales de transición en la HDS de un compuesto modelo (DBT) a 400°C, y encontraron que la actividad se puede relacionar a través de una curva tipo volcán con su posición en la tabla periódica, observando que el Ru y Os presentaron el máximo para la actividad catalítica [10-23].

En la figura 1 se muestra la curva tipo volcán desarrollada por Chianelli R. R. et al [9] en la que se relaciona la actividad de los sulfuros de los metales de transición con su posición en la tabla periódica.

Los catalizadores de hidrotratamiento se suministran en forma de óxidos soportados sobre alúmina, ya que la etapa final de su preparación es una calcinación. Pero la etapa más influyente en el comportamiento catalítico es la activación, ya que dependiendo de ella se va a obtener un comportamiento catalítico diferente. Se ha encontrado que forman especies diferentes dentro de las fases activas y por lo tanto diferente comportamiento catalítico, dependiendo del protocolo de activación [15]. También se ha encontrado que cada metal o pareja de metales deben tener un protocolo de activación diferente que lo conduzca a un mejor comportamiento en las reacciones de HDT. De los Reyes et al [24,25], realizaron un estudio con catalizadores de Ru y Mo, en el que encontraron que la actividad catalítica para HDS de estos catalizadores depende del proceso de activación.



**Figura 1.** Tendencias periódicas observadas por Pecoraro y Chianelli para la HDS del Dibenzotiofeno a 400°C (actividad por minimol de metal). [9]

Existen además otros factores que determinan el desempeño del catalizador de HDT: Merino L. [26] determinó que la actividad catalítica depende de la naturaleza del metal noble (Pd, Ru, Pt) y de la composición de la mezcla sulfurante. Pinzón M. H. [27], observó que el comportamiento catalítico en los sistemas MN (Pd, Pt, Ru)-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

está influenciado por la naturaleza del metal noble, el método de impregnación y las condiciones de calcinación y activación. Vergara M. [28], determinó que la relación Pt/Mo juega un papel importante sobre el comportamiento catalítico en catalizadores Pt-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que la relación atómica Pt/Mo que conduce a una mayor sinergia es menor comparada con la relación Co/Mo de los sistemas convencionales.

Estupiñán A. [29], determinó que el ambiente químico en la superficie del catalizador influye en la naturaleza de los sitios formados, y que su cantidad y calidad depende de la relación H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> presente en el medio reaccionante. Este autor también observó que es mayor el efecto promotor sobre el molibdeno ejercido por el platino, que el ejercido por el cobalto en reacciones de HDT.

Rincón C. M. y Vergara D. M [30], observaron que para la formación de fases activas a la HDS y HID en el catalizador de paladio, es necesaria la presencia de azufre en la mezcla activante, y que las fases activas para la hidrogenación requieren mayor cantidad de azufre que las de hidrodesulfuración. Estos autores también concluyeron, que la mayor actividad en reacciones de HID y HDS para el catalizador bimetalico Pd-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta cuando estos son activados en presencia de altas cantidades de H<sub>2</sub>S.

Pedraza Y. y Ríos S. P. [31] determinaron que la actividad catalítica depende de la secuencia de impregnación del metal noble (Pd, Pt, Ru, Rh) en catalizadores trimetalicos. Encontraron que el rodio impregnado directamente sobre la alúmina calcinada aumenta su actividad catalítica hacia la HDS. Ballesteros L. M. [32] determinó la influencia de la incorporación del boro y la relación másica entre los componentes activos de catalizadores de MN(Pt, Rh, Co)-Mo sobre su comportamiento en reacciones de HDS y HID, encontrando que la mejor actividad del rodio es en el catalizador Mo(8)B(4)Rh(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con mezcla H<sub>2</sub>S(15)/H<sub>2</sub> a 400°C, para efectos de actividad y sinergia.

Giraldo S. A. [33] realizó un estudio del efecto de sinergia entre catalizadores bimetalicos de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  máxicos, mezclados con fases soportadas de sulfuros de metales nobles ( $\text{PtS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{RhS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en reacciones de HDS del tiofeno y de HID del ciclohexano, detectando un aumento en la actividad catalítica con relación a los catalizadores convencionales asociado a un efecto sinérgico. Este mismo autor estudio el efecto de la  $P_{\text{H}_2}$  y  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  en el medio reaccionante del sistema bimetalico de Rh-W, encontrando que a bajas presiones de  $\text{H}_2\text{S}$  este catalizador tiene un comportamiento similar al convencional CoMo o NiMo, mientras que a presiones de  $\text{H}_2\text{S}$  mayores a 3 KPa la acción del sulfuro de rodio se inhibe.

Con todos estos argumentos y buscando hacer un aporte experimental que contribuya al entendimiento del comportamiento de los catalizadores que contienen metales nobles formando parte de sus fases activas, se planteó como objetivo del actual trabajo, el establecimiento de la influencia de las condiciones de activación sobre el desempeño en reacciones de HDT del catalizador monometalico  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para lograr esto, se estudió el efecto de la reducción con hidrogeno, de la no activación, de la composición de la mezcla  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  y de la utilización de  $\text{H}_2\text{S}$  puro sobre su comportamiento catalítico en HDS y HID. También se estudió el efecto de la temperatura de activación.

## 1. PARTE EXPERIMENTAL

Se pretende en este capítulo estudiar el efecto que presenta el procedimiento de activación sobre el catalizador monometálico de rodio. Con esto se busca reunir información que permita interpretar el funcionamiento individual de este metal en reacciones simultáneas de HDS y HID. Para lograr esto se preparó un catalizador monometálico con 2% de Rh soportado sobre alúmina y posteriormente se sometió a diferentes protocolos de activación. Para ello se activó a 400°C con mezcla de H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S(85%)/H<sub>2</sub>, con H<sub>2</sub> puro y con H<sub>2</sub>S puro. También fue ensayado un catalizador sin activar. Luego se activó a 500°C con una mezcla H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> y con H<sub>2</sub>S y a 310°C con H<sub>2</sub>S puro. Este catalizador fue caracterizado por espectrometría de absorción atómica para determinar el contenido real de rodio en el catalizador. Posteriormente se preparó un catalizador bimetálico con 8% de Mo y 2% de Rh, el cual se activó a 400°C con H<sub>2</sub> puro. Esto se hizo con el fin de tener una información temporal del comportamiento del rodio en sistemas bimetálicos, buscando ante todo la presencia de sinergia.

### 1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

#### 1.1.1 Pretratamiento de la alúmina

Se utilizó como soporte alúmina de Procatalyse, la cual fue triturada y tamizada a un tamaño promedio de partícula de 0.3-0.6 mm para posteriormente secarse bajo un flujo de aire de 100 ml/min. Este secado se realizó a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 120°C, se mantuvo a esta temperatura por dos horas y luego se calcinó bajo el mismo flujo, aumentando la velocidad de

calentamiento a 8 °C/min hasta 500°C y manteniendo esta temperatura por cuatro horas.

En la Tabla 2 se presentan las características de la gamma alúmina de Procatalyse ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) utilizada como soporte del catalizador.

**Tabla 2.** Características de la alúmina Procatalyse calcinada a 500°C [34]

Área específica (BET)	2.32 m <sup>2</sup> /g
Volumen de poro	0.54 cm <sup>3</sup> /g
Diámetro promedio de poro	93 Å
Acidez total	421 µeq NH <sub>3</sub> /g
Punto de carga cero (PZC)	7.7

### 1.1.2 Preparación del catalizador monometálico Rh(2%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se prepararon 6 g de catalizador por el método de impregnación húmeda. Se pesó la cantidad necesaria de la sal precursora RhCl<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O (Sigma Sg R-8134, Rhodium (III) Chloride Hydrate), para obtener una concentración del 2% de Rh en el catalizador final. Esta sal se disolvió en un volumen de agua igual a seis veces el volumen de poro de la alúmina y se colocó en contacto con ésta. Durante este proceso se realizó un seguimiento del pH de la solución hasta que éste se estabilizó, su valor en ese momento fue 3.83. Luego se realizó una evaporación al vacío a 45°C y 60 rpm, posteriormente el sólido se secó con un flujo de aire de 100 ml/min, aumentando la temperatura hasta 120°C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, esta temperatura se mantuvo por un tiempo de 12 horas. Este secado se realizó con el fin de eliminar el solvente usado en la impregnación. Finalmente se procedió a la calcinación bajo el mismo flujo de aire, elevando la temperatura a una velocidad de

calentamiento de 8 °C/min hasta 500°C, esta temperatura se mantuvo por cuatro horas, con el fin de descomponer la sal precursora formando óxidos y retirando productos gaseosos (generalmente agua y CO<sub>2</sub>).

### **1.1.3 Preparación del catalizador bimetálico Mo(8%)Rh(2%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se prepararon 2 g de catalizador bimetálico Mo(8)Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando alúmina Procatalyse, cuyas características y tratamiento fueron descritas anteriormente. El método de preparación utilizado fue el de impregnación húmeda secuencial, impregnando primero el metal noble, procediendo de igual forma que para la preparación del catalizador Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, descrita anteriormente.

Una vez preparado el catalizador monometálico, se procedió a la impregnación del molibdeno, para lo cual se disolvió la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O, Merk) en agua, de tal manera que se obtuvo el catalizador con la concentración de molibdeno adecuada. Esta solución permaneció en contacto con el catalizador monometálico por 5 horas en continua agitación, luego se evaporó al vacío a 45°C y 60 rpm; posteriormente el sólido fue secado y calcinado en flujo de aire (100 ml/min) a 120°C por 12 horas y 500°C por 4 horas respectivamente.

## **1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

### **1.2.1 Espectrometría de Absorción Atómica**

Esta técnica se empleó para determinar el contenido real de rodio en el catalizador. Para ello se disolvió el catalizador en su estado óxido, en una solución de agua regia, tal como se describe en el anexo 2, posteriormente esta solución fue analizada en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer 2380.

### 1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Para este fin se utilizó una carga modelo conformada por Dibenzotiofeno (DBT) [ $C_{12}H_8S$ – Acros Organic, 99%] como compuesto representativo de los compuestos de azufre de las fracciones pesadas del petróleo y Naftaleno [ $C_{10}H_{10}$  – Laboratorios León] como compuesto insaturado de tipo aromático, disueltos en un solvente inerte (Ciclohexano, comercial). Se empleó hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ , JTBaker, 100%) como estándar interno para el análisis de la fracción condensable del producto de las reacciones. En la Tabla 3 se presenta la composición de la carga utilizada.

**Tabla 3.** Composición de la carga modelo [34]

COMPUESTO	COMPOSICIÓN (% peso)
Dibenzotiofeno	2
Naftaleno	3
Hexadecano	2
Ciclohexano	93

#### 1.3.1 Sistema de Reacción

Los ensayos catalíticos se realizaron en el CATATEST (Sistema de reacción en flujo continuo) con que se cuenta en el CICAT-UIS, el cual ya ha sido ampliamente descrito [35].

El reactor es un tubo de acero inoxidable de ½ pulgada de diámetro y 30 cm de longitud, dentro del cual se localiza un termopozo a lo largo de su eje axial, para instalar una termocupla que permita medir la temperatura dentro del lecho catalítico. La

cantidad de catalizador utilizada fue de 0.5 g, diluido con esferas de cristal de borosilicato (Aldrich, partículas de 1 mm de diámetro) para dar un volumen final de 2 cm<sup>3</sup> y una longitud de lecho de 3.2 cm. Este lecho se localizó en la zona isotérmica del reactor, entre dos tapones de fibra de vidrio. El volumen restante fue llenado con esferas de vidrio y en los extremos del reactor se colocaron tapones de fibra de vidrio.

El horno donde es colocado el reactor, está dividido en cuatro zonas de calentamiento, cada una conectada a su propio controlador de temperatura. Para controlar la presión del sistema se utiliza un regulador de presión. La velocidad del flujo de H<sub>2</sub> presurizado se regula por medio de un controlador de flujo másico y se mantiene continuo el flujo, mediante una válvula neumática. Los productos de reacción son condensados a alta presión y las fases líquidas y gaseosas son separadas. Luego que la presión de la fase gaseosa es reducida a la atmosférica, se burbujea en una solución concentrada de NaOH, para así remover el H<sub>2</sub>S producido durante la reacción.

### **1.3.2 Procedimiento de activación**

Antes de la evaluación del catalizador, este se secó "in situ" con un flujo de N<sub>2</sub> de 100 ml/min a 120°C por 1 hora, luego se activó "in situ" cambiando el flujo de nitrógeno por una mezcla activante determinada, manteniéndose estas condiciones por 3 horas. Dichos procesos se realizaron a presión atmosférica.

La temperatura a la cual se realizó la activación varía para algunos catalizadores, realizándose este procedimiento a 310°C, 400°C y 500°C, siendo el estudio más profundo para el catalizador a 400°C.

#### **❖ No activación**

En este caso el catalizador luego de ser secado permaneció en contacto con nitrógeno durante 3 horas a 400°C.

❖ **Reducción.**

Una vez secado el catalizador, se cambió el flujo de nitrógeno por hidrógeno, aumentando la temperatura hasta 400°C y manteniéndola en este valor por 3 horas.

❖ **Reducción – sulfuración.**

Este proceso de activación se efectuó durante 3 horas a 400°C, reemplazando el nitrógeno utilizado para secar el catalizador por las mezclas H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S(85%)/H<sub>2</sub>.

❖ **Sulfuración.**

Ésta se efectuó cambiando el flujo de nitrógeno por H<sub>2</sub>S puro, procediendo de igual forma en cuanto a temperatura y tiempo de activación, utilizados en los casos anteriores.

### 1.3.3 Procedimiento de reacción

Después de la activación, que generalmente fue a 400°C, se disminuye la temperatura de activación hasta la temperatura de reacción, que fue de 310°C, bajo el mismo flujo empleado durante la activación y se introduce la carga líquida. Después de comprobar que la carga líquida llegó al lecho catalítico, se reemplaza el flujo activante por flujo de hidrogeno y se empieza a presionar el sistema hasta 50 bar, que es la presión de operación. Una vez alcanzadas estas condiciones se considera como el tiempo cero para la reacción.

Las condiciones de operación para las reacciones de HDS del Dibenzotiofeno y HID del Naftaleno para asegurar que en el sistema reaccionante no existieran limitaciones difusionales, fueron establecidas en un trabajo anterior [35].

**Tabla 4.** Condiciones de operación del equipo para las reacciones de HDS del DBT y HID del naftaleno [34].

VARIABLE	VALOR
Temperatura	583 K
Presión total	5 Mpa
Flujo de H <sub>2</sub>	15 LN/h
Relación: H <sub>2</sub> /carga líquida (vol)	500
Flujo de carga líquida	30 ml/h
Cantidad de catalizador	0.5 g
Tamaño de partícula del catalizador	0.3-0.6 mm
Longitud del lecho	3.2 cm
Volumen de lecho catalítico (diluido con esferas de borosilicato de 1 mm de diámetro)	2 ml

Se tomaron muestras del alimento y de los productos líquidos de reacción durante cada hora, las cuales se analizaron por cromatografía de gases, en un cromatógrafo HP 6890 equipado con un detector de ionización a la llama (FID). Se utilizó una columna HP 5 (Crosslinked 5% PH ME Silicone) 30m\*0.32m\*0.25m, Hidrógeno AP (99.995% de pureza), Aire sintético 4.7 y como gas de arrastre Helio grado analítico (99.999% de pureza). La reacción finalizó cuando se alcanzó el estado estacionario (tres muestras consecutivas con el mismo resultado, aproximadamente). Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron identificados y cuantificados empleando patrones.

## 1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

La actividad catalítica para HDS y HID, se expresa por el porcentaje de conversión total (%C<sub>HDS</sub> y %C<sub>HID</sub>), calculada con base en el cambio de la concentración del DBT y del naftaleno, respectivamente, entre la entrada (C<sub>o</sub>) y salida del reactor (C<sub>i</sub>), las mediciones de actividad se llevaron a cabo hasta alcanzar el estado estacionario de la reacción.

$$\%C = \frac{(C_o - C_i)}{C_o} * 100$$

La selectividad a HDS (S<sub>HDS</sub>) de un catalizador, se calcula mediante la relación entre las conversiones obtenidas para hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HID) de cada catalizador en estado estacionario.

$$S_{HDS} = \frac{\%C_{HDS}}{\%C_{HID}}$$

La intensidad de sinergia (%I<sub>syn</sub>) para un catalizador bimetálico, se expresa como el exceso de actividad con respecto a una conversión teórica, calculada como la suma aritmética de las contribuciones de las conversiones experimentales para cada uno de los catalizadores monometálicos con igual contenido de fase activa en el catalizador bimetálico. Asumiendo que el grado de dispersión de los sulfuros de molibdeno y de metal noble sobre la alúmina es el mismo para un catalizador bimetálico que para uno monometálico y que la reacción es de orden cero con respecto al del DBT o al naftaleno, se puede plantear la siguiente ecuación para el cálculo de la conversión teórica:

$$C_t = C_a + C_b$$

Donde  $C_t$  es la conversión teórica,  $C_a$  es la conversión del catalizador monometálico de molibdeno y  $C_b$  es la conversión del catalizador de metal noble monometálico.

Entonces, la intensidad de sinergia se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\%I_{syn} = \frac{C - C_t}{C_t} * 100$$

Donde  $C$  es la conversión experimental del catalizador bimetálico.

## 2. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la influencia de la mezcla de activación y la temperatura de activación en el catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la actividad y selectividad en HDS y HID.

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### 2.1.1 Absorción Atómica

En la tabla 5 se presentan el resultado de absorción atómica realizada al catalizador monometálico estudiado.

**Tabla 5.** Composición másica del catalizador monometálico de Rh

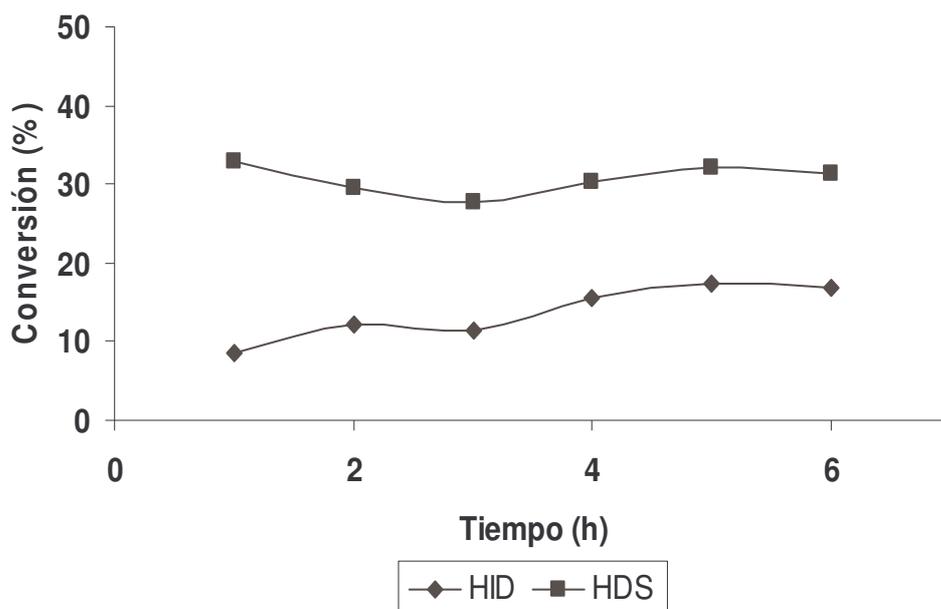
SISTEMA MONOMETÁLICO	
% Nominal	% Real
Rh(2%)	2.11

De acuerdo con este resultado, el contenido de metal medido es aproximado al valor nominal.

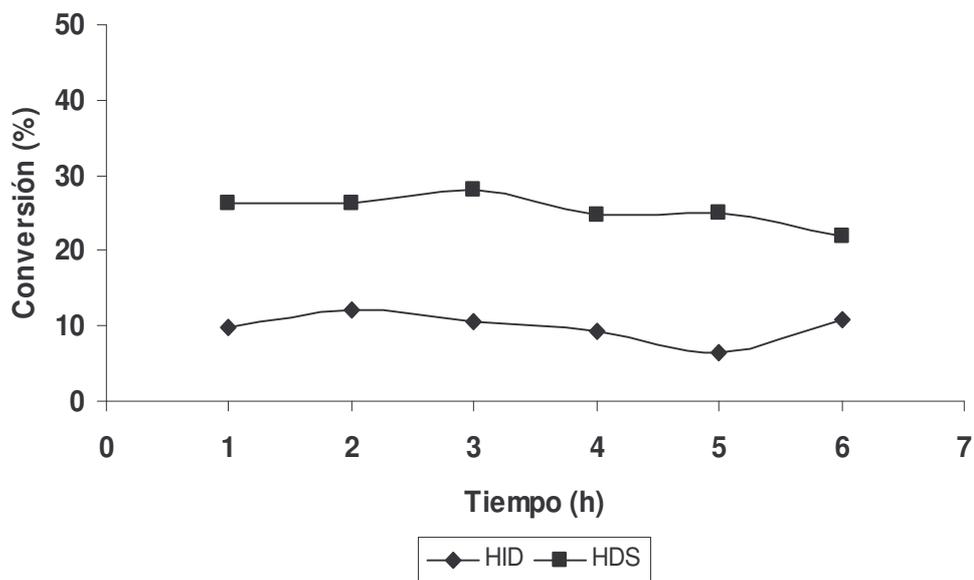
## 2.2 EVALUACIÓN DE CATALIZADORES

### 2.2.1 Efecto de la naturaleza de la mezcla de activación

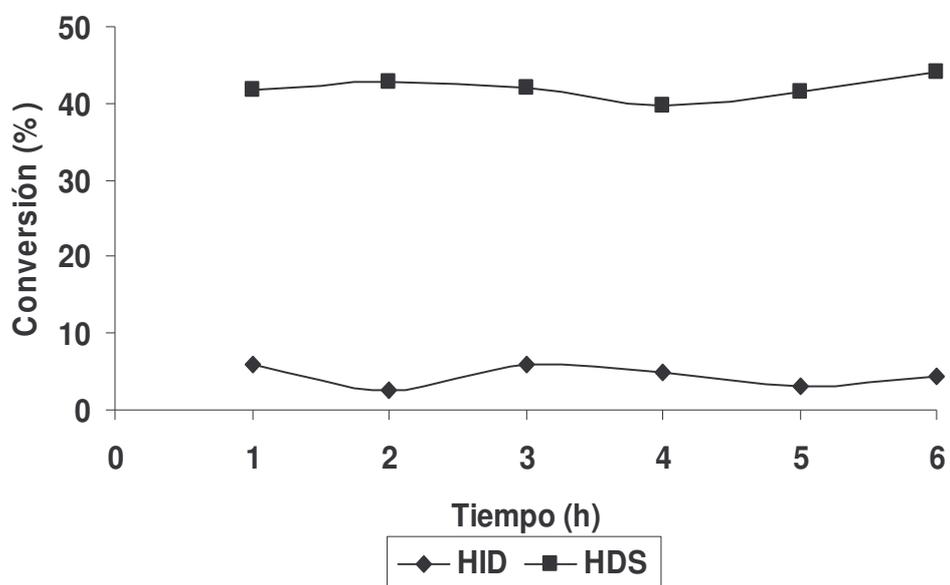
En las Figuras 2 y 3 se presenta la actividad catalítica del catalizador de  $\text{Rh}(2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en función del tiempo al ser activado con  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , respectivamente. En dichas figuras se observa una actividad hidrodesulfurante (HDS) mayor que la actividad hidrogenante (HID) en los dos casos. La actividad tanto en HID como en HDS es un poco mayor cuando el catalizador es reducido. Además se puede apreciar que el comportamiento del catalizador es estable a la condiciones de reacción, en los dos casos.



**Figura 2.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico  $\text{Rh}(2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  activado con  $\text{H}_2$  puro a  $400^\circ\text{C}$



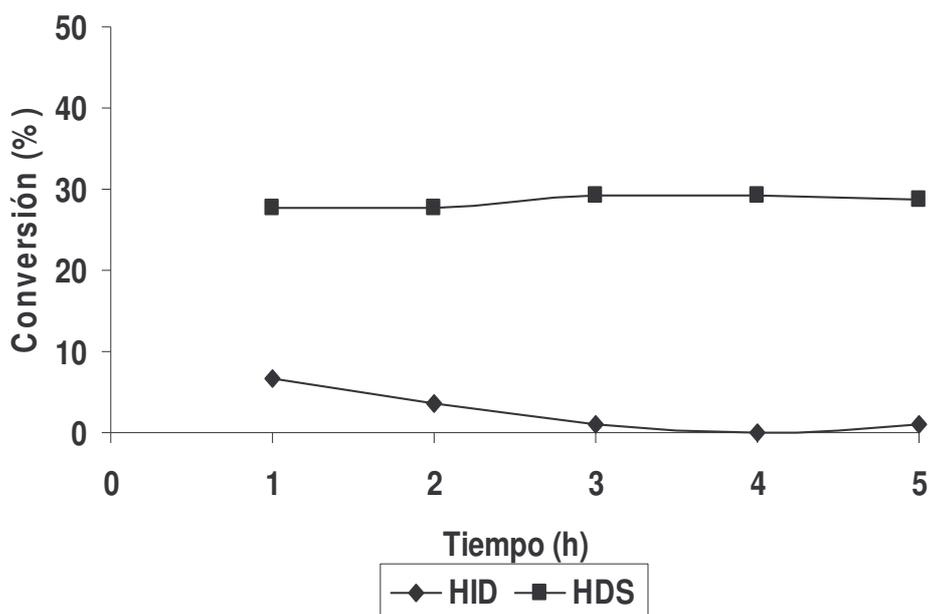
**Figura 3.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con N<sub>2</sub> puro a 400°C



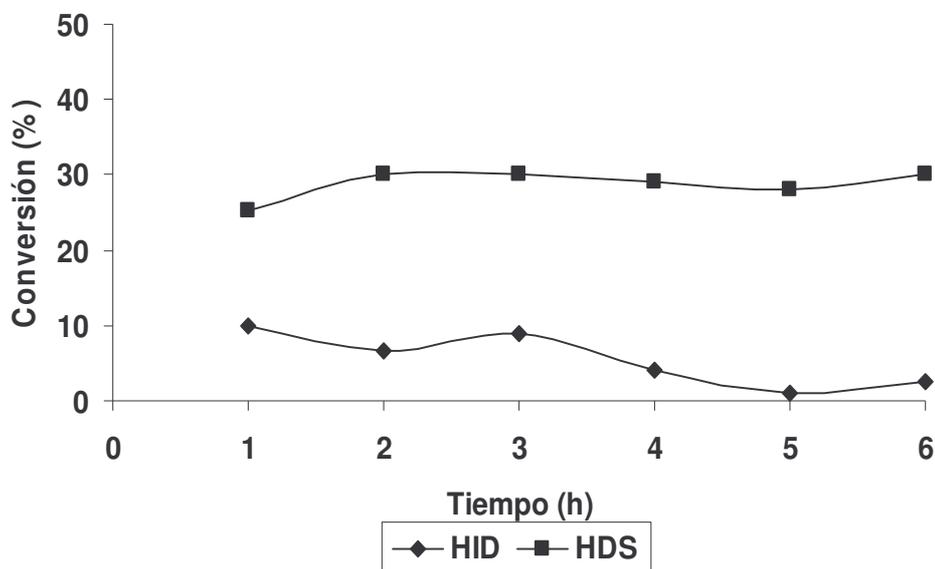
**Figura 4.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con H<sub>2</sub>S puro a 400°C

En la Figura 4 se presenta la actividad del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con H<sub>2</sub>S puro en función del tiempo. En esta figura se puede apreciar que no hay actividad hidrogenante y que la actividad hidrodesulfurante es estable desde el comienzo de la reacción. Además de observa que su actividad es mayor que en los casos anteriores.

En las Figuras 5 y 6 se presenta la actividad del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del tiempo, cuando fue activado con la mezclas H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S(85%)/H<sub>2</sub>, respectivamente. En estas figuras se puede apreciar que no se presenta actividad para la reacción de HID y que la actividad para HDS presenta un comportamiento similar en ambos casos, siendo éstas estables durante la misma.

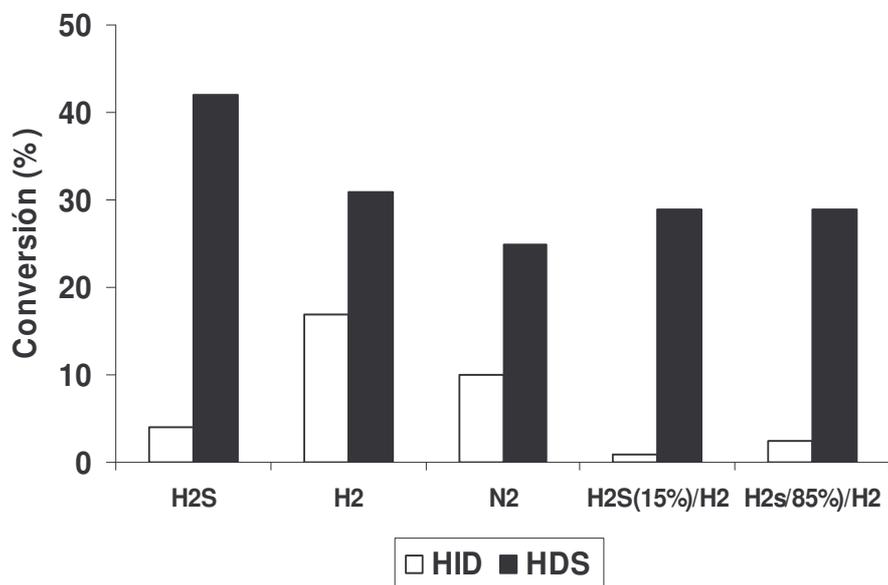


**Figura 5.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con mezcla H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> a 400°C



**Figura 6.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con mezcla H<sub>2</sub>S(85%)/H<sub>2</sub> a 400°C

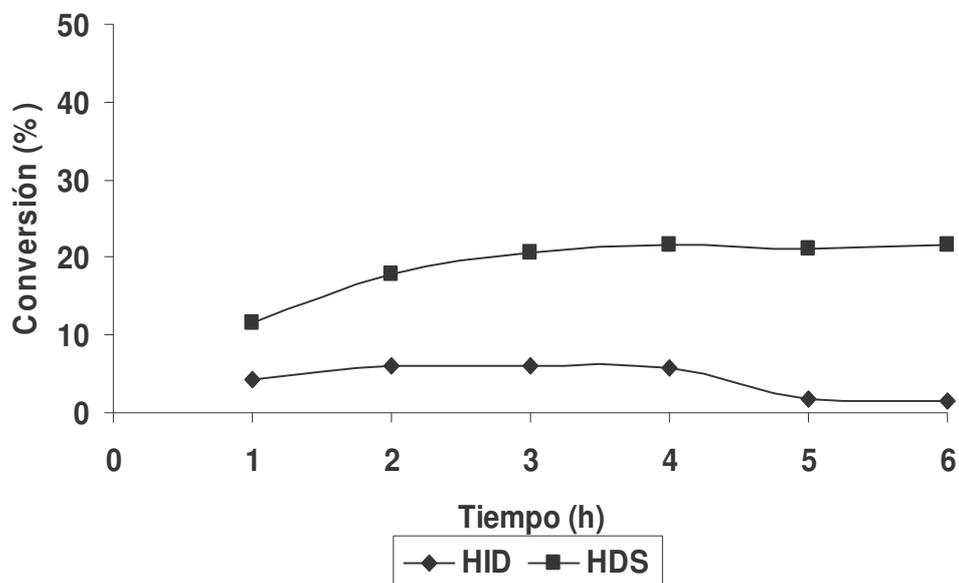
En la Figura 7 se muestran las conversiones de HID y HDS en estado estacionario para el catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando fue activado con diferentes mezclas, o no fue activado. Se puede apreciar que la mayor hidrodesulfuración se presenta cuando el catalizador es activado con H<sub>2</sub>S puro. Para el caso de la hidrogenación, la mayor actividad se presenta cuando el catalizador es reducido. También se observa que la concentración de H<sub>2</sub>S en la mezcla H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S no afecta la actividad para la hidrogenación del naftaleno. Por otro lado, se observa que solamente se presenta un cambio significativo en la actividad en HDS, cuando el catalizador es activado con H<sub>2</sub>S puro. También se puede apreciar en esta gráfica que la presencia de H<sub>2</sub> en el proceso de activación mejora la conversión de HID en el catalizador.



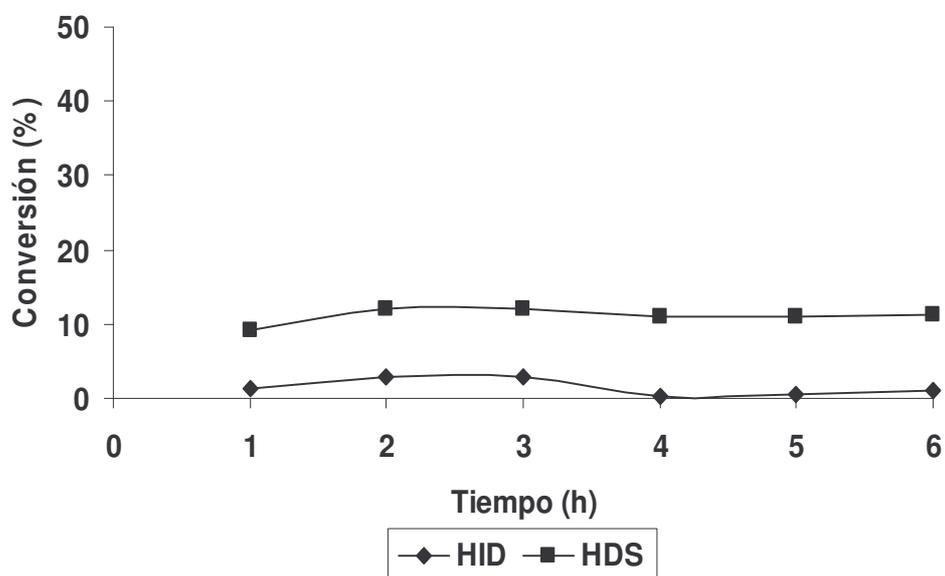
**Figura 7.** Actividad en HID y HDS del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado estacionario sometido a diferentes mezclas de activación a 400°C

### 2.2.2 Efecto de la temperatura de activación

En la Figuras 8 y 9 se presenta el comportamiento catalítico en función del tiempo, para el catalizador Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando fue activado con H<sub>2</sub>S puro y con mezcla H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> a 500 °C, respectivamente. Se puede observar que para ambos casos se presenta actividad hidrodesulfurante, mientras que la actividad hidrogenante no se ve favorecida a estas condiciones de activación. También se puede apreciar que en la hidrodesulfuración se presenta un incremento durante las primeras horas de reacción, alcanzándose el estado estable a partir de la tercera y cuarta hora, respectivamente. Es importante destacar que como en el caso anterior se obtuvo una mayor conversión para HDS cuando el catalizador se activó con H<sub>2</sub>S.

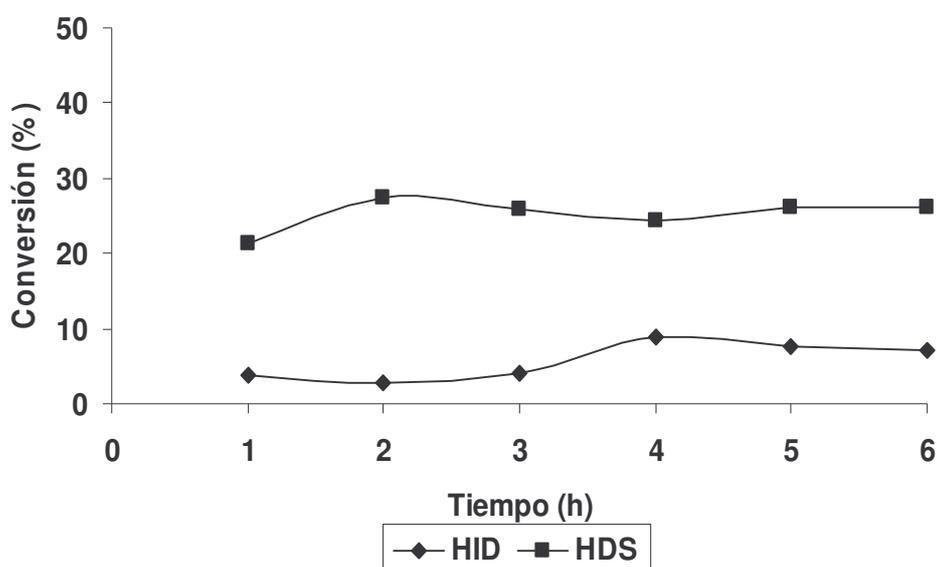


**Figura 8.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con H<sub>2</sub>S puro a 500°C



**Figura 9.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con mezcla H<sub>2</sub>S(15)/H<sub>2</sub> a 500°C

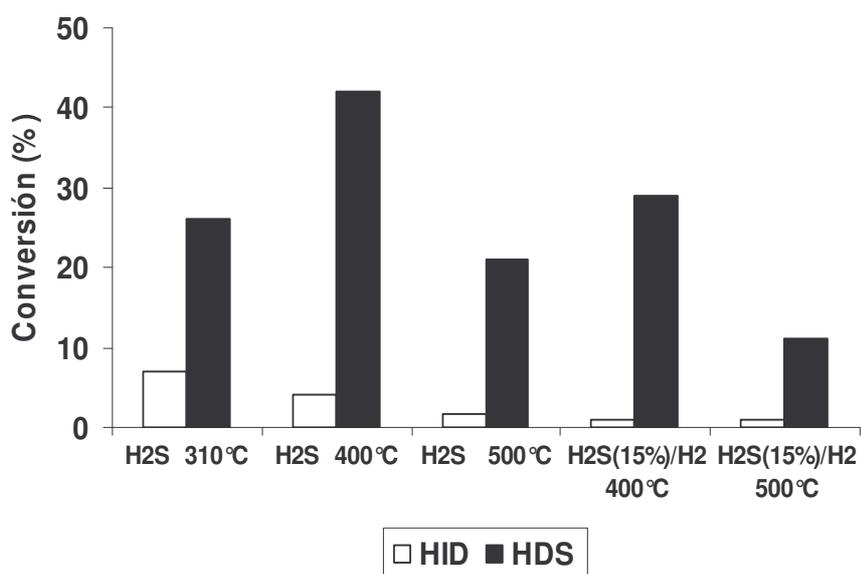
En la Figura 10 se presenta el comportamiento del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del tiempo, activado con H<sub>2</sub>S puro y a la temperatura de reacción (310°C). En esta figura se puede observar que el catalizador es activo para HDS, pero que prácticamente no presenta actividad apreciable para HID, especialmente cuando la reacción se ha estabilizado. La actividad en HDS es relativamente estable a lo largo del tiempo de reacción.



**Figura 10.** Conversión de HDS y HID en función del tiempo de reacción del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado con H<sub>2</sub>S puro a 310°C

La Figura 11 muestra la conversión para HDS y HID en estado estacionario para el catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sometido a activación con H<sub>2</sub>S puro y mezcla estándar a 400°C y 500°C. También cuando se activó con H<sub>2</sub>S puro a 310°C. En esta figura se puede observar que la hidrogenación no presenta cambios importantes al variar la mezcla de activación y la temperatura de activación del catalizador. También se puede apreciar que al activar el catalizador a 400°C se presentan las mejores conversiones del DBT para las mezclas de activación empleadas (H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub>). Se puede

observar que al aumentar la temperatura de activación, se desfavorece la hidrodesulfuración de forma apreciable, independientemente de la mezcla de activación utilizada.



**Figura 11.** Actividad en HDS y HID del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado estacionario sometido a diferentes condiciones de activación (mezcla activante y temperatura)

A continuación en la Tabla 6 y a manera de resumen se presentan los valores de la actividad catalítica para HDS y HID y la selectividad hacia HDS del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado estable a diferentes condiciones de activación.

**Tabla 6.** Actividad catalítica y selectividad en HDS y HID del catalizador Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sometido a diferentes condiciones de activación

<b>Mezcla activante</b>	<b>Temperatura activación (°C)</b>	<b>% C<sub>HID</sub></b>	<b>% C<sub>HDS</sub></b>	<b>S<sub>HDS</sub></b>
N <sub>2</sub>	400	10	25	2.5
H <sub>2</sub>	400	17	31	1.8
H <sub>2</sub> S(15%)/H <sub>2</sub>	400	1	29	29
H <sub>2</sub> S(15%)/H <sub>2</sub>	500	1	11	11
H <sub>2</sub> S(85%)/H <sub>2</sub>	400	3	29	9.7
H <sub>2</sub> S	310	7	26	3.7
H <sub>2</sub> S	400	4	42	10.5
H <sub>2</sub> S	500	2	21	10.5

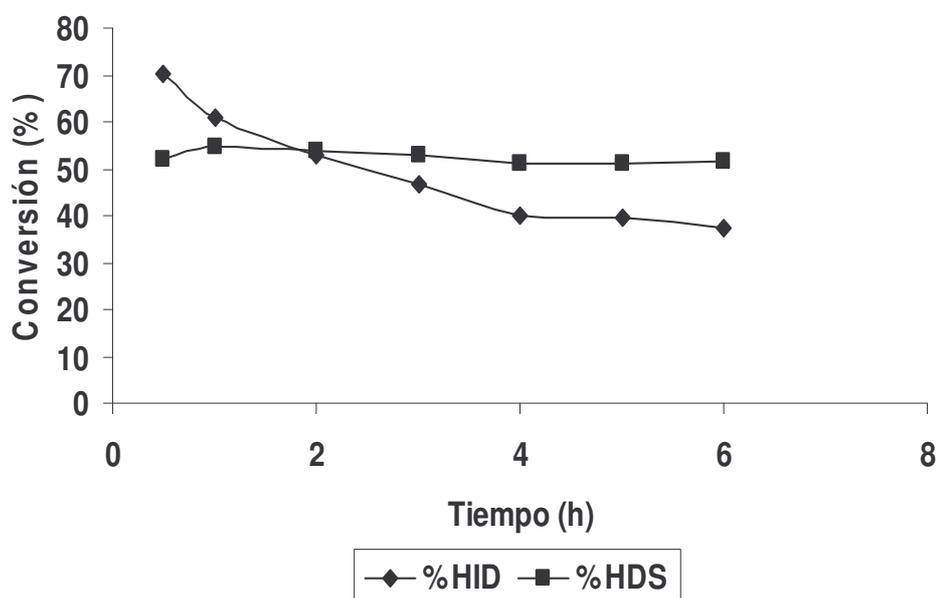
En la tabla 6 se quiere mostrar, además de lo que se ha venido anotando anteriormente, que el catalizador monometálico de Rh no presenta ninguna capacidad hidrogenante, o prácticamente es nula en condiciones de HDS. Solamente presenta una ligera conversión de hidrogenación cuando no hay presencia de azufre en la mezcla de activación.

### 2.2.3 Sistema bimetalico

A continuación se presenta el resultado obtenido al activar y evaluar el catalizador de Mo(8)Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo las mismas condiciones descritas en el capítulo anterior.

En la figura 12 podemos observar que el catalizador bimetalico Mo(8)Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta actividad tanto para HDS como para HID. En esta reacción la actividad

hidrodesulfurante se mantiene estable desde el inicio de la reacción. Se observa una fuerte disminución de actividad en HID al comienzo de la reacción y solo se alcanza el estado estable a la cuarta hora de reacción.



**Figura 12.** Actividad en HDS y HID del catalizador bimetálico Mo(8)Rh(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al ser activado con H<sub>2</sub> puro a 400°C

En la Tabla 7 se presentan los valores de la actividad catalítica e intensidad de sinergia para los catalizadores monometálicos y bimetálico. Aquí se puede observar que este catalizador presenta selectividad hacia la hidrodesulfuración, pero solo presenta sinergia en hidrogenación.

**Tabla 7.** Comportamiento catalítico e intensidad de sinergia en HDS y HID para catalizadores monometálicos y bimetálicos activados con H<sub>2</sub> puro a 400°C.

Catalizador	%C <sub>HID</sub>	%C <sub>HDS</sub>	S <sub>HDS</sub>	%I <sub>HID</sub>	%I <sub>HDS</sub>
Rh(2)	17	31	1,8	-	-
Mo(8)	9	20	2,2	-	-
Mo(8)Rh(2)	39	51	1,3	50	-

### 3. DISCUSIÓN

La discusión será enfocada hacia lo relacionado con la respuesta del catalizador monometálico Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al ser sometido a diversos cambios en las condiciones de activación como son, la reducción, la sulfuración, la sulfuración-reducción, y la no activación. También se analizará el efecto de la temperatura de activación en el catalizador activado con H<sub>2</sub>S puro y con mezcla H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>. Se tendrá en cuenta la información obtenida en la literatura sobre la naturaleza química de las posibles especies de rodio, para tratar de darle una explicación a los resultados del comportamiento catalítico presentados en este trabajo.

#### 3.1 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ACTIVACIÓN

##### ❖ EFECTO DE LA NO ACTIVACIÓN EN EL CATALIZADOR DE Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para el catalizador de Rh(2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los resultados obtenidos muestran que este catalizador es activo tanto para HDS como para HID. La estabilidad observada durante la reacción indica que los óxidos formados son estables en estas condiciones, lo cual muestra, que los compuestos formados no son transformados por el H<sub>2</sub>S producido durante la reacción, dando a entender que a las condiciones de reacción no existe una transformación de los óxidos a las fases sulfuradas, activas para las reacciones de HDS y HID. La sal de rodio puede formar diversos óxidos como son el RhO, RhO<sub>2</sub> y Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35], siendo este último el más estable. Teniendo en cuenta esto, se puede decir, que el óxido formado en mayor proporción en estas condiciones es el Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en comparación con otras especies.

#### ❖ EFECTO DE LA REDUCCIÓN EN EL CATALIZADOR DE Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acuerdo con los resultados obtenidos para el catalizador Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido, se puede decir, que dicho catalizador no presenta una reducción total, ya que según la literatura [36,37], el óxido de rodio Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al ser tratado con H<sub>2</sub> a 400°C no presenta una total reducción al ión metálico, dándose una combinación de óxidos y especies metálicas que intervienen en las propiedades del catalizador. En este caso el sistema catalítico fue estable y presenta actividad tanto para HDS como para HID, observándose un incremento en ambas reacciones con relación a cuando no es activado, pero manteniéndose favorecida la formación de sitios catalíticos para HDS. Esto indica que las fases originadas durante la reducción son precursoras de sitios activos para HDS que se originan en el ambiente de reacción, o podrían constituirse, en sus mismos sitios, activos para la misma reacción.

#### ❖ EFECTO DE LA REDUCCIÓN-SULFURACIÓN EN EL CATALIZADOR Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados presentados al tratar el catalizador Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes relaciones de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, muestra cambios apreciables en el comportamiento catalítico con respecto a la activación cuando no hay presencia de H<sub>2</sub>S, en especial para reacciones de hidrogenación. Este catalizador fue tratado con relaciones de H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S(85%)/H<sub>2</sub>, y en ambas reacciones presentan un comportamiento para HDS y HID similar. Dado que la actividad hidrosulfurante no presenta cambios durante la reacción, se puede decir, que los sitios activos para HDS fueron formados durante la etapa de activación y fueron estables a las condiciones de reacción. La actividad para HID no presenta cambios importantes, que puedan considerarse significativos fuera del margen de error del sistema, que es aproximadamente del 5%. Lo que es importante señalar aquí es la relación que se observa entre la presencia de H<sub>2</sub>S y la actividad catalítica para HDS, si se comparan con los resultados anteriores de la no activación y la reducción con H<sub>2</sub>. Este resultado conduce a pensar que el Rh es capaz de generar

sitios activos para la HDS en ambientes ricos en azufre, lo que conduce a especular, que los sitios de HDS de las fases que contienen Rh, son sulfuros de este metal y que los sitios de hidrogenación comprenden fundamentalmente a estados metálicos u óxidos de Rh. Los resultados presentados aquí en este trabajo conducen a sostener la idea que durante la activación, cuando hay presencia de H<sub>2</sub>S, y en el transcurso de la reacción en todos los casos, se generan sulfuros de Rh que pueden generar sitios activos para la HDS, que son estables a las condiciones de P<sub>H<sub>2</sub></sub> y P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> en el medio reaccionante.

La presencia de H<sub>2</sub>S en el ambiente, permite la formación de diferentes tipos de sulfuros de rodio sobre la superficie del catalizador, estos sulfuros pueden en algún caso presentar una estequiometría definida, también pueden presentar estructuras complejas con defectos reticulares y formar sulfuros no estequiométricos [35], que son los que le dan las características adecuadas para ser activos en HDS.

#### ❖ EFECTO DE LA SULFURACIÓN EN EL CATALIZADOR Rh(2)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El caso en el cual el catalizador fue activado con H<sub>2</sub>S puro, presenta un comportamiento similar a aquel que es activado con la mezcla H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, es decir, no presenta actividad en HID, pero sí una alta actividad en HDS. Este comportamiento puede ser interpretado considerando que la concentración de H<sub>2</sub>S en la mezcla activante es determinante en la formación de las fases activas adecuadas para la HDS, favoreciéndose esta conversión cuando el catalizador se encuentra en presencia total de H<sub>2</sub>S. Este resultado confirma lo que se ha venido sosteniendo anteriormente sobre la naturaleza de las fases activas y por consiguiente de los sitios activos sobre el Rh. Con base en lo descrito, se puede pensar que la fase activa presente en el catalizador al ser activado en presencia de H<sub>2</sub>S es la misma que cuando se activó con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> pero en diferentes proporciones.

La interacción del rodio con el azufre forma dos especies conocidas de sulfuros: el  $\text{RhS}_2$  y el  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ . Chianelli R. R et al [10,11] observó que para el rodio la fase sulfurada al ser sometido a una activación con  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  es el  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ . Con base en esto, se cree que la fase activa predominante en este catalizador es el  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ , la cual según los resultados es estable y presenta mayor formación de sitios activos para HDS.

### **3.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN**

El catalizador  $\text{Rh}(2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al ser activado a  $400^\circ\text{C}$  presenta una actividad en HDS estable en todas las mezclas utilizadas, esto se puede atribuir a que la formación de las fases activas para HDS se generan durante la etapa de activación. Cuando el catalizador se activa a otras temperaturas (para este caso  $310^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ ) donde se observó que la actividad en HDS fue aumentando a medida que transcurría la reacción, indica que a esa temperatura los compuestos de rodio que se formaron no eran los adecuados para la HDS y que a medida que cambian las condiciones de reacción, en lo referente a temperatura y concentración de  $\text{H}_2\text{S}$ , se permite la generación de los sulfuros de rodio adecuados como catalizadores de HDS.

## CONCLUSIONES

La presencia de  $H_2S$  en la mezcla de activación es determinante en el comportamiento del rodio como catalizador para reacciones de HDT.

La presencia de azufre en la mezcla activante en cualquier proporción, afecta la formación de sitios activos para HDS y HID. Favorece la de HDS e inhibe la de HID.

La temperatura de activación presenta una cierta influencia para el sistema monometálico de  $Rh(2)/\gamma-Al_2O_3$ , presentándose una mejor actividad cuando éste es activado a  $400^\circ C$ .

## RECOMENDACIONES

Para una mayor comprensión del comportamiento del catalizador Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es necesario realizar una caracterización adecuada, con el fin de determinar las especies presentes.

Una vez realizado el estudio del catalizador de Rh monometálico, se podría estudiar su comportamiento en sistemas bimetálicos con Mo o W y trimetálicos con Mo-Co o Ni-Mo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VAN VEEN J.A.R., SIES S. T., Fuel Oil Processing Technology, Vol. 61, 1999. 1 p.
2. SUTIKNO, T. Optimal HDS for lower-sulfur gasoline depends on several factors, Oil and Gas journal, V 97, n 22, 1999. 55 p.
3. AGA VAN ZEEBROECK R., La gasolina y el gasoleo diesel a partir de 2005. Propuesta de la directiva de la Unión Europea [1], Ingeniería Química, julio/agosto, 2001. 215 p.
4. AGA VAN ZEEBROECK R., La gasolina y el gasoleo diesel a partir de 2005. ¿Como impacta en el refino una reducción de azufre de 50ppm a 10ppm?, Ingeniería Química, Mayo, 2001. 207 p.
5. MEDINA C., VERGEL C., Catalizadores de hidrotratamiento (HDT): Relación entre sus características físico-químicas y la actividad y envejecimiento, Procesos y Productos, 1995. 29 p.
6. ROSAL R., DIEZ F.V., SASTRE H., Catalizadores de HDT (I) Estructura y Propiedades (1). Revista Ingeniería Química, Mayo 1993. 151 p.
7. ROSAL R., DIEZ F.V., SASTRE H., Catalizadores de HDT (I) Estructura y Propiedades (2). Revista Ingeniería Química, Junio 1993. 175 p.
8. ROSAL R., DIEZ F.V., SASTRE H., Catalizadores de HDT (II) Inhibición y Desactivación (1). Revista Ingeniería Química, Julio 1993. 99 p.

9. CHIANELLI R., BERHAULT G., RAYBAUD P., KASZTELAN S., HAFNER J., TOULOAT H., Periodic Trends in Hydrodesulfurization: In support of the Sabatier Principle, *Applied of Catalysis a: general*, 227, 2002. 83 p.
10. PECORARO T. and CHIANELLI R., Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides, *Journal Catal.*, 67, 1981. 430 p.
11. CHIANELLI R., PECORARO T., HAIBERT T., PAN W., STIEFEL E., Transition Metal Sulfide Catalysis: Relation of the Synergic Systems to the Periodic Trends in Hydrodesulfurization, *Journal Catal.*, 86, 1984. 226 p.
12. LEDOUX M.J., MICHAUX O., AGOSTINNI G., PANISSOD P., CoMo Sulfide Catalysts studies by metal solid NMR. The question of the existence of the chemical synergy, *J. Catal.*, 96, 1985. 189 p.
13. LEDOUX M.J., MICHAUX O., AGOSTINNI G., PANISSOD P., *J. Catal.*, 98, 1986. 275 p.
14. DELMON B., en: J. Blanco Álvarez et al. (editores), *Actas XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), Vol. 1, Madrid (España), 1992. I-1 p.
15. PRADA R., FIERRO J.L.G., GRANGE P., DELMON B., *Preparation of Catalysis IV: Influence of the activation procedure on the nature and concentration of the active phase in HDS catálisis*, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1987. 605 p.
16. BERNARD J., OUDAR J., BARBOUTH N., MARGOT E., BERTHER Y., *Surf. Sci.*, 88, 1971. L-35 p.

17. RAYBAUND P., KRESSE G., HAFNER J., TOULHOAR H., *Journal Phys. Condens. Matter*, 9, 1997. 629 p.
18. DELMON B., Centros activos en catalizadores de hidrotratamiento, *Actas XIV Simp. Iberoam. de Catal.*, Concepción-Chile, 1, 1994. I-1 p.
19. DELMON B., Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de Hidrotratamiento, XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, Vol. 1, 1992. I-1 p.
20. HARRIS S., CHIANELLI R., *Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides*, *Journal of Catalysis*, 98, 1986. 17 p.
21. LACROIX M., MARRAKCHI H., CALAIS C., BREYSSE M., FORQUY C., *Heterogeneous catalysis and fine chemical II*, Elsevier Science publisher B.V, Amsterdam, 1991. 277 p.
22. NORSKOV J.K., CLAUSEN B.S., TOPSOE H., Understanding the trends in the Hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. *Catalysis Letter* , 13, 1992. 1 p.
23. Periodics Trends in the Hydrodenitrogenation activity of carbon-supported transition metal sulfide Catalysts, *Journal of Catalysis*, 109, 1988. 217 p.
24. DE LOS REYES J., VRINAT M., GEANTET C. and BREYSSE M., Ruthenium Sulphide Catalysts support on Alumina, *Catal. Today* 10, 1991. 645 p.

25. GEANTET C., DE LOS REYES J., VRINAT M., and BREYSSE M., Ruthenium Molybdenum Sulphide Catalysts : Physicochemical Characterization and Catalytic properties in HDS, HID and HDN reactions. *Catalysis Today*, 10, 1991. 665 p.
26. MERIÑO L., Estudio de la Activación de nuevos Catalizadores para Hidrodesulfurización e Hidrogenación, Trabajo de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 1999.
27. PINZON M., Influencia del platino, paladio y rutenio en el comportamiento de catalizadores bimetálicos (MN-Mo) en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación, Trabajo de maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, 2000.
28. VERGARA M., Influencia de la Relación Platino-Molibdeno en Catalizadores de Hidrotratamiento sobre su Comportamiento en Reacciones de Hidrodesulfurización e Hidrogenación, Trabajo de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2001.
29. ESTUPIÑAN A., Influencia del Procedimiento de Activación en Catalizadores Monometálicos y Bimetálicos de Pt-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Reacciones de Hidrotratamiento, Trabajo de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2002.
30. RINCON C.M., VERGARA D., Utilización de Paladio como Fase Activa en Catalizadores Para Hidrotratamiento, Trabajo de Grado en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2004.
31. PEDRAZA Y., RIOS S., Influencia de la secuencia de Impregnación del Metal Noble en Catalizadores Trimetálicos (CoMoMN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre su comportamiento en Reacciones de Hidrodesulfuración e Hidrogenación, Trabajo de Grado en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2000.

32. BALLESTEROS L. M., Influencia de la Incorporación de Boro y de la Relación entre los Componentes Activos de Catalizadores Pt-Mo, Rh-Mo y Co-Mo Sobre su Comportamiento en Reacciones de Hidrotratamiento, Trabajo de Grado en Ingeniería Química, U. I. S., Bucaramanga, Colombia, 2002.
33. GIRALDO S. A., Effects de synergie dans les Catalyseurs biphasiques D'Hydrodesulfuration, Tesis Doctoral, Universite Catolique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique, 1993.
34. GIRALDO S., CENTENO A., Desarrollo de Nuevos Catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de fracciones pesadas de Crudos Colombianos. Primera Etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HID), Informe Final Proyecto Conciencias, Julio 2001.
35. VALENZUELA C. Introducción a la Química Inorgánica, Mc Graw Hill, 1999. 357 p.
36. KUNG H.H., Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis, Elsevier, 1989.
37. WANG T., SCHMIDT L.D., Surface Enrichment of Pt-Rh Alloy Particles by Oxidation-Reduction Cycling, Journal of Catalysis, 71, 1981. 411 p.
38. KARAPET'YANTS M. Kh. Thermodynamic constants of inorganic and organic compound. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Inc. London, 1970. 221 p.

## BIBLIOGRAFÍA

AGA VAN ZEEBROECK R., La gasolina y el gasoleo diesel a partir de 2005. Propuesta de la directiva de la Unión Europea [1], Ingeniería Química, julio/agosto, 2001. 215 p.

-----, La gasolina y el gasoleo diesel a partir de 2005. ¿Como impacta en el refino una reducción de azufre de 50ppm a 10ppm?, Ingeniería Química, Mayo, 2001. 207 p.

BALLESTEROS L. M., Influencia de la Incorporación de Boro y de la Relación entre los Componentes Activos de Catalizadores Pt-Mo, Rh-Mo y Co-Mo Sobre su Comportamiento en Reacciones de Hidrotratamiento, Trabajo de Grado en Ingeniería Química, U. I. S., Bucaramanga, Colombia, 2002.

BERNARD J., OUDAR J., BARBOUTH N., MARGOT E., BERTHER Y., Surf. Sci, 88, 1971. L-35 p.

CHIANELLI R., BERHAULT G., RAYBAUD P., KASZTELAN S., HAFNER J., TOULOAT H., Periodic Trends in Hidrodesulfurization: In support of the Sabatier Principle, Applied of Catalysis a: general, 227, 2002. 83 p.

CHIANELLI R., PECORARO T., HAIBERT T., PAN W.,STIEFEL E., Transition Metal Sulfide Catalysis: Relation of the Synergic Systems to the Periodic Trends in Hydrodesulfurization, Journal Catal.,86, 1984. 226 p.

DE LOS REYES J., VRINAT M., GEANTET C. and BREYSSE M., Ruthenium Sulphede Catalysts support on Alumina, Catal. Today 10, 1991. 645 p.

DELMON B., en: J. Blanco Álvarez et al. (editores), Actas XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), Vol. 1, Madrid (España), 1992. I-1 p.

-----, Centros activos en catalizadores de hidrotratamiento, Actas XIV Simp. Iberoam. de Catal., Concepción-Chile, 1, 1994. I-1 p.

-----, Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de Hidrotratamiento, XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, Vol. 1, 1992. I-1 p.

ESTUPIÑAN A., Influencia del Procedimiento de Activación en Catalizadores Monometálicos y Bimetálicos de Pt-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Reacciones de Hidrotratamiento, Trabajo de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2002.

GEANTET C., DE LOS REYES J., VRINAT M., and BREYSSE M., Ruthenium Molybdenum Sulphide Catalysts: Physicochemical Characterization and Catalytic properties in HDS, HID and HDN reactions. Catalysis Today, 10, 1991. 665 p.

GIRALDO S. A., Effects de synergie dans les Catalyseurs biphasiques D'Hydrodesulfuration, Tesis Doctoral, Universite Catolique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique, 1993.

GIRALDO S., CENTENO A., Desarrollo de Nuevos Catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de fracciones pesadas de Crudos Colombianos. Primera Etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HID), Informe Final Proyecto Conciencias, Julio 2001.

HARRIS S., CHIANELLI R., Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides, *Journal of Catalysis*, 98, 1986. 17 p.

KARAPET'YANTS M. Kh. Thermodynamic constants of inorganic and organic compound. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Inc. London, 1970. 221 p.

KUNG H.H., *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier, 1989.

LACROIX M., MARRAKCHI H., CALAIS C., BREYSSE M., FORQUY C., *Heterogeneous catalysis and fine chemical II*, Elsevier Science publisher B.V, Amsterdam, 1991. 277 p.

LEDOUX M.J., MICHAUX O., AGOSTINNI G., PANISSOD P., CoMo Sulfide Catalysts studies by metal solid NMR. The question of the existence of the chemical synergy, *J. Catal.*, 96, 1985. 189 p.

-----, *J. Catal.*, 98, 1986. 275 p.

MEDINA C., VERGEL C., *Catalizadores de hidrotratamiento (HDT): Relación entre sus características físico-químicas y la actividad y envejecimiento*, *Procesos y Productos*, 1995. 29 p.

MERIÑO L., *Estudio de la Activación de nuevos Catalizadores para Hidrodesulfurización e Hidrogenación*, Trabajo de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 1999.

NORSKOV J.K., CLAUSEN B.S., TOPSOE H., Understanding the trends in the Hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. *Catalysis Letter* , 13, 1992. 1 p.

PECORARO T. and CHIANELLI R., Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides, *Journal Catal.*, 67, 1981. 430 p.

PEDRAZA Y., RIOS S., Influencia de la secuencia de impregnación del metal noble en catalizadores trimetálicos (CoMoMN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre su comportamiento en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación, Trabajo de Grado en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2000.

Periodics Trends in the Hydrodenitrogenation activity of carbon-supported transition metal sulfide Catalysts, *Journal of Catalysis*, 109, 1988. 217 p.

PINZON M., Influencia del platino, paladio y rutenio en el comportamiento de catalizadores bimetálicos (MN-Mo) en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación, Trabajo de maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, 2000.

PRADA R., FIERRO J.L.G., GRANGE P., DELMON B., Preparation of Catalysis IV: Influence of the activation procedure on the nature and concentration of the active phase in HDS catalysis, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1987. 605 p.

RAYBAUND P., KRESSE G., HAFNER J., TOULHOAR H., *Journal Phys. Condens. Matter*, 9, 1997. 629 p.

RINCON C.M., VERGARA D., Utilización de paladio como fase activa en catalizadores para hidrotratamiento, Trabajo de grado en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2004.

ROSAL R., DIEZ F.V., SASTRE H., Catalizadores de HDT (I) Estructura y Propiedades (1). *Revista Ingeniería Química*, Mayo 1993. 151 p.

-----, Catalizadores de HDT (I) Estructura y Propiedades (2). Revista Ingeniería Química, Junio 1993. 175 p.

-----, Catalizadores de HDT (II) Inhibición y Desactivación (1). Revista Ingeniería Química, Julio 1993. 99 p.

SUTIKNO, T. Optimal HDS for lower-sulfur gasoline depends on several factors, Oil and Gas journal, V 97, n 22, 1999. 55 p.

VAN VEEN J.A.R., SIES S. T., Fuel Oil Processing Technology, Vol. 61, 1999. 1p.

VALENZUELA C., Introducción a la Química Inorgánica, Mc Graw Hill, 1999. 357 p.

VERGARA M., Influencia de la relación platino-molibdeno en catalizadores de hidrotratamiento sobre su comportamiento en reacciones de hidrodeshidrosulfurización e hidrogenación, Trabajo de maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2001.

WANG T., SCHMIDT L.D., Surface Enrichment of Pt-Rh Alloy Particles by Oxidation-Reduction Cycling, Journal of Catalysis, 71, 1981. 411 p.

## ANEXO 1

### CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Rh(2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A continuación se presentan los cálculos necesarios para preparar 6 g de catalizador.

La cantidad de sal de rodio (RhCl<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O) utilizada para un contenido de 2% de Rh en el catalizador, se calculó de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} 6 \text{ g catalizador} &\rightarrow 98\% \text{ (w) Al}_2\text{O}_3 = 5.88 \text{ g} \\ &2\% \text{ (w) Rh} = 0.12 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol RhCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O} &\rightarrow 102.9 \text{ g Rh} \\ x &\rightarrow 0.12 \text{ g Rh} \end{aligned}$$

$$x = 1.166 \cdot 10^{-3} \text{ mol RhCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O} * \frac{245.388 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.2862 \text{ g RhCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

El volumen del solvente se calculó según el volumen de poro de la alúmina:

$$V_{\text{agua}} = 6 * 0.54 \text{ cm}^3/\text{g} * 5.88 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 19 \text{ cm}^3$$

**Tabla 8.** Cálculos para la preparación del catalizador de Rh(2)/ $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

CATALIZADOR (g)	ALUMINA CALCINADA (g)	SOLVENTE (ml)	Rh (%w)	SAL (g)
6	5.88	19	2	0.2862

## ANEXO 2

### ABSORCIÓN ATÓMICA DEL CATALIZADOR MONOMETÁLICO Rh(2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Esta técnica se empleó para determinar el contenido real de rodio en el catalizador. Para tal fin se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica *Perkin Elmer 2380*. El procedimiento realizado para la preparación de las muestras fue el siguiente:

#### PROCEDIMIENTO

- Se preparó una solución patrón de 1000 ppm del metal (Rh), con la sal del metal correspondiente (RhCl<sub>3</sub>\*2H<sub>2</sub>O), la cual es la misma sal utilizada en la preparación de los catalizadores.
- Se pesó un exceso de esta sal, y se secó a 100°C durante 4 horas en una estufa, pasado este tiempo, se pesó el valor correspondiente de sal seca y se disolvió en 10 ml de agua regia (relación 3:1 de HCl:HNO<sub>3</sub>), esta solución se calentó y agitó hasta disolución total (en caso tal que el volumen de agua regia suministrada no sea suficiente, se debe ir agregando nuevamente en pequeñas cantidades), luego la solución se dejó en caliente hasta obtener aproximadamente 5 ml de agua regia, posteriormente, esta solución fue filtrada y aforada a 100 ml.
- Se verificó el manual del equipo de absorción atómica, y se comprobó la concentración máxima permitida para la medición del metal evaluado (en este caso, para el rodio el valor es de 15 ppm). Una vez identificado este dato, se prepararon tres soluciones, para hacer la correspondiente curva de calibración del equipo (5 ppm, 10 ppm, 15 ppm).
- Para preparar la solución del catalizador, se pesó 0.1 gramos de éste, se disolvió y aforó según lo descrito anteriormente. En esta etapa fue necesario conocer el valor

nominal de rodio contenida en el catalizador, para asegurar que no se excediera de la concentración máxima permitida por el equipo (en caso tal, es necesario diluir la solución hasta un valor aceptado).

➤ Para realizar la lectura de la absorción atómica se necesitó la lámpara de rodio y como blanco en el equipo se utilizó agua destilada con 4 ml de agua regia.

Los resultados obtenidos se encuentran registrados en la tabla 2.

**Tabla 9.** Mediciones de absorción atómica

SOLUCIÓN	ABS 1	ABS 2	ABS3	ABS PROM
Blanco (0ppm)	0	0	0	0
5ppm	0,095	0,095	0,095	0,095
10ppm	0,184	0,184	0,185	0,184
15ppm	0,271	0,272	0,272	0,272
Catalizador	0,193	0,193	0,192	0,193

De la figura 13, tenemos la curva característica para la absorción atómica del catalizador, reemplazando en ella el valor de la absorbancia tenemos la concentración real de rodio en el catalizador.

$$C(\text{ppm}) = 55.269 \cdot (0.193) - 0.1132 = 10.55 \text{ ppm}$$

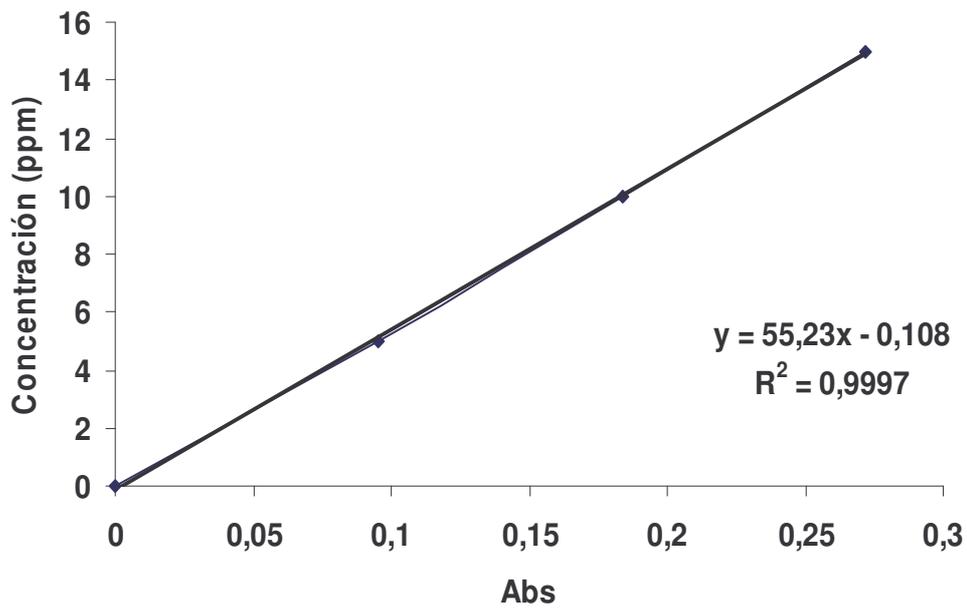
$$10.55 \text{ mg/L} \cdot 1 \text{ L/1000ml} \cdot 200\text{ml} \cdot 1\text{g/1000mg} = \mathbf{0.00211 \text{ g Rh}}$$

En 6 g cat → 0.12 g Rh

0.1 g cat → X = 0.002 g Rh → 2%

0.00211 g Rh → X = **2.11%**

La concentración real de rodio en el catalizador es de 2.11%.



**Figura 13.** Absorción Atómica del catalizador Rh(2%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**ANEXO 3**  
**TERMODINÁMICA DE REDUCCIÓN Y SULFURACIÓN**

• **REDUCCIÓN**



$$\Delta G^\circ \text{ Rh}_2\text{O}_3 = -48.4 \text{ kcal/mol} = -202.64 \text{ kJ/mol} \quad [38]$$

$$\Delta G^\circ \text{ RhO} = -16.1 \text{ kcal/mol} = -67.4 \text{ kJ/mol} \quad [38]$$

$$\Delta G^\circ \text{ H}_2\text{O} = -54.6351 \text{ kcal/mol} = -228.7462 \text{ kJ/mol} \quad [38]$$

$$\Delta G^\circ = -228.7462 + 2(-67.4) - (-202.64) = -160.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$$



$$\Delta G^\circ = 3(-228.7462) - (-202.64) = -483.6 \text{ kJ/mol}$$

• **SULFURACIÓN**

