

Hidroisomerización de n-decano mediante catalizadores bifuncionales Ni/HZSM-5

POR A. DE LUCAS*; M.D. ROMERO**; D. P. SERRANO**;
J.A. CALLES** Y A. RODRIGUEZ**

Presentado en la Sesión Científica
celebrada el 13 de Mayo de 1992

Abstract

The n-decane hydroisomerization has been carried out over a series of Ni/HZSM-5 catalysts, the effects of the method used for the metal incorporation, precursor compound and Ni content being studied. It has been found that activity and selectivity are very influenced by the mode of Ni incorporation: ion exchange or impregnation and, in this last case, Ni precursor. Moreover, the overall conversion goes through a maximum as the metal content increases when Ni is incorporated by ion exchange but remains almost constant if it is added by impregnation.

La hidroisomerización de hidrocarburos lineales de cadena larga con catalizadores bifuncionales es un proceso muy utilizado en la industria del refino del petróleo dada su versatilidad de aplicaciones: desparafinado catalítico, obtención de combustibles (gasolina, diesel, keroseno), mejora del índice de octano de gasolinas (1,2), etc..., versatilidad que se consigue modificando el catalizador, las condiciones de operación y la materia prima utilizada.

Los catalizadores de hidroisomerización están constituidos por una fase metálica dispersa sobre un soporte de carácter ácido, que proporciona la función ácida responsable de la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de isomerización y craqueo de los mismos. La fase metálica origina por deshidrogenación del hidrocarburo inicial las olefinas precursoras de los iones carbenio e hidrogena los restos insaturados formados.

Tradicionalmente, los portadores de la función ácida han sido óxidos amorfos, tipo alúminas y sílice-alúminas (3), que presentan átomos de Al electrodeficientes y que pueden actuar como ácidos de Lewis. Sin embargo, desde que aparecieron las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos hidratados de origen natural o sintético, y se fueron descubriendo sus propiedades cata-

* Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha.

** Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.

líticas, ha ido ganando aceptación su uso como componente ácido en estos catalizadores (4), en especial la zolita ZSM-5 por su elevada selectividad de forma debido al pequeño tamaño de poro de la misma (5). Por otro lado, los elementos químicos que sirven de base para elaborar especies activas de hidrogenación pertenecen al grupo de metales de transición con orbitales "d" o "f" incompletos, principalmente los metales del grupo VIII (Pt, Pd, Ni, ...), en estado metálico (6).

Por ello, y partiendo de la experiencia de anteriores trabajos de nuestro Departamento sobre síntesis y aplicaciones catalíticas de la zolita ZSM-5 (7,8), actualmente se está investigando la hidroisomerización de n-decano utilizando un catalizador constituido por zolita ZSM-5 y níquel. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al modificar tanto el precursor del níquel como la técnica de introducción del mismo así como su contenido en el catalizador.

Los datos experimentales se han obtenido en un reactor tipo tanque agitado discontinuo que dispone de una cesta para la ubicación del catalizador, operando a una presión de 50 kg/cm², una temperatura de 290°C, relación mísica catalizador/n-decano de 0.22 y un tiempo de reacción de 3 horas.

Los diferentes catalizadores se han preparado por modificación de un catalizador base constituido por una matriz de zolita ZSM-5 de relación atómica Si/Al=29, aglomerado con montmorillonita sódica (35:65) seleccionándose por tamizado un tamaño medio de partícula de 0.75 mm. La zolita, sintetizada en su forma sódica (7), posee una cristalinidad del 100%, determinada por Rayos X y un tamaño medio de partícula de 8 μ m, medido por granulometría de Rayo Laser. La forma ácida se ha obtenido por intercambio iónico de aquella con ácido clorhídrico. La reducción del níquel a su estado metálico se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 400°C, 10 kg/cm² de presión y un caudal de hidrógeno de 25 Nml/min·g durante un tiempo de 2 horas, previa calcinación del catalizador a 400°C durante 4 horas en atmósfera de aire.

En la Tabla 1 se resumen las condiciones de preparación de los catalizadores estudiados. Las técnicas de introducción ensayadas y los precursores del níquel utilizados han sido:

- a) Intercambio iónico (Ii) con disoluciones de complejos catiónicos de níquel (con agua y etilendiamina) a temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio.
- b) Impregnación (Im) con una disolución del precursor del níquel (nitrato de níquel hexahidratado y acetilacetato de níquel) y posterior evaporación del disolvente a vacío (agua y tetracloruro de carbono, respectivamente).

El contenido en níquel del catalizador (N) se determinó por absorción atómica y se modificó adecuadamente utilizando diferentes concentraciones de las disoluciones iniciales.

TABLA 1

Condiciones de preparación y resultados obtenidos con los catalizadores utilizados.

Catalizador	Técnica	Precursor	Modificación		Reacción		
			N (%)	X (%)	S ₆ (%)	S ₁₀ (%)	
Base	—	—	—	22.8	45.7	7.0	
IiaZSM-5/104	Ii	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	1.04	53.7	50.6	6.3	
IibZSM-5/101	Ii	Ni(en) ₃ ²⁺	1.01	26.7	47.0	6.0	
ImaZSM-5/092	Im	(NO ₃) ₂ Ni	0.92	5.0	53.3	18.0	
ImbZSM-5/094	Im	AcNi	0.94	8.0	41.2	8.8	
IiImaZSM-5/180	Ii+Im	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	0.90	6.4	51.6	23.4	
		+	+				
		(NO ₃) ₂ Ni	0.90				
ImaZSM-5/26	Im	(NO ₃) ₂ Ni	2.60	3.9	81.1	64.1	
IiaZSM-5/025	Ii	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	0.25	26.8	46.1	6.7	
IiaZSM-5/075	Ii	“ “	0.75	25.7	47.0	6.2	
IiaZSM-5/090	Ii	“ “	0.90	50.4	51.4	7.1	
IiaZSM-5/110	Ii	“ “	1.10	57.7	50.3	7.8	
IiaZSM-5/150	Ii	“ “	1.50	45.5	48.1	6.8	
IiaZSM-5/248	Ii	“ “	2.48	42.1	42.2	10.2	

a) N : contenido en níquel (% en peso).

b) Ni(H₂O)₆²⁺ : complejo de níquel con agua.

c) Ni(en)₃²⁺ : complejo de níquel con etilendiamina.

d) (NO₃)₂Ni : nitrato de níquel hexahidratado.

e) AcNi : acetilacetonato de níquel.

Para conocer el comportamiento de los catalizadores en la hidroisomerización se han utilizado los siguientes parámetros: conversión de n-decano (X), selectividad hacia isómeros del n-decano (S₁₀) y selectividad hacia isómeros de más de seis átomos de carbono (S₆).

En la Figura 1 se han representado los resultados obtenidos al modificar tanto la técnica de incorporación como el precursor de níquel. En primer lugar, se puede observar que, independientemente del precursor utilizado, las conversiones obtenidas con los catalizadores preparados por intercambio iónico son más elevadas que las alcanzadas por impregnación. Por otro lado, los catalizadores preparados por intercambio conducen a selectividades similares en ambos casos, mientras que en los de impregnación las selectividades dependen del precursor utilizado, siendo más elevadas con el preparado

a partir de nitrato de níquel. Asimismo, el catalizador preparado por combinación de ambas técnicas, utilizando el complejo acuoso en intercambio y nitrato de níquel en impregnación, presenta un comportamiento similar al observado en impregnación con el mismo precursor.

Como era de esperar, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la gran importancia que tiene el método de incorporación y precursor de la función hidrogenante, ya que determina en gran medida la dispersión del metal en el catalizador. La técnica de intercambio iónico conduce a una dispersión de metal muy elevada, prácticamente átomos individuales, mientras que la de impregnación conduce a aglomerados moleculares con la consiguiente disminución de la misma (9). Esta circunstancia explicaría la menor conversión obtenida con los catalizadores preparados por impregnación, pues estos aglomerados dificultan la difusión de los reaccionantes en el interior de la zeolita. Asimismo, dicho aglomerados moleculares facilitan la migración superficial de las especies de hidrógeno disociadas sobre el metal, favoreciéndose las reacciones de isomerización frente a las de craqueo, obteniéndose selectividades hacia los isómeros elevadas (6). Los resultados obtenidos con el catalizador preparado mediante la combinación de ambas técnicas presenta el comportamiento propio de los catalizadores de impregnación, debido a la presencia de los mencionados aglomerados moleculares de níquel.

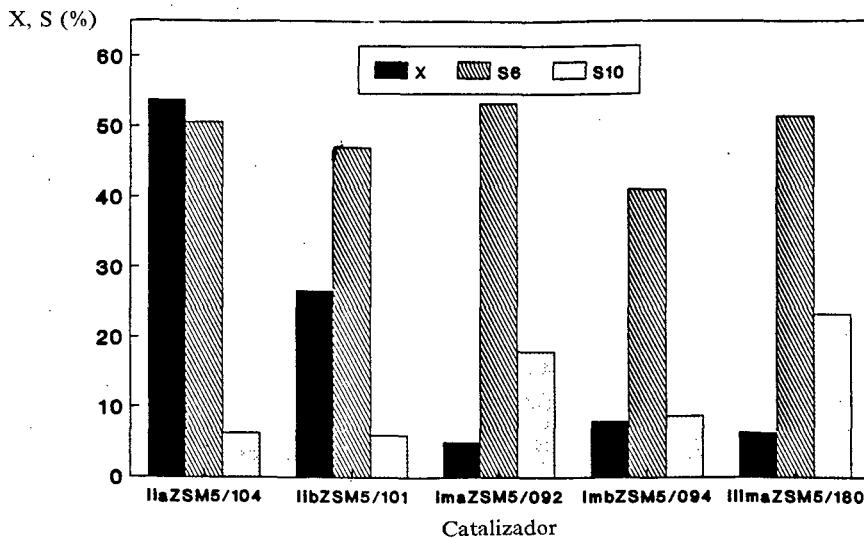


Figura 1. Influencia de la técnica de introducción y precursor del níquel ($N \approx 1\%$).

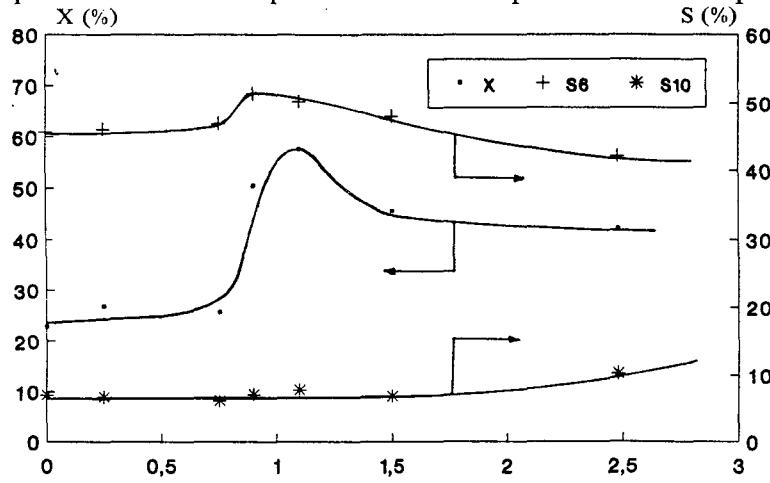
Condiciones de calcinación: 400°C ; 4 horas.

Condiciones de reducción: 25 Nml $\text{H}_2/\text{min}\cdot\text{g}$; 400°C ; $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$; 2 horas.

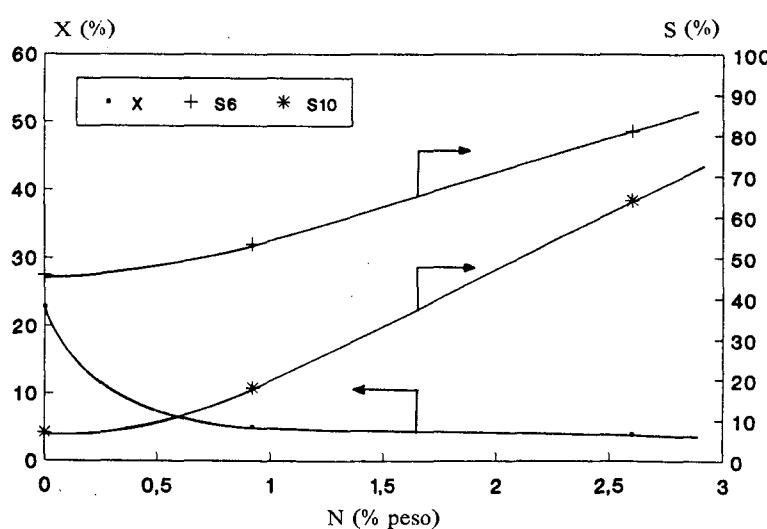
En la Figura 2, se han representado los resultados obtenidos al variar el contenido de níquel en los catalizadores preparados por intercambio iónico con el complejo acuoso (Figura 2.a) e impregnación con nitrato de níquel (Figura 2.b). En el primer caso, se observa que se obtiene un valor máximo de la conversión total para un contenido en níquel próximo al 1%. La selectividad hacia isómeros de más de seis átomos de carbono presenta un pequeño máximo alrededor de este valor, mientras que la correspondiente

hacia isómeros del n-decano aumenta ligeramente, en el intervalo experimental investigado. En los catalizadores preparados por impregnación, la conversión disminuye ligeramente con el contenido en níquel, mientras que las selectividades aumentan apreciablemente con el mismo.

En los catalizadores de hidroisomerización e hidrocraqueo, la relación entre los centros ácidos y los centros metálicos influye decisivamente en el comportamiento de los mismos, definiéndose el catalizador bifuncional ideal, como aquel en el cual la etapa controlante del proceso sea la etapa de reac-



a) Intercambio iónico



b) Impregnación

Figura 2. Influencia del contenido en níquel:
 a) Intercambio iónico
 b) Impregnación

ción en los centros ácidos de las olefinas generadas en la función metálica (10). Según aumenta el contenido en níquel del catalizador, disminuye dicha relación, la velocidad con la que se generan las olefinas a partir del n-decano es mayor, y por tanto la utilización de los centros ácidos del catalizador y en consecuencia la conversión, aumentan. Cuando el número de centros metálicos supera un cierto límite, los productos formados tienen mayor probabilidad de adsorberse en éstos hidrogenándose al alcano correspondiente, disminuyendo la conversión total y la posibilidad de reacción de los isómeros primarios formados, aumentando por ello la selectividad hacia isómeros del n-decano. Este comportamiento es el observado al modificar el contenido en níquel de los catalizadores preparados por intercambio iónico, alcanzándose el máximo de conversión y selectividad hacia isómeros del n-decano próximo al 1% de níquel. Por otro lado, como se ha comentado anteriormente mediante la técnica de impregnación se obtienen aglomerados moleculares de níquel que conducen a bajas conversiones y altas selectividades, por lo que un aumento del contenido total de metal conllevará una mayor limitación a la difusión de los reaccionantes y en consecuencia menor conversión, y una mayor concentración de hidrógeno disociado en la superficie del catalizador (*spillover*) responsable de las mayores selectividades observadas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los catalizadores estudiados, se pone de manifiesto que con las técnicas de incorporación y precursor del metal utilizados, la actividad y selectividad de aquellos se modifica considerablemente, probablemente debido a la diferente dispersión metálica conseguida en cada catalizador. La influencia del contenido de níquel en los catalizadores preparados por intercambio iónico concuerda con la teoría del catalizador bifuncional ideal, según la cual la conversión presenta un máximo cuando la etapa controlante del proceso es la reacción química en los centros ácidos (2), máximo que para el catalizador estudiado se obtiene para un contenido en níquel próximo al 1%, mientras que mediante la impregnación, debido a la formación de grandes agregados moleculares del mismo, no se ha observado este comportamiento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SMITH, K. W., STARR, W. C. Y CHEN, N. Y.: *Oil Gas J.*, 26, 75 (1980).
- [2] ZAKARIAN, J. A., ROBSON R. J. Y FARREL, T. R.: *Ener. Prog.*, 7(1), 59 (1987).
- [3] CHOUDHARY, N. Y SARAF, D. N.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14(2), 74 (1975).
- [4] CHEN, N. Y., Y DEGNAN, T. F.: *Chem. Eng. Prog.*, 82(2), 32 (1988).
- [5] WEITKAMP, J., JACOBS P. A. Y MARTENS, J. A.: *Appl. Catal.*, 8, 123 (1983).
- [6] SATTERFIELD, C. N.: *Heterogeneous Catalysis in Practice*; Ed. McGraw-Hill, New York, (1984).

- [7] COSTA, E., UGUINA, M. A., DE LUCAS, A. Y BLANES, J.: *J. Catal.* 107, 317 (1987).
- [8] CALLEJA, G., DE LUCAS, A. Y VAN GRIEKEN, R.: *Appl. Catal.*, 68, (1991).
- [9] YANG, O. B., SEONG, I. W. Y RYOO, R.: *J. Catal.*, 123, 375 (1990).
- [10] GIANNETTO, E. G., PEROT, G. R. Y GUISET, M. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 481 (1986).