

Influencia de la calcinación en la preparación de catalizadores bifuncionales Ni / HZSM –5

M.D. ROMERO, J.A. CALLES
A. RODRÍGUEZ, J.C. CABANELAS*

Presentada en la Sesión Científica
del día 8 de Noviembre de 1.995.

Abstract

The calcination treatment of *Ni / HZSM –5* bifunctional catalyst has a significant influence on the activity in the hydroisomerization of n-decane. The 450°C-calcined catalyst showed maximum overall conversion and minimum hydroisomerization selectivity. The catalysts have been characterized by temperature-programmed reduction (TPR), ammonia temperature-programmed desorption (TDP) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The acidity strenght distribution changes clearly with calcination temperature as it was shown by ammonia TPD. The present study also shows that the higher the calcination temperature the higher the reduction temperature, due to a large interaction between metal species and the zeolite surface between metal species and zeolite.

La hidroisomerización catalítica de hidrocarburos tiene como objeto transformar las parafinas lineales de las fracciones petrolíferas en productos más ramificados con miras a mejorar propiedades físicas tales como punto de fusión, viscosidad, etc., para su utilización fundamentalmente en aceites lubricantes, mejora del índice de octano en gasolinas u obtención de combustibles (gasolina, diesel o keroseno).

Los catalizadores más utilizados en los procesos de hidroisomerización poseen dos funciones: una función hidrogenante-deshidrogenante, generalmente un metal de transición del grupo VIII, en estado metálico, que a través de intermedios olefínicos, inicia y termina la reacción y una función ácida,

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

generalmente aportada por un soporte (alúmina, zeolitas, etc.) que presentan átomos de Al electrodeficientes que les permiten actuar como ácidos Lewis, que promueve las reacciones de isomerización y craqueo mediante la formación de carbocationes. La relación entre el número de centros metálicos y ácidos en estos catalizadores bifuncionales, así como su dispersión relativa determinan de forma decisiva el comportamiento del catalizador (Degnan y col., 1993).

El método de preparación de un catalizador bifuncional es tan importante como la propia composición química, determinando ambos las características del mismo. Variaciones en las etapas del método de preparación, para un catalizador de la misma composición conducen a distintas propiedades catalíticas, debido a la influencia de cada etapa sobre cada una de las funciones y a las posibles interacciones entre centros ácidos y metálicos.

Una etapa de gran influencia en la preparación de catalizadores bifuncionales es la calcinación, que consiste en un tratamiento a media-alta temperatura para descomponer el precursor de la función metálica, habitualmente en atmósfera oxidante, y que puede producir variaciones en las propiedades de la función ácida (deshidroxilación de centros Brönsted, formación de aluminio extrarred), de la función metálica (sinterización, formación de distintas especies metálicas) así como interacciones metal-soporte (intercambio iónico en fase sólida, etc.)

Por todo ello y partiendo de la experiencia de anteriores trabajos de nuestro Departamento sobre aplicaciones catalíticas de catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita ZSM-5 y un metal (Calleja y col., 1991; Lucas y col., 1993), se está investigando la influencia de las variables de preparación de catalizadores bifuncionales, técnica de introducción del metal, precursor metálico, variables de las distintas etapas, relación centros metálicos a centros ácidos, etc. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al modificar algunas de las variables tales como temperatura, velocidad de calefacción y tiempo, de la etapa de calcinación, en la preparación de un catalizador $Ni/HZSM-5$, cuya actividad se ha ensayado en la hidroisomerización de n-decano.

Los datos experimentales de actividad catalítica se han obtenido en un reactor de lecho fijo y flujo descendente, operando a una presión de 50 kg/cm², una temperatura de 300°C, un tiempo espacial (peso de catalizador/caudal molar de n-decano) de 26 g h/mol y una relación molar $H_2/n-C_{10}$ igual a 10.

Los diferentes catalizadores se han preparado por impregnación a humedad incipiente de la zeolita ZSM-5 de relación atómica $Si/Al = 29$ en su forma ácida con una disolución acuosa de nitrato de níquel, a fin de obtener un contenido final de metal en el catalizador del 5%. La zeolita, sintetizada en su forma sódica, con una cristalinidad del 100%, determinada por Rayos X y calcinada, se transforma en su forma ácida por intercambio iónico con ácido

clorhídrico. Tras la introducción del metal se procede al secado de la muestra en condiciones controladas (110°C, 5 horas, y calefacción brusca en atmósfera estática de aire) a fin de eliminar el disolvente. Posteriormente se llevan a cabo las etapas de calcinación de la muestra en atmósfera estática de aire, en diferentes condiciones y reducción del níquel a su estado metálico en un reactor tubular de lecho fijo (el mismo en el que se realizan los experimentos de hidroisomerización) a 450°C, 10 Kg/cm² y un caudal de H_2 de 50 Nml/min g durante un tiempo de 3 horas.

A fin de estudiar las variaciones producidas en las dos funciones presentes en el catalizador, durante la etapa de calcinación, se han empleado como técnicas de caracterización, desorción térmica programada de amoníaco (TPD) y reducción térmica programada (TPR), ambas llevadas a cabo en un equipo TPD/TPR 2900 Analyzer de Micromeritics, así como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS¹) realizada en un espectrómetro electrónico Perkin Elmer PHI 5400 ESCA System, con ánodo de aluminio (11,5 kV, 35 mA) y una energía de paso de 89,45 eV en los espectros generales (0-1200 eV) y de 35,7 eV en los espectros de alta resolución.

En la Tabla 1 se resumen las condiciones de calcinación de los catalizadores estudiados así como los parámetros de reacción obtenidos en la hidroisomerización de n-decano: conversión de n-decano (X), selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono (S_6) y selectividad hacia isómeros de n-decano (S_{10}).

TABLA 1

CATALIZADOR	T _c °C	Q _c °C/min	t _c h	X	S ₆	S ₁₀
E0	-	-	-	33.2	30.2	5.5
E1	300	Brusca	5	34.3	31.7	5.9
E2	450	Brusca	5	57.9	27.8	4.0
E3	550	Brusca	5	55.3	27.4	4.2
E4	650	Brusca	5	50.0	25.9	4.4
E5	300	2	2	27.7	31.4	7.3
E6	300	2	5	41.2	30.0	5.2
E7	300	2	10	50.7	30.0	5.0

T_c: Temperatura de calcinaciónQ_c: Velocidad de calefacciónt_c: Tiempo de calcinación

¹ Análisis realizados en el Departamento de Materiales del Centro de Investigación Energética y Medioambiental (CIEMAT)

En la Figura 1 se presentan los valores de los parámetros de reacción correspondientes a los catalizadores en los que se ha modificado la temperatura de calcinación. Puede observarse que la conversión total presenta un máximo a la temperatura de calcinación de 450°C coincidiendo con un mínimo para la selectividad hacia isómeros del n-decano. De 300 a 450°C, la conversión total presenta un aumento brusco, mientras que a temperaturas superiores a 450°C decrece ligeramente. La selectividad hacia isómeros de n-decano muestra una tendencia exactamente contraria a la conversión total y la selectividad hacia isómeros de 6 o más átomos de carbono disminuye ligeramente al aumentar la temperatura de calcinación. Asimismo el catalizador sin calcinar presenta unos parámetros de reacción similares, aunque ligeramente inferiores, a los correspondientes al catalizador calcinado a 300°C.

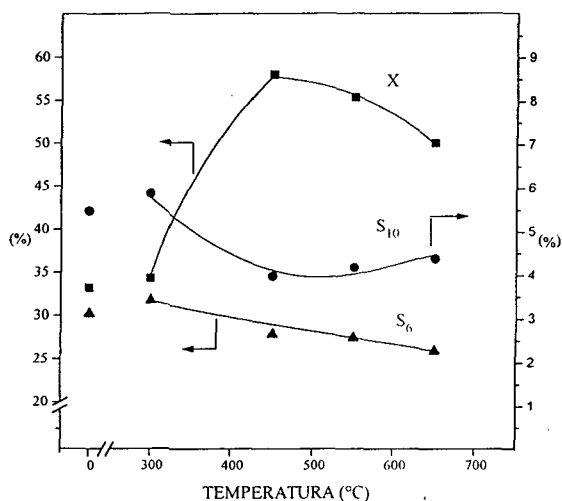
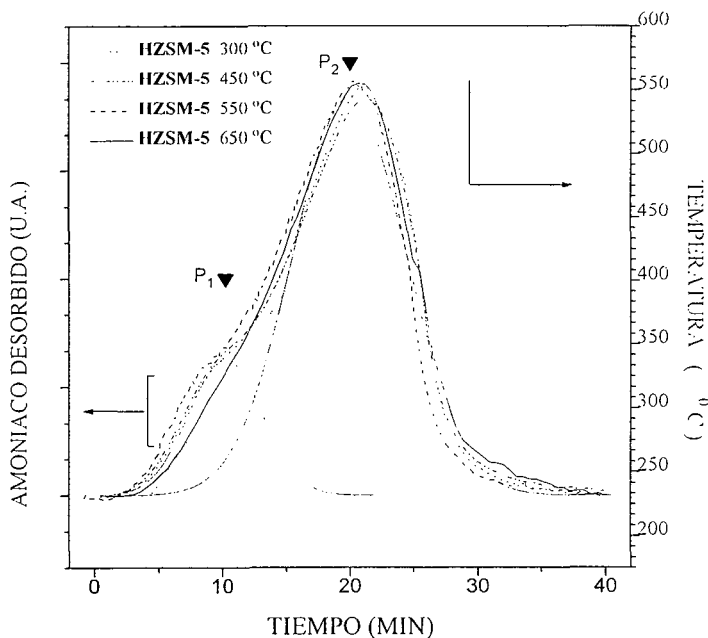


Figura 1: Influencia de la temperatura de calcinación
Condiciones de calcinación: calefacción brusca, 5h

En las Figuras 2 y 3 se presentan los perfiles de la desorción de amoníaco (TPD) correspondientes a la zeolita HZSM-5 calcinada a distintas temperaturas y a los catalizadores, respectivamente, indicándose en cada caso, la cantidad total de amoníaco desorbida por gramo de zeolita (A_t), las temperaturas (T_i) y tanto por ciento del area total (A_i) que corresponden a los picos obtenidos por deconvolución de los perfiles.

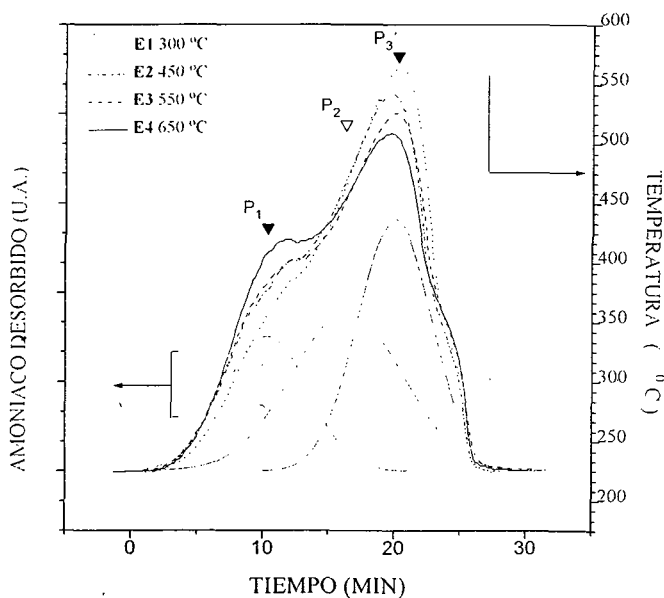


TEMPERATURA	P ₁ (%)	P ₂ (%)	A _Z
CALCINACION	T ₁ = 322°C	T ₂ = 469°C	meq·g
300°C	13,2	85,8	0,51
450°C	13,7	84,3	0,54
550°C	22,9	77,1	0,52
650°C	9,7	80,3	0,53

Figura 2: Perfiles de desorción de la zeolita HZSM-5

Como puede observarse, los perfiles de desorción de la zeolita HZSM-5 calcinada a diferentes temperaturas son similares, apareciendo dos picos de desorción, el primero a 322°C y el segundo a 469°C. En cuanto a los perfiles de desorción de amoníaco (TPD) de los catalizadores (Figura 3), se observa la aparición de tres picos de desorción, dos de ellos (322°C y 469°C) coincidentes con los de la zeolita en forma ácida y un tercer pico que aparece a la temperatura de 415°C. Según lo anteriormente expuesto, la incorporación de *Ni* a la zeolita HZSM-5 conlleva una modificación en la distribución de la acidez de los catalizadores respecto a la zeolita sin metal. Aparece un pico de desorción a 415°C, cuya contribución a la acidez total disminuye al aumentar la

temperatura de calcinación. Así mismo, el área del pico de desorción que aparece a 322°C (correspondiente a los centros ácidos más débiles) aumenta al hacerlo la temperatura de calcinación.



CATALIZADOR	P ₁ % T ₁ = 322 °C	P ₂ % T ₂ = 415 °C	P ₃ % T ₃ = 469 °C	A _Z meq/g
E1	20,7	41,1	38,2	0,54
E2	35,7	30,3	34,0	0,49
E3	37,9	24,7	37,4	0,49
E4	42,4	23,7	33,9	0,49

Figura 3: Perfiles de desorción de los catalizadores

Estos resultados pueden atribuirse a la deshidroxilación de los centros ácidos, formándose centros ácidos más débiles, hecho observado ya en trabajos anteriores (*Uguina y col., 1991*). Por otro lado, la calcinación afecta a la distribución de la fuerza ácida de la zeolita, aumentando la fortaleza de los centros ácidos, dándose por tanto dos fenómenos contrapuestos: aumento inicial del número de centros ácidos y deshidroxilación progresiva de los mismos, formándose centros ácidos más débiles.

Los análisis de XPS llevados a cabo en los catalizadores en los que se ha modificado la temperatura de calcinación muestran en primer lugar que el compuesto precursor de la función metálica $Ni(NO_3)_2$ se descompone completamente en los catalizadores calcinados a 450°C, 550°C y 650°C, ya que no aparece ningún pico relativo al nitrógeno, en tanto que en el catalizador calcinado a 300°C aparece un pico relativo al nitrógeno, que supone un contenido de este elemento de un 0,4% en peso, como NH_3 y NO_2^- (15%) fundamentalmente. Por otra parte existen tres especies metálicas diferentes, Ni_2O_3 , $Ni(OH)_2$ y NiO , variando la proporción de cada una de ellas en función de la temperatura de calcinación. En el catalizador calcinado a 300°C aparecen solamente dos especies metálicas, NiO y $Ni(OH)_2$ lo que estaría de acuerdo con lo descrito por algunos autores (Hill y col., 1949; Bartholomew y col., 1976), según los cuales la reacción de formación de Ni_2O_3 tiene lugar alrededor de 400°C. La proporción de $Ni(OH)_2$ disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, ya que esta especie puede intervenir en reacciones de deshidroxilación (Kung, 1989).

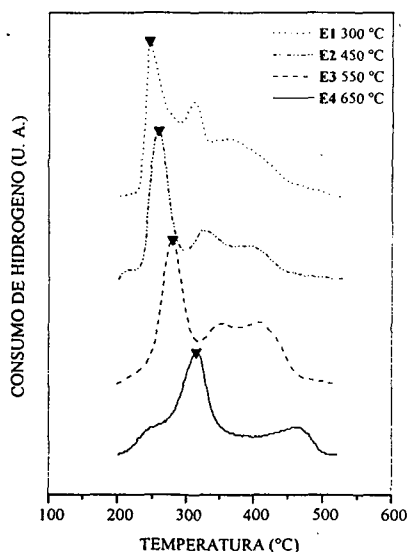


Figura 4: Perfiles de reducción de los catalizadores

En la Figura 4 se presentan los TPR de estos catalizadores de la forma consumo de hidrógeno frente a temperatura de reducción. Se observa

claramente que las temperaturas de los picos de reducción aumentan al hacerlo la temperatura a la que se calcina la muestra, lo que implica una mayor dificultad para reducir el metal. Este hecho puede deberse (Bartholomew, 1976, Afzal y col., 1993) a que temperaturas de calcinación, previas a la reducción, progresivamente mayores originan menor reducibilidad del níquel a su estado metálico. En el caso de zeolitas hay autores que consideran la formación de aluminatos y de distintas especies metálicas del tipo $Ni(OH)^+$, intercambiando en los centros Brönsted (Hoang y col., 1994), responsables de las altas temperaturas de reducción. Hay que tener en cuenta además que la reducibilidad de un ión metálico depende de su localización, pudiendo originarse el fenómeno SMSI (Strong Metal Support Interaction), que consiste en la migración de pequeñas partículas del soporte reducido hacia la superficie metálica, bloqueando ésta y afectando el entorno electrónico de los átomos metálicos.

Los resultados de reacción pueden explicarse según todo lo anteriormente expuesto, de la siguiente manera: el valor máximo de conversión obtenido para la temperatura de calcinación de 450°C se debe posiblemente a un valor máximo de dispersión metálica. A temperaturas superiores ésta resulta inferior debido a fenómenos de sinterización y por debajo de esta temperatura la reducción de las especies metálicas existentes, $Ni(NO_2)_2$, y máxima proporción de $Ni(OH)_2$ debe originar menores dispersiones similares a la del catalizador sin calcinar.

Las especies metálicas que existen en los catalizadores calcinados varían en función de la temperatura de calcinación. Cuando se elimina la etapa de calcinación (catalizador E0), el precursor de la función metálica $Ni(NO_3)_2$ pasa directamente a níquel metálico en la etapa de reducción, siendo el conjunto de reacciones que tiene lugar fuertemente exotérmico. Esto provoca la sinterización del metal lo que conduce a menores dispersiones y por tanto a menores valores de conversión. Las partículas metálicas de mayor tamaño favorecen sin embargo el fenómeno de spillover, que conlleva mayores selectividades a isómeros de n-decano.

Por ello, un aumento en la temperatura de calcinación supone por un lado el descenso de la fortaleza de los centros ácidos como se ha observado en los TPD, y por otro un aumento de la temperatura necesaria para llevar a cabo la reducción, tal y como muestran los TPR.

Para conocer la influencia del tiempo de calcinación, en la Figura 5 se han representado los parámetros de reacción correspondientes a los catalizadores calcinados a 300°C durante 2, 5 y 10 horas respectivamente, observándose un incremento de la conversión total conforme aumenta el tiempo de calcinación y un descenso progresivo de la selectividad hacia isómeros de n-

decano en tanto que la selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono se mantiene prácticamente constante. El aumento del tiempo de calcinación parece tener el mismo efecto que el aumento de temperatura en la etapa de calcinación.

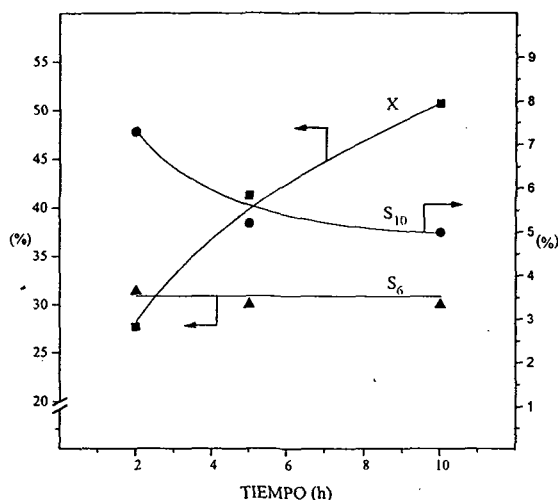


Figura 5: Influencia del tiempo de calcinación
Condiciones de calcinación: 2°C/min, 300°C

De los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores en los que se ha variado la velocidad de calefacción en la etapa de calcinación, se deduce que ésta ejerce una débil influencia en el comportamiento final de los catalizadores.

De todo lo anterior se deduce que la etapa de calcinación tiene una gran influencia en la preparación de catalizadores bifuncionales. Según algunos autores (*Reagan y col., 1981*), en catalizadores preparados con complejos amoniacales de Pt y zeolita, existe un valor máximo de dispersión metálica que se obtiene próximo a la mínima temperatura necesaria para lograr la descomposición del precursor metálico en unas condiciones de calcinación dadas. Por debajo de ella, el compuesto precursor no se descompone, y superando ésta se favorecen fenómenos de sinterización y reacciones sólido-sólido, encapsulación del metal en el soporte, envenenamiento del metal por impurezas, transferencia electrónica metal-soporte, SMSI, que reducen la dispersión y la reducibilidad de las especies metálicas. En el caso de los catalizadores bifuncionales Ni/HZSM-5 estudiados, esta temperatura mínima de calcinación se encuentra próxima a los 300°C, a la cual se produce

mayoritariamente la descomposición del precursor metálico y para la que la selectividad a isómeros de n-decano resulta máxima. No obstante la combinación de los efectos originados por sinterización, especies metálicas originadas, total desaparición de aniones NO_x^- y acidez favorecen la conversión de n-decano cuando la etapa de calcinación se lleva a cabo a 450°C.

Bibliografía

- [1] AFZAL, M.; THEOCHARIS, C.R.; KARIM, S.; *Colloid Polym. Sci.*, **1993**, 271, 1100.
- [2] BARTHOLOMEW, C.H.; FARRAUTO, R.J.; *J. Catal.*, **1976**, 45, 41.
- [3] CALLEJA, G.; LUCAS, A.; VAN GRIEKEN, R.; *Appl. Catal.*, **1991**, 68, 11.
- [4] DEGNAN, T.F.; KENNEDY, C.R.; *AIChE J.*, **1993**, 39(4), 607.
- [5] HILL, F.N.; SELWOOD, P.W.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2522.
- [6] HOANG, D.L.; BERNDT, H.; MIESSNER, H.; SCHREUER, E.; VOLTER, J.; LESKE, H.; *Appl. Catal. A*, **1994**, 114, 295.
- [7] KUNG, H.H.; "Studies in Surface Science and Catalysis n° 45: Transition Metal Oxides", *Ed. Elsevier*, **1989**.
- [8] LUCAS, A.; ROMERO, M.D.; SERRANO, D.P.; CALLES, J.A.; RODRÍGUEZ, A.; *Rev. Real Acad. C.C. Exact. Fís. Nat.*, **1993**, 87(1), 97.
- [9] REAGAN, W.J.; CHESTER, A.W.; KERR, G.T. *J. Catal.*, **1981**, 69, 89.
- [10] UGUINA, M.A.; SOTELO, J.L.; SERRANO, D.P.; *Appl. Catal.*, **1991**, 76, 183.