

INCORPORAÇÃO DE METAIS (Pt-Ni-Ru) NA ZEÓLITA ZSM-5 ATRAVÉS DA TROCA IÔNICA COMPETITIVA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

A. S. Barbosa¹, A. S. Barbosa¹, M. G. F. Rodrigues¹, J. M. Grau²

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, Bodocongó, 58100-900 Campina Grande-PB, Brasil. ²Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET).

Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.

E-mail: antusiasb@hotmail.com

RESUMO

As zeólitas são materiais muito importantes devido à sua elevada área superficial específica. Além disso, são adequadas para serem utilizadas como suporte de catalisador. Metais nobres suportados em zeólitas têm sido amplamente utilizados como catalisadores na indústria petroquímica. Neste trabalho foi preparado e caracterizado, um pó visando seu uso na catálise heterogênea. Foi usado como suporte a zeólita ZSM-5 e o método de incorporação dos metais (Pt-Ni-Ru) foi troca iônica competitiva. Os materiais (ZSM-5 e Pt-Ni-Ru/ZSM-5) foram caracterizados por Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Fisissorção de Nitrogênio (Método de BET). Baseado nos resultados de difração de raios X, é possível evidenciar a preservação da estrutura da zeólita ZSM-5 após a troca iônica competitiva com os metais (Pt-Ni-Ru) e calcinação. A dispersão dos metais na zeólita ZSM-5, não modificou as características texturais da zeólita.

Palavras-Chave: Zeólita ZSM-5, Pt, Ni, Ru, caracterização

INTRODUÇÃO

Reforma catalítica é um processo químico utilizado para converter nafta do petróleo, particularmente de baixa octanagem em nafta de alta octanagem na destilação direta da gasolina. Além da conversão de hidrocarbonetos, a reforma

catalítica é também uma fonte primária de aromáticos utilizados na indústria petroquímica (BTX: benzeno, tolueno, e xileno) ⁽¹⁾.

Os catalisadores industriais utilizados em unidades de reforma catalítica consistem de suporte de Al_2O_3 , alguns metais, tais como Pt, Re, Ge, Ir, Sn e aditivo tal como o cloro para melhorar a reação de isomerização ⁽²⁾. A função metálica do catalisador são fornecida pelas partículas de Pt, enquanto que sua função ácida são fornecida pelo suporte de Al_2O_3 ⁽³⁾. Existem vários tipos de reações que ocorrem durante o processo de reforma: desidrogenação, isomerização, ciclização, aromatização, hidrocrackeamento, hidrogenólise e formação de coque. Algumas destas reações, tais como isomerização, ciclização e aromatização, são desejáveis porque aumentam o número de octanas. Outras reações são indesejáveis, tais como as que causam a desativação do catalisador (formação e deposição de coque) ⁽²⁾.

As zeólitas têm atraído muita atenção como catalisadores e / ou suportes de catalisadores, devido à sua elevada área de superfície e características funcionais, tais como adsorção, a acidez, troca catiônica e as propriedades de peneira molecular ⁽⁴⁾.

Catalisadores bifuncionais (metal-ácido) foram introduzidos no processo de reforma de nafta em 1949 ⁽³⁾. Os mesmos são obtidos pela incorporação de metais em zeólitas, gerando com isso os sítios metálicos, tornando-se de fundamental importância para as reações de reforma catalítica, uma vez que a mesma ocorre tanto na presença de sítios ácidos como metálicos, requerendo assim catalisadores bifuncionais ⁽⁵⁾.

Os métodos mais comuns de preparação dos catalisadores metálicos suportados dispersos necessitam uma combinação de diferentes operações unitárias, que pode ser descritos como : (a) preparação e incorporação de um metal no suporte por impregnação, ou troca iônica, ou co-precipitação, ou deposição-precipitação; (b) secagem; (c) ativação, por calcinação e redução ^{(6),(7)}.

O interesse em melhorar a qualidade da gasolina, com a finalidade de atender a legislação de proteção ambiental, e aperfeiçoar a eficiência dos motores automotivos tem promovido um desenvolvimento de novos processos e formulação de novos catalisadores. Portanto, neste trabalho, a zeólita ZSM-5 foi usada como suporte na preparação do catalisador trimetálico do tipo (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), visando sua utilização na reforma catalítica. O método utilizado durante a preparação do catalisador foi a troca iônica competitiva.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do catalisador trimetálico

Foi preparado o precursor trimetálico contendo Pt, Ni, e Ru, suportados na zeólita ZSM-5, fornecida pela companhia ZEOLYST. O processo de incorporação dos metais na zeólita foram realizados através da troca iônica competitiva, que consiste em adicionar, no meio de troca, íons NH_4^+ e cátions do complexo metálico $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ e Ru^{+3} , respectivamente.

Durante o processo de troca iônica foram utilizados soluções dos complexos de platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, Níquel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e a solução de Cloreto de Rutênio III (RuCl_3), nas concentrações de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,0096 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Na preparação de cada solução foi adicionado cloreto de amônio de forma que se tivesse uma razão molar de íons $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ igual a 20, $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$ igual a 100 e uma razão $\text{NH}_4^+/\text{Ru}^{3+}$ igual a 104,16 ⁽⁸⁾.

Na preparação do precursor trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5) a zeólita foi então adicionada em um volume de água deionizada, em seguida a solução estoque de platina ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$), Níquel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e a solução de Cloreto de Rutênio III (RuCl_3) foram adicionadas simultaneamente, sob agitação e à temperatura ambiente.

Após a adição das soluções de platina, níquel e rutênio o sistema permaneceu sob agitação por um tempo total de 1h para que todo processo de troca fosse concluído. Em seguida o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada, retirando alíquotas do filtrado e fazendo testes com a solução de nitrato de prata para verificação da presença de íons cloreto. Após a eliminação dos cloretos, o material resultante, zeólita Pt-Ni-Ru/ZSM-5, foi submetido a secagem na estufa a 80°C pelo período de 24h.

Processo calcinação

Para o processo de calcinação foram utilizados 3g do precursor, a qual foi colocado em um reator de vidro e este colocado em um forno vertical. A temperatura do forno foi controlada por um termopar tipo Chromel-Alumel acoplado a um controlador de temperatura. O processo de calcinação foi dividido em duas etapas

A Etapa I consiste em aquecer a amostra, desde a temperatura ambiente até 200 °C, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, a uma rampa de

aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 60 minutos. Esta etapa consiste na eliminação de água fisissorvida na zeólita.

Após este período, o fluxo de nitrogênio foi trocado para ar sintético, mantendo-se a vazão de 100 mL/gcat.min, dando início a Etapa II. A amostra foi aquecida lentamente com uma rampa de 2 °C/min de 200 até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 120 minutos.

Caracterização

Análise Química Através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX): O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - *EDX-700 Shimadzu*, localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (CCT/UFCG).

Difração de Raios X (DRX): Na técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 3 a 50°.

Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET): A análise foi realizada utilizando adsorção física de nitrogênio à -196 °C em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. O volume de microporos é estimado através da técnica de t-plot.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectrometria de Raios-x por Energia Dispersiva (EDX)

A composição química da zeólita ZSM-5 e do catalisador trimetálico contendo (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação, na forma de óxidos e elementos, estão apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Composição química da zeólita ZSM-5 e do catalisador trimetálico, contendo platina, níquel e rutênio, após troca iônica competitiva e calcinação, na forma de óxidos.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PtO ₂	NiO	RuO	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Impurezas
ZSM-5	95,78	3,62	-	-	-	26,45	0,59
Pt-Ni-Ru/ZSM-5	94,01	3,43	0,51	0,34	-	27,40	1,69

Tabela 2. Composição química da zeólita ZSM-5 e do catalisador trimetálico, contendo platina, níquel e rutênio, após troca iônica competitiva e calcinação, na forma de elementos.

Amostra	Si	Al	Pt	Ni	Ru
ZSM-5	44,69	1,91	-	-	-
Pt-Ni-Ru/ZSM-5	43,87	1,81	0,43	0,26	-

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, observou-se que as amostras apresentaram alto percentual de óxido de silício SiO₂, e baixo percentual de óxido de alumínio Al₂O₃ na estrutura zeolítica, o que lhes confere uma alta razão Si/Al característico da estrutura MFI.

Os óxidos com baixos teores na composição da estrutura zeolítica da ZSM-5 não provocam mudanças consideráveis nos materiais, sendo considerados impurezas.

Após o processo de troca iônica competitiva dos metais (Ni-Pt-Ru) a zeólita ZSM-5 foi possível verificar a presença dos óxidos de níquel (NiO - 0,34) e platina (PtO₂ - 0,51), no precursor trimetálico.

Os resultados de análises químicas na forma de elementos químicos apresentado na Tabela 2, indicaram na amostra ZSM-5 e no catalisador trimetálico contendo (Ni, Pt e Ru), altos valores Si/Al, oferecendo característica ácida importante ao suporte zeolítico.

Difração de Raios X (DRX)

A Figura 1 mostra o resultado da análise de DRX, na varredura de 2θ de 3 a 50°, da zeólita ZSM-5.

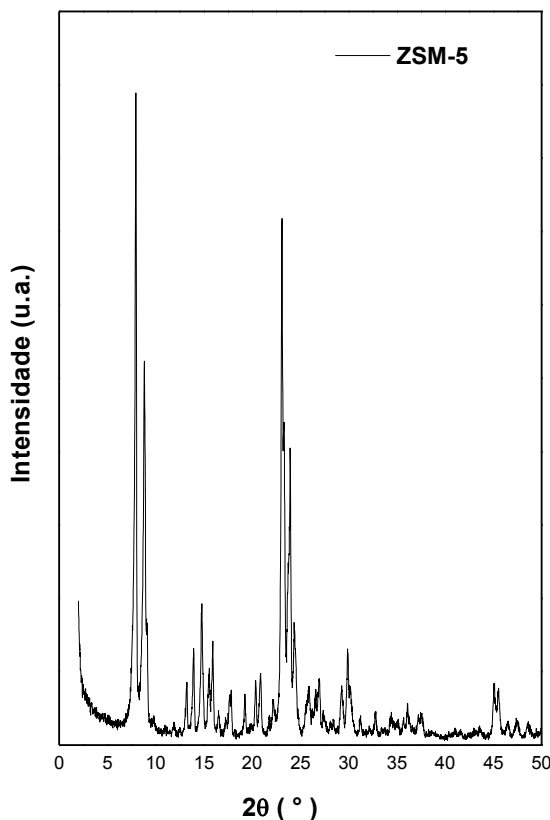


Figura 1. Difratomogramas de Raios X da zeólita ZSM-5.

A amostra ZSM-5 usada como referência, apresentou picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de $2\theta = 7-9^\circ$ e $23-25^\circ$, confirmando a formação da estrutura zeolítica ZSM-5⁽⁹⁾.

A Figura 2 apresenta o difratograma de Raios X do catalisador trimetálico, contendo platina, níquel e rutênio, com varredura de 3 a 50°, após troca iônica competitiva e calcinação.

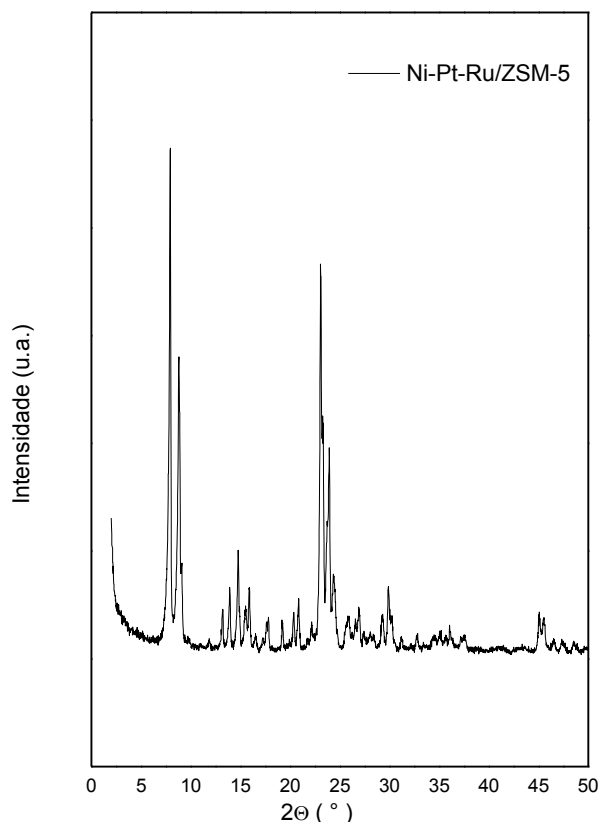


Figura 2. Difratoograma de Raios X do precursor trimetálico contendo (Ni-Pt-Ru/ZSM-5) após troca iônica competitiva e calcinação.

Comparando o Difratoograma de Raios X (Figura 2), após troca iônica competitiva e calcinação com o Difratoograma (Figura 1), da zeólita ZSM-5 observa-se que o catalisador trimetálico apresentou os picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de $2\theta = 7-9^\circ$ e $23-25^\circ$. Nota-se que o processo de troca iônica competitiva dos metais na zeólita não alterou o padrão de difração. O mesmo foi observado na literatura ⁽¹⁰⁾.

Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

As Figuras 3 (a e b) mostram os resultados das isotermas de adsorção e física de nitrogênio, da zeólita ZSM-5 e do catalisador trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.

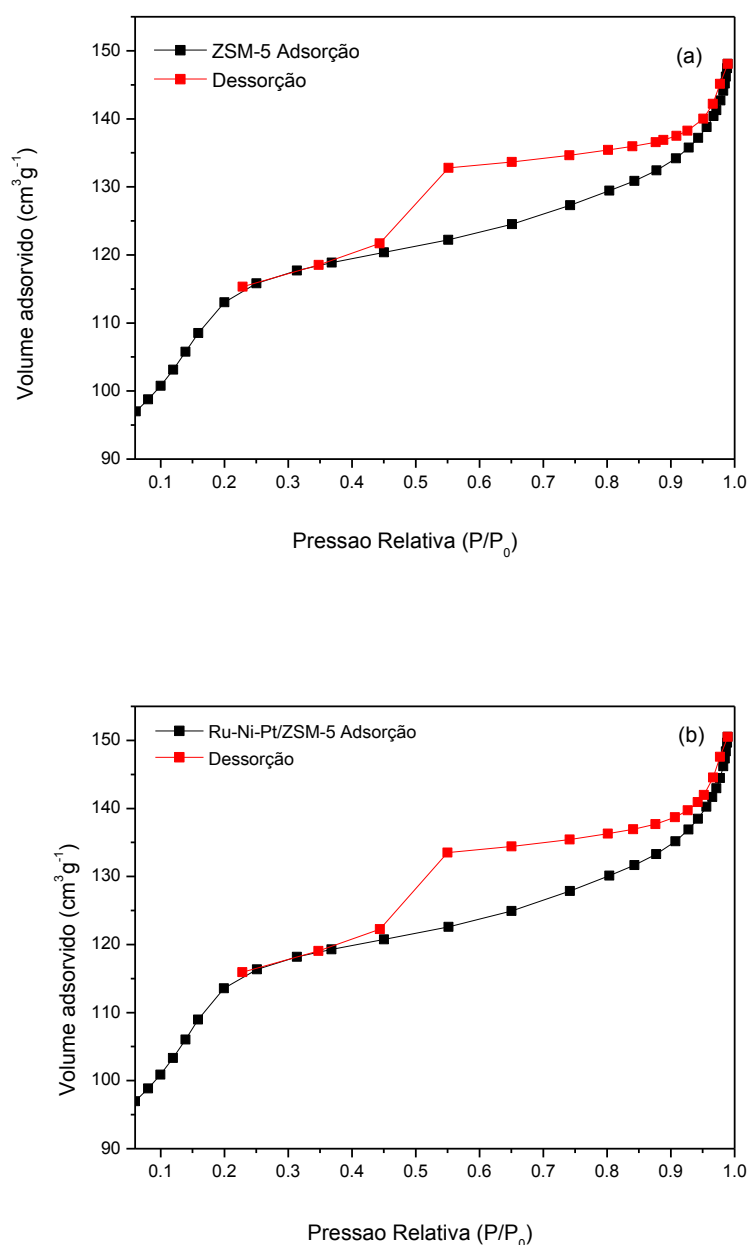


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da zeólita (a)-(ZSM-5) e do catalisador trimetálico (b)-(Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.

De acordo com as isothermas de adsorção/dessorção apresentadas na Figura 3, foi observado que suas formas foram muito semelhantes para as amostras analisadas. Ou seja, não houve diferença entre as isothermas da zeólita ZSM-5, apresentada na Figura 3 (a), com relação a amostra obtida após troca iônica competitiva e calcinação apresentada na Figura 3 (b). As curvas de dessorção apresentaram “loop” de histerese a altas pressões parciais revelando algum grau de

mesoporosidade, este fato pode ser decorrente da presença de mesoporos intracristalino, conduzindo provavelmente ao fenômeno de condensação capilar dentro dos mesoporos ^{(11),(12),(13)} e pela formação de vazios (poros defeituosos cercados por nanocanais) que são produzidos pelo espaçamento interparticular (porosidade intergranular) ⁽¹⁴⁾.

A Tabela 3 apresenta os resultados, calculados a partir das isotermas, volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, das amostras: (ZSM-5) e do catalisador trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.

Tabela 3. Análise textural das amostras: (ZSM-5) e do precursor trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_P^{total} (cm ³ /g)
ZSM-5	394	0,0679	0,2247
Pt -Ni- Ru/ZSM-5	397	0,0707	0,2278

A área específica e o volume de poros da zeólita ZSM-5 determinado pelo método de BET e pelo método de BJH, respectivamente, apresentam valores (394 m²/g; 0,2247 cm³/g) aproximados aos encontrados na literatura ^{(15),(16),(17)}. Comparando os valores de área superficial específica da zeólita ZSM-5, antes e após a troca iônica competitiva dos sais (Pt, Ni e Ru), nota-se que este parâmetro praticamente não foi alterado, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental da medida (10%).

CONCLUSÕES

De acordo com os difratogramas apresentados verificou-se que não houve modificações nos picos característicos da zeólita ZSM-5 após troca iônica competitiva com os metais (Pt-Ni- Ru).

Com relação as isotermas de adsorção/dessorção, observou-se que não houve diferença entre as isotermas da zeólita ZSM-5, com relação ao catalisador trimetálico Pt-Ni-Ru/ZSM-5 obtido após troca iônica competitiva e calcinação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida e a Petrobras pelo apoio financeiro. Os autores agradecem ao Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE).

REFERÊNCIAS

- (1) RODRÍGUEZ, M.A.; ANCHEYTA, J. Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming. *Fuel*, v.90, p.3492–3508, 2011.
- (2) GYNGAZOVA, M.S.; KRAVTSOV, A.V.; IVANCHINA, E.D.; KOROLENKO, M.V.; CHEKANTSEV, N.V. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process. *Chemical Engineering Journal*, v.176–177, p. 134– 143, 2011.
- (3) MARISCAL, R.; FIERRO, J.L.G.; YORI, J.C.; PARERA, J.M.; GRAU, J.M. Evolution of the properties of PtGe/Al₂O₃ reforming catalysts with Ge content. *Applied Catalysis A: General* 327, p. 123–131, 2007.
- (4) INOKAWA, H.; NISHIMOTO, S.; KAMESHIMA, Y.; MIYAKE, M. Difference in the catalytic activity of transition metals and their cations loaded in zeolite Y for ethanol steam reforming. *international journal o f hydrogen energy*, v.35, p.11719-11724, 2010.
- (5) SONG, Y-Q.; FENG, Y-L.; LIU, F.; KANG, C-L.; ZHOU, X-L.; XU, L-Y.; YU, G-X. Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.310, p.130–137, 2009.
- (6) PINA, F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, v.41, p.129-137, 1998.
- (7) RAMOS, M.J.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ, A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, v.346, p.79–85, 2008.
- (8) YOSHIOKA, C.M.N. Influência do método de preparação de catalisadores bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na isomerização do n-Hexano. 2008, 138p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,.

- (9) TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, 2001.
- (10) YUN, Y.H.; KIM, S.D.; PARK, S.W.; LEE, J.Y.; YI, S.C.; KIM, W.J. Cell performance of MEA fabricated with Pt-ZSM-5-carbon electrode for PEMFC. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.131, p.122–127, 2010.
- (11) FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.352, 1989.
- (12) FIGUEIREDO, J. L. Adsorção em sólidos porosos. In: *Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares*, 2, 1995, São Carlos: UFSCar, p. 183-202.
- (13) SELVARAJ, M.; LEE, K.; YOO, K.S.; LEE, T.G. Synthesis of 2-acetyl-6-methoxynaphthalene using mesoporous SO_4^{2-} /Al-MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.81, p.343-355, 2005.
- (14) GOMES, E. L.; CARDOSO, D. Síntese da Nb-MCM-41 com nova fonte de nióbio e aplicação em epoxidação catalítica In: *Congresso Brasileiro de Catálise*, Foz de Iguaçu, 2005. *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catalise*. Foz de Iguaçu: SBCat, 2005.
- (15) MAIA, A.J.; LOUIS, B.; LAM, Y.L.; PEREIRA, M.M. Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *Journal of Catalysis*, v.269, P.103–109, 2010.
- (16) BAI, L.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, H.; SHENG, X.; DUAN, Y. Effect of calcination atmosphere on the catalytic properties of PtSnNaMg/ZSM-5 for propane dehydrogenation. *Catalysis Communications*, v.10, p.2013–2017, 2009.
- (17) BARROS, I.C.L.; BRAGA, V.S.; PINTO, D.S.; MACEDO, J.L. DE.; FILHO, G.N. R.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.109, p.485–493, 2008.

INCORPORATION OF METALS (Pt-Ni-Ru) in the zeolite ZSM-5 THROUGH ION EXCHANGE COMPETITIVE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Zeolites are very important materials due to their high specific surface area. Moreover, they are suitable for use as catalyst support. Noble metals supported on zeolites have been widely used as catalysts in the petrochemical industry. This paper was prepared and characterized, a powder aiming its use in heterogeneous catalysis. Support was used as ZSM-5 and the method of incorporation of the metals (Ru-Pt-Ni) was competitive ion exchange. The materials (ZSM-5 and Pt-Ni-Ru/ZSM-5) were characterized by spectrophotometry Energy Dispersive X-ray (EDX), X-Ray Diffraction (XRD) and nitrogen physisorption (BET method). Based on the results of X-ray diffraction, it is possible to demonstrate the preservation of the structure of zeolite ZSM-5 after the competitive ion Exchange with metals (Ru-Pt-Ni) and calcination. The dispersion of metals on ZSM-5 did not change the textural characteristics of the zeolite.

Keywords: Zeolite ZSM-5, Pt, Ni, Ru, characterization