

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES MONOMETÁLICOS DO TIPO (Ni E Ru) NA ZEÓLITA USY ATRAVÉS DA TROCA IÔNICA COMPETITIVA

A. S. Barbosa<sup>1</sup>, A. S. Barbosa<sup>1</sup>, V. M. R. de Menezes<sup>1</sup>, M. G. F. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, Bodocongó, 58100-900 Campina Grande-PB, Brasil.

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. O propósito do presente estudo foi a preparação de catalisadores monometálicos do tipo Ni e Ru suportados sobre a zeólita USY através do método da troca iônica competitiva, visando seu uso na catálise heterogênea. Os materiais (USY, Ni-USY e Ru-USY) foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Fisissorção de Nitrogênio (Método de BET). Baseado nos resultados de difração de raios X (DRX) é possível evidenciar a preservação da estrutura da zeólita USY após a troca iônica competitiva com os metais (Ni e Ru) e calcinação. A dispersão dos metais na zeólita USY, não modificou as características texturais da zeólita.*

Palavras-Chave: Zeólita USY, Ni, Ru, caracterização, troca iônica.

### INTRODUÇÃO

Do ponto de vista ambiental, os processos que envolvem a química fina estão entre os mais poluidores. Estas indústrias geram aproximadamente 10 vezes mais resíduos por massa de produto que as indústrias de grande escala, como o refino de petróleo. A grande quantidade de resíduo é gerada porque a maioria dos processos envolve reações em fase homogênea. Neste aspecto, os catalisadores sólidos, entre eles as zeólitas, são uma alternativa para minimização do problema, pois o seu uso diminui as operações de neutralização e separação, o que leva a uma redução significativa do volume de efluentes químicos (1).

A maioria dos catalisadores utilizados em aplicações práticas é composta por metais de transição dispersos sobre óxidos de metal e superfícies de zeólitas. Estes materiais, conhecidos como catalisadores de metais suportados são classificados como monometálicos ou bimetálicos, dependendo do número de metais presentes na superfície do suporte utilizado. Os catalisadores metálicos suportados são amplamente utilizados na indústria de refinação, petroquímica e química fina em uma grande variedade de processos, tais como: hidrogenação, oxidação, hidrodessulfurização. Os métodos utilizados para a sua preparação são: impregnação, troca iônica, e coprecipitação (2).

Em todos os casos a preparação do catalisador pode ser dividida em três passos: (1) uma solução de um ou mais complexos de metal são dispersos no sólido de apoio (por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , e zeólitas), (2) a calcinação para remover os ligantes orgânicos ou inorgânicos e para oxidar o metal suportado, (3) Geralmente, um passo de ativação é necessário, que consiste na redução de metal com gás de hidrogênio (3).

A reatividade e seletividade de um catalisador de metal dependem grandemente do seu tamanho, forma, e as interações de metal e suporte. Até agora, uma família de zeólitas, tais como ZSM-5, SAPO-34, zeólita X, zeólita Y, Beta, zeólita L, SBA-15, bem como MCM-41, são amplamente utilizados como suportes para catalisadores (4).

O uso de zeólita, principalmente as do tipo X e Y, na catálise, se aplicam pelas suas características de associar atividade, seletividade e estabilidade, condições principais para se ter um catalisador eficiente (5).

Portanto, neste trabalho, a zeólita Y foi usada como suporte na preparação do catalisador monometálicos do tipo (Ni/Y e Ru/Y), visando sua utilização pelas indústrias de refinação. O método utilizado durante a preparação dos catalisadores foi a troca iônica competitiva.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação dos catalisadores monometálicos

Foram preparados precursores monometálicos de Ni, e Ru, suportados na zeólita comercial USY, na sua forma comercial. O processo de incorporação dos metais na zeólita foram realizados através da troca iônica competitiva, que consiste em adicionar, no meio de troca, íons  $\text{NH}_4^+$  e cátions do complexo  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$  e  $\text{Ru}^{+3}$ , respectivamente.

Durante o processo de troca iônica foram utilizados soluções dos complexos de Níquel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  e a solução de Cloreto de Rutênio III ( $\text{RuCl}_3$ ), nas concentrações de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  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 e uma razão  $\text{NH}_4^+/\text{Ru}^{3+}$  igual a 104,16 (6).

Na preparação do precursor monometálico de Níquel (Ni/USY) a zeólita foi então adicionada em um volume de água deionizada, em seguida a solução estoque de platina Níquel ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ) foi adicionada lentamente, sob agitação e à temperatura ambiente. Após a adição da solução de níquel, 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 Ni/USY, foi submetido a secagem na estufa a  $80^\circ\text{C}$  pelo período de 24h.

Procedimento idêntico da preparação do precursor de Níquel (Ni/USY) foi utilizado para a preparação do precursor monometálico de Rutênio (Ru/USY), com a diferença de que, para isso, se utilizou a solução estoque de Rutênio ( $\text{RuCl}_3$ ).

## Processo calcinação

Para o processo de calcinação foram utilizados 3g de cada precursor, a qual foi colocada 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

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 $\theta$  e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 3 a 40°.

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

### Difração de Raios X (DRX)

A Figura 1 mostra o resultado da análise de DRX, na varredura de  $2\theta$  de 3 a  $40^\circ$ , da zeólita USY na sua forma comercial.

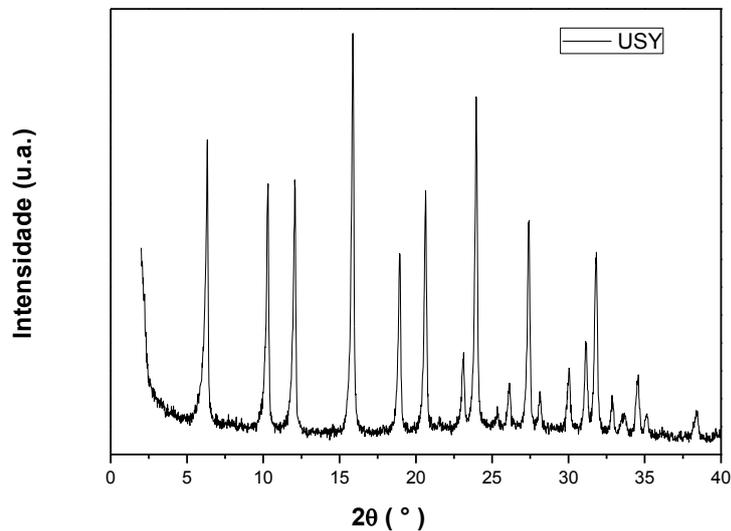


Figura 1. Difratogramas de Raios X da zeólita USY.

A amostra comercial usada como referência, apresentou picos característicos da estrutura USY em  $2\theta = 6,38; 10,23; 12,15; 18,88; 20,66; 27,40, 34,61$  e  $38,69^\circ$ , confirmando a formação da estrutura zeolítica USY (7).

A Figura 2 apresenta o difratograma de Raios X dos catalisadores monometálicos, contendo níquel e rutênio, com varredura de 3 a  $40^\circ$ , após troca iônica competitiva e calcinação.

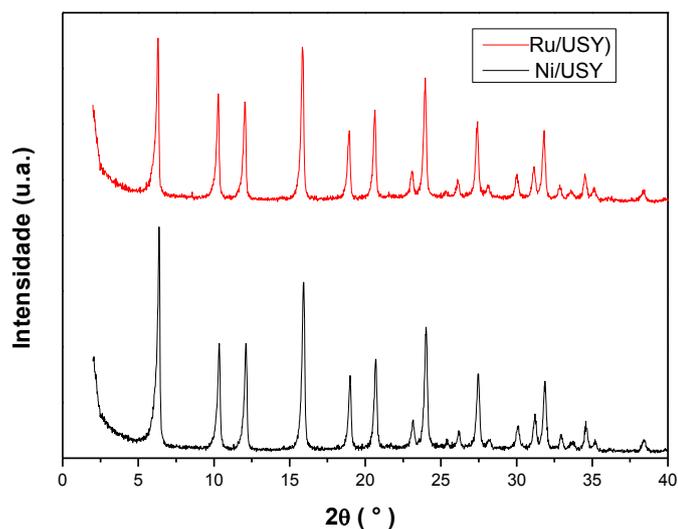


Figura 2. Difratoograma de Raios X dos catalisadores monometálicos contendo (Ni/USY e Ru/USY) após troca iônica competitiva e calcinação.

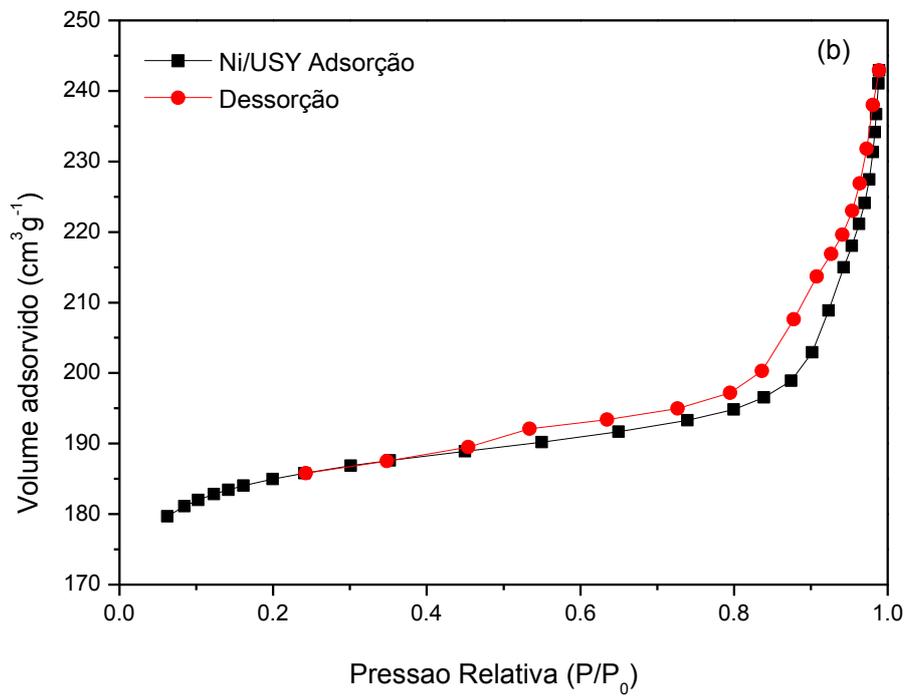
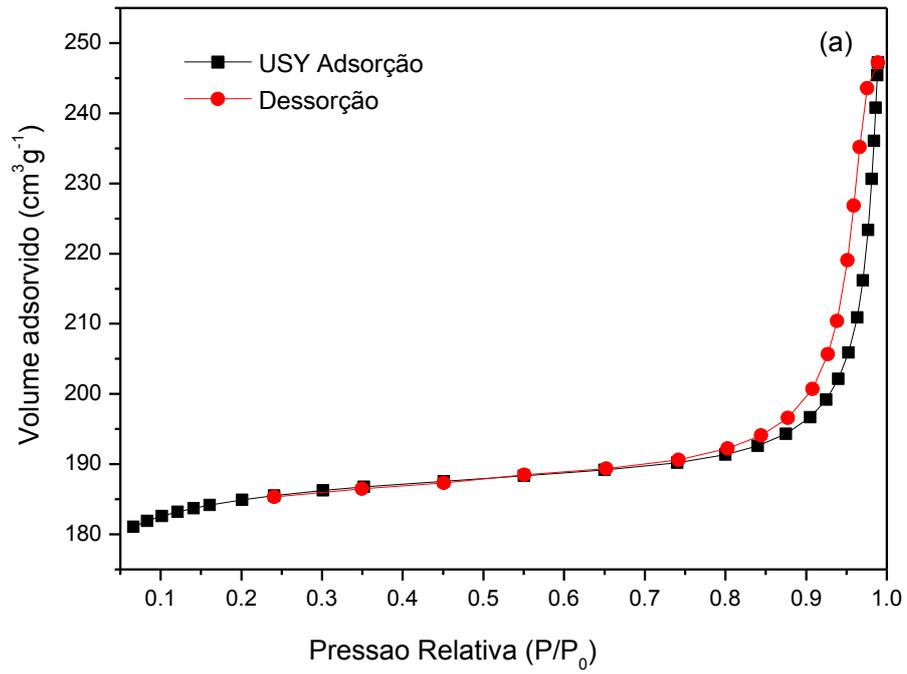
Comparando o Difratoograma de Raios X (Figura 2), após troca iônica competitiva e calcinação com o Difratoograma (Figura 1), da zeólita USY observa-se que os catalisadores monometálicos apresentaram os picos característicos da estrutura do grupo das faujasitas, em  $2\theta = 6,38; 10,23; 12,15; 18,88; 20,66; 27,40, 34,61$  e  $38,69^\circ$ . 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 (8).

#### Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

As Figuras 3 (a, b e c) mostram os resultados das isotermas de adsorção física de nitrogênio, da zeólita USY e dos catalisadores monometálicos do tipo (Ni/USY e Ru/USY), após troca iônica competitiva e calcinação.

Pelos resultados de adsorção de nitrogênio apresentado na Figura 3, todas as isotermas apresentaram curvas características ao Tipo II, típica de materiais em pó não – porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito (9).

Não houve diferença entre as isotermas contendo níquel ou rutênio, indicando que o processo de incorporação não alterou a estrutura porosa da zeólita USY.



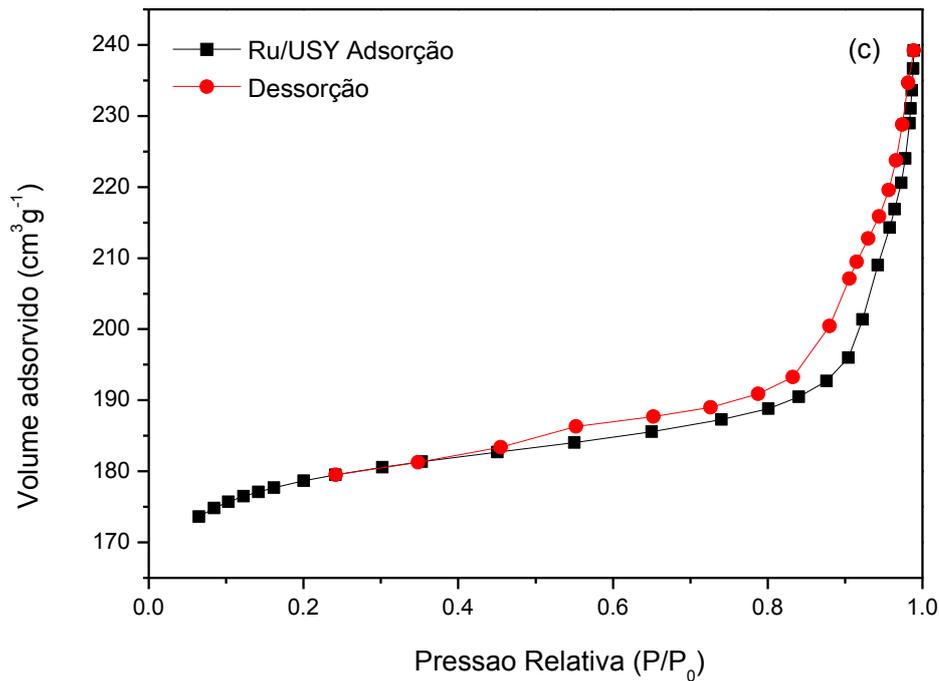


Figura 3. Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores a) USY, b) Ni/USY, c) Ru/USY.

A curva da zeólita USY se eleva até quase um patamar e, então, se eleva novamente à medida que se aproxima da saturação e a condensação começa a ocorrer. O aumento inicial relaciona-se ao preenchimento dos microporos, que ocorre progressivamente na ordem de aumento do tamanho de poros. Após o preenchimento de todos os microporos, existe muito pouca adsorção, já que essencialmente não existem mais sítios de adsorção (10). Pode-se observar, também, a presença de um loop de histerese, próximo à saturação. A presença de níquel e do rutênio alarga o loop de histerese, indicando que as amostras contendo esse metal possuem maior quantidade de mesoporos (7).

A área superficial específica e o volume de poros das amostras obtidas e da zeólita USY, determinados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Área superficial específica e volume de poros da zeólita na sua forma comercial e dos catalisadores obtidos.

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume Total de Poros (cm <sup>3</sup> /g)
USY	616	0,3651 cm <sup>3</sup> /g
Ni/USY	620	0,3622 cm <sup>3</sup> /g
Ru/USY	597	0,3574 cm <sup>3</sup> /g

A zeólita USY apresentou uma área superficial específica de 615 m<sup>2</sup>/g e este valor está de acordo com a literatura (7).

Comparando os valores de área superficial específica dos sólidos, antes e após a impregnação dos sais de níquel e do rutênio, nota-se que este parâmetro não foi alterado, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental da medida (10%). O volume de poros sofreu uma leve diminuição devido a incorporação do metal (níquel ou rutênio). Dessa forma, os resultados obtidos permitem comprovar que o método de incorporação é eficiente para produzir catalisadores com alta área superficial específica e, com volume específico elevado.

## CONCLUSÕES

De acordo com os difratogramas apresentados foi verificado que não houve modificações nos picos característicos da zeólita USY após troca iônica competitiva com os metais (Ni ou Ru).

A dispersão (troca iônica competitiva) do níquel ou rutênio na zeólita USY, não modificou as características texturais da zeólita, verificado por fisissorção de N<sub>2</sub>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsas de doutorado e a Petrobras pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) K. A. Almeida, L. Martins, D. Cardoso. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. *Quim. Nova*, 33, No. 5, 1077-1081, 2010.
- (2) M. Mediavilla, L. Melo, J. L. Brito, D. Moronta, R. Solano, I. Gonzalez, R. Morales. Synthesis of Pt and Pt-Sn catalysts supported on H-Y zeolite induced by microwave Radiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 170, 189-193, 2013.
- (3) S. Loiha, W. Klysubun, P. Khemthong, S. Prayoonpokarach, J. Wittayakun. Reducibility of Ni and NiPt supported on zeolite beta investigated by XANES. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 527-532, 2011.
- (4) Y. Chu, B. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, D. S. Su, F. Wei. The use of deposited nanocarbon for characterization of zeolite supported metal catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 201-206, 2013.
- (5) A. I. Silva, F. Alvarez, F. R. Ribeiro, M. Guisnet. Synthesis of cyclohexylcyclohexanone on bifunctional Pd faujasites Influence of the balance between the acidity and the metallic function. *Catalysis Today*, 60, 311-317, 2000.
- (6) C. M. N. Yoshioka: Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2008.
- (7) Araújo, A. S. dos. Desenvolvimento de Catalisadores Zeolíticos Destinados à Reforma do Metano, Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. 2006.
- (8) Y. H. Yun, S. D. Kim, S. W. Park, J. Y. Lee, S. C. Yi, W. J. Kim. Cell performance of MEA fabricated with Pt-ZSM-5-carbon electrode for PEMFC. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.131, p.122-127, 2010.
- (9) J. C. Groen, L. A. Perffer, A. Pérez-Ramirez. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Micropores and mesopores materials*, 60, 1 2003.
- (10) WEBB, P. A. & ORR, C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, 58, 1997.

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TYPE MONOMETALLIC CATALYSTS (NI AND RU) IN THE ZEOLITE USY ION EXCHANGE THROUGH COMPETITIVE**

### **ABSTRACT**

*Zeolites are very important materials because of their high specific surface area. Furthermore, they are suitable for use as catalyst support. Noble metals supported on zeolites have been widely used as catalysts in the petrochemical industry. The purpose of this study was the preparation of monometallic catalysts like Ni and Ru supported on zeolite USY through competitive ion exchange method, aiming its use in heterogeneous catalysis. The materials (USY, Ni-USY and Ru-USY) were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and nitrogen physisorption (BET method). Based on the results of X-ray diffraction (XRD) is possible to demonstrate the preservation of the structure of the zeolite after ion exchange USY competitive with metals (Ni and Ru) and calcination. The dispersion of metals in zeolite USY not modified the textural characteristics of the zeolite.*

*Keywords: Zeolite USY, Ni, Ru, characterization, ion exchange.*