

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 Y Pt-Ni/MCM-22

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 AND Pt-Ni/MCM-22

Everton R.F. dos Santos¹, Antonielly S. Barbosa¹, Romulo C.N. Leite¹, Meiry G.F. Rodrigues¹

(1) Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencia y Tecnología,
Departamento de Engenharia Química, 58109-970, Campina Grande, Paraíba - Brasil
(e-mail: everton.ufcg@gmail.com; meiry@deq.ufcg.edu.br)

Recibido: 16/03/2011 - Evaluado: 11/05/2011 - Aceptado: 22/07/2011

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue producir la zeolita MCM-22 y, a partir de ésta, desarrollar catalizadores de zeolitas (Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22). La obtención de estos catalizadores se realizó mediante el proceso de intercambio competitivo de iones. Estos materiales se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Espectrometría de Energía Dispersiva (EDX), Termogravimétrico (TGA), y grado de adsorción de n-butilamina. La difracción de rayos X del precursor MCM-22 (P) mostró los picos típicos de la topología MWW (Mobil tWenty tWo). En el patrón de difracción de la muestra calcinada no se observaron picos relacionados con la materia orgánica responsable por la producción de la zeolita MCM-22. Se verificó por termogravimetría, que la pérdida de masa en las muestras del catalizador se encuentra cercana a los 150 °C. La pérdida de masa total de los catalizadores muestra una reducción considerable en la cantidad de n-butilamina fisisorbida para el catalizador bimetalico.

ABSTRACT

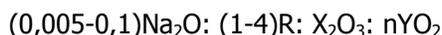
This work aimed to produce zeolite of the type MCM-22, in order to develop, from this, zeolite catalysts (Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 and Pt-Ni/MCM-22). The method to obtain these catalysts was applying the process of competitive ion exchange. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), dispersive energy spectrometry analysis (EDX), Thermogravimetry (ATG), and extent of adsorption of n-butylamine. The diffraction of MCM-22 (P) precursor showed typical peaks for a topology MWW (Mobil tWenty tWo). According to the XRD pattern of the calcined sample, there were observed peaks related to organic material that is responsible for the production of zeolite MCM-22. Through thermogravimetry, it was verified that loss of mass in catalytic samples was located around 150 °C. The loss of total mass of the catalysts shows a considerable reduction in the amount of n-butylamine physisorbed by the bimetallic catalyst.

Palabras clave: zeolita MCM-22; catalizador; platino; níquel

Keywords: zeolite MCM-22; catalysts; platinum; nickel

INTRODUCCIÓN

La zeolita MCM-22 fue sintetizada por primera vez en 1990 por investigadores de la Mobil Oil Corporation (Delitala *et al.*, 2008). Este material fue preparado por tratamiento hidrotérmico de geles con una composición molar dada por la fórmula química general:



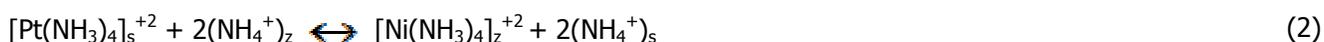
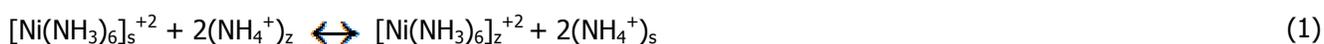
Donde: X corresponde a Al, pero también puede ser B, Ga o Fe; Y corresponde Si o Ge; R es el hexametilenoimina.

Una característica de la zeolita MCM-22, es el hecho de que la estructura tridimensional se completa sólo después de la calcinación y la consiguiente degradación del material orgánico controlador de la estructura, presente en el nuevo material sintetizado (precursor) (Díaz *et al.*, 2006).

La estructura de la zeolita MCM-22 [código de IZA (International Zeolite Association), MWW (Mobil tWenty tWo)] consta de dos sistemas de poros independientes (Albuquerque *et al.*, 2006). Uno de ellos es definido por canales sinusoidales de 10 miembros (0,40 x 0,59 nm). El segundo sistema de poros consiste en superjaulas con un diámetro interior libre de 0,71 nm, que está limitada por las lagunas de 12 miembros. Estos vacíos intracristalinos son accesibles a través de aberturas de sólo 10 miembros (0,40 x 0,54 nm) (Kumar *et al.*, 2007; Mihályi *et al.*, 2008; Aguilar *et al.*, 2008).

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambio de cationes de compensación. Este intercambio de iones tiene por objeto, obtener un catalizador que contiene átomos de metal conectado o localizado en la estructura de la zeolita. El método de Intercambio Iónico Competitivo, permite una distribución más homogénea y una mejor dispersión de los metales en la zeolita en comparación con los métodos convencionales de intercambio iónico. Este consiste en introducir, en la fase líquida (solución de zeolita), un gran exceso de iones de la competencia (NH_4^+) con los iones del metal deseado (Yoshioka *et al.*, 2009; Barsi & Cardoso, 2009).

Las ecuaciones 1 y 2 ilustran el proceso de intercambio iónico utilizando el complejo de hexaminoníquel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ y tetraminoplatínico $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ soportado por la zeolita Z en su forma de amonio (NH_4) a 25 °C:



Donde: s- solución y z- zeolita

El exceso de iones NH_4^+ , de competición presente en la solución, desplaza el equilibrio de la reacción hacia el lado izquierdo (Ecuaciones 1 y 2), lo que permite una alta concentración de iones metálicos en solución. Esto aumenta la velocidad de difusión de estos iones, favoreciendo y asegurando la difusión y la migración de platino hacia el interior del soporte (Barsi & Cardoso, 2009).

La zeolita MCM-22, cuando se utiliza como aditivo en combinación con el catalizador de FCC (USY zeolita) se comporta como un catalizador para el re craqueo (craking) del diesel, en comparación con el aditivo de la zeolita ZSM-5. La zeolita MCM-22 produce menos gases totales y secos, con una pérdida menor de la gasolina que la ZSM-5. La ZSM-5, a su vez, es más activa que la MCM-22, ya que a tasas bajas de adición (3% en peso), la ZSM-5 muestra un efecto mayor que la MCM-22, que requiere cantidades mayores de adición (13% en peso). Sin embargo, la MCM-22 es más estable hidrotérmicamente al vapor de agua que la ZSM-5.

A través de la reacción de isomerización, es posible mejorar el octanaje del combustible, convirtiendo hidrocarburos de cadena lineal en alcanos que contienen ramificaciones. En general, los catalizadores utilizados para la isomerización de alcanos lineales son bifuncionales, a base de platino (función metálica) soportado en alúmina con propiedades ácidas, como la alúmina clorada o fluorada. Por otra parte, los estudios han demostrado que el soporte de catalizadores que contienen platino está siendo sustituido por zeolitas, debido a su mayor densidad de sitios ácidos en los poros de la zeolita y la mayor resistencia al envenenamiento por azufre y agua (Yoshioka *et al.*, 2005).

El objetivo del presente trabajo fue producir la zeolita MCM-22 a través del método estático, y desarrollar catalizadores (platino-níquel soportado en la zeolita MCM-22 (Pt-Ni/MCM-22)). Estos catalizadores fueron obtenidos por intercambio iónico competitivo utilizando soluciones acuosas de los complejos de platino y níquel, donde fueron preparados Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se siguió el procedimiento descrito por Marques *et al.* (1999). El precursor de MCM-22 (P) se preparó usando HMI (Hexametilenimina), SiO_2 , NaAlO_2 , NaOH y agua destilada, obteniéndose una composición molar $0,510\text{SiO}_2:0,048\text{NaOH}:0,037\text{Al}_2\text{O}_3:0,260\text{HMI}:23\text{H}_2\text{O}$. Fue calcinado a 650°C durante 7 horas en un horno de mufla ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) sin flujo de aire, obteniéndose la zeolita MCM-22 en la forma sódica (Na-MCM-22). Los catalizadores mono y bimetálicos se prepararon a partir de la zeolita como amonio (NH_4 -MCM-22). Por lo tanto, el proceso utilizado para dispersar a los metales en la zeolita fue el intercambio competitivo de iones, que consiste en agregar en gotas la solución del complejo catiónico $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) y los iones de NH_4^+ a la solución de la suspensión a temperatura ambiente. Después del intercambio, la solución se mantuvo en agitación a 200 rpm durante 1 hora. Luego, el sólido fue centrifugado y lavado con agua desionizada para eliminar los iones cloruro. Los sólidos fueron sometidos al proceso de secado en un horno a 80°C durante 24 horas. Por último, los sólidos fueron calcinados siguiendo estos pasos:

Paso I: se calentó la muestra en un flujo continuo de nitrógeno con un caudal de 100 ml/gcat.min , desde temperatura ambiente hasta los 200°C , con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo la temperatura final durante 60 min.

Paso II: se realizó el calentamiento en un flujo de aire sintético, con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, de 200°C a 450°C , manteniendo esta temperatura durante 120 minutos.

Caracterizaciones

Difracción de rayos x (DRX): Se utilizó el método de polvo, empleándose un difractor Shimadzu DRX-6000 con radiación $\text{CuK}\alpha$, tensión de 40 KV, corriente de 30 mA, tamaño de paso de $0,020 \text{ } 2\theta$ y tiempo por paso de 1.000 s, velocidad de barrido de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, con un ángulo de 2θ recorrido de 3 a 50° .

Análisis químico vía espectrometría de rayos x por energía dispersiva (EDX): Esta prueba consistió en determinar la composición química del material en forma cualitativa y semicuantitativa. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Rayos X por energía dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

Análisis termogravimétrico: Para el ensayo se utilizó un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu, acoplado a un equipo monitoreado por el programa TA-60 WS Collection Monitor. Las muestras fueron analizadas en el rango de temperatura de 30 a 100°C , a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y un caudal de aire de $50 \text{ mL}/\text{min}$.

Adsorción de n-butilamina: La evaluación de las propiedades ácidas de los catalizadores se obtuvo mediante la adsorción de n-butilamina por un método de flujo. En estas medidas, se utilizó aproximadamente $0,1 \text{ g}$ de

muestra, que se activó a 400°C bajo flujo de nitrógeno de 100 ml.min⁻¹, durante dos horas. Después de esta etapa, la temperatura fue reducida a 95°C y el nitrógeno se desvió hacia un saturador que contenía el líquido n-butilamina, mantenido a temperatura ambiente. La corriente de nitrógeno saturado con vapor de n-butilamina, se hizo fluir a través del reactor con la muestra durante 40 minutos, para asegurar una saturación completa de todos los sitios ácidos con las moléculas de amina. Luego, el catalizador saturado de n-butilamina se purgó con nitrógeno a la misma temperatura de saturación durante 1 hora, para eliminar las moléculas de base físicamente adsorbidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos x (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se utiliza para comprender los posibles cambios estructurales de los sólidos después de los tratamientos (de intercambio iónico y la calcinación) a los que fueron sometidos.

Las Figuras 1 y 2 muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras precursora (MCM-22 (P)) y la forma sodio (Na-MCM-22), respectivamente.

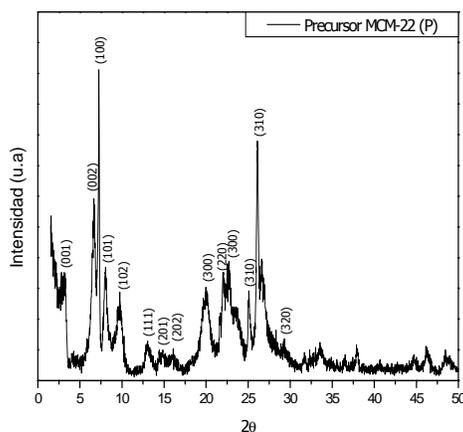


Fig. 1: Difractograma del precursor de MCM-22 (P).

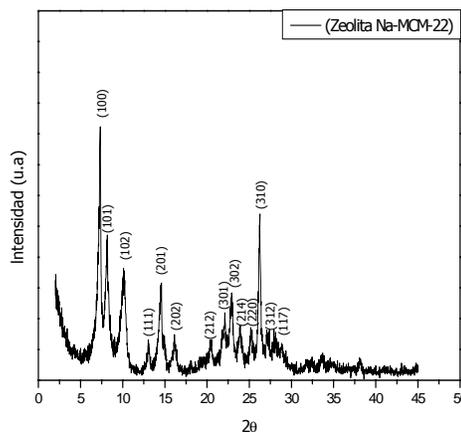


Fig. 2: Difractograma de la zeolita Na-MCM-22.

Los patrones de difracción de las dos muestras, MCM-22 (P) y MCM-22, están de acuerdo con los reportados en la literatura (He *et al.*, 1998; Pergher *et al.*, 2003).

En el patrón de difracción de rayos X del precursor MCM-22 (P), se puede observar los picos marcados (Fig. 1) como (001) y (002), son característicos de la topología MWW (Pergher *et al.*, 2003). La misma se encuentra localizada en el material precursor en: $2\theta = 6,68^\circ$ (MCM-22 (P)). La topología MWW presente en los precursores MCM-22 (P) corresponde a una estructura laminar, compuesta por láminas de 2,5 nm intercaladas con moléculas de HMI (Díaz *et al.*, 2006).

El pico típico (002) de la MCM-22 (P) desaparece, ya que se torna más definida; coincide con el pico (100) en $2\theta = 7,26^\circ$ después de la calcinación. La dislocación del pico (002), 2θ a valores más altos, y su mejor definición, indica que el parámetro c de la celda unitaria disminuye, y termina por tornarse más regular (He *et al.*, 1998; Lawton *et al.*, 1996). Otros picos, como los ubicados en $2\theta = 7,20^\circ$; $25,11^\circ$ y $26,07^\circ$, codificados como (H00) y (hk0), se mantienen sin prácticamente ninguna alteración; indican los cambios estructurales (Pergher *et al.*, 2003).

Las Figuras 3, 4 y 5 muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los catalizadores Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22.

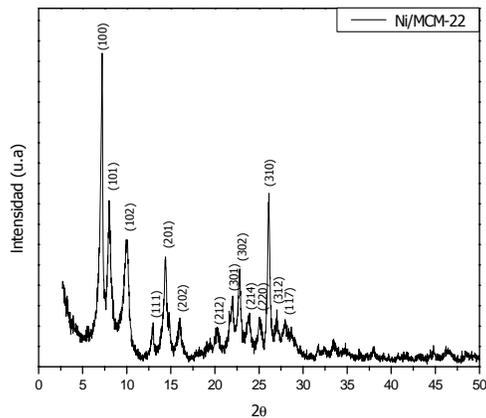


Fig. 3: Difractograma del catalizador Ni/MCM-22.

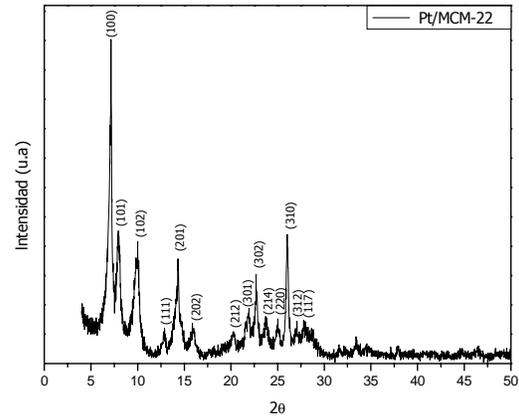


Fig. 4: Difractograma del catalizador de Pt/MCM-22.

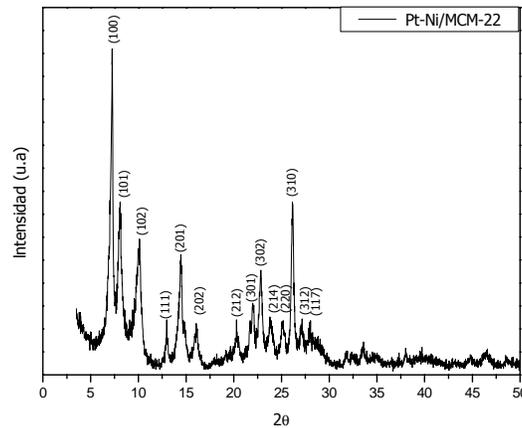


Fig. 5: Difractograma del catalizador Pt-Ni/MCM-22.

Los difractogramas corresponden a los catalizadores tras el intercambio de iones con complejo tetraminoplatinico $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$, hexaminoníquel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$, y una solución con ambos complejos (Figuras 3, 4 y 5, respectivamente), y después del proceso de calcinación. Al comparar estos patrones con el patrón de difracción de rayos X de la zeolita Na-MCM-22 (Figura 2), se observó que las distancias basales interplanares permanecieron casi sin cambios. Consecuentemente, los picos característicos de la estructura catalítica MCM-22 se mantuvieron intactos, conservando la cristalinidad de todas las muestras superior al 97%, lo que significa que el proceso de intercambio iónico y la calcinación no afectó la cristalinidad.

Análisis químico a través del espectrómetro de rayos x por energía dispersiva (EDX)

En la tabla 1 se muestran los resultados del análisis químico del material precursor MCM-22 (P) y la zeolita Na-MCM-22, y de los catalizadores mono y bimetalicos que contienen platino y níquel.

De los datos presentados en la Tabla 1 puede afirmarse que, tanto los materiales precursores como los materiales zeolíticos mostraron altos niveles de sílice (SiO_2) y baja alúmina (Al_2O_3) en la estructura de la zeolita, lo que les da una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ característica de la estructura MWW (Lawton *et al.*, 1998).

También en la Tabla 1, se puede verificar que después de la calcinación hubo una pequeña reducción de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para la zeolita Na-MCM-22 esta proporción se mantuvo casi constante.

Tabla 1: Composición química del material precursor MCM-22 (P), la zeolita Na-MCM-22, y catalizadores Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22.

| Muestras | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Pt (%) | Ni (%) | Impurezas (%) |
|----------------------|----------------------|------------------------------------|--|--------|--------|---------------|
| Precursor MCM-22 (P) | 91,65 | 7,94 | 11,55 | -- | -- | 0,42 |
| Zeolita MCM-22 | 91,56 | 8,06 | 11,36 | -- | -- | 0,38 |
| Ni/MCM-22 | 90,98 | 8,53 | 10,67 | -- | 0,24 | 0,19 |
| Pt/MCM-22 | 91,13 | 8,07 | 11,30 | 0,57 | -- | 0,14 |
| Pt-Ni/MCM-22 | 90,23 | 8,42 | 10,71 | 0,87 | 0,12 | 0,19 |

Después del proceso de intercambio iónico competitivo de platino y níquel en la MCM-22, su presencia se verifica a través del contenido de platino (Pt) y níquel (Ni) en la muestra. Puede verse que el porcentaje de impurezas en los catalizadores fueron menores en comparación con el precursor y la zeolita, dando lugar a un material más puro.

Análisis termogravimétrico

El análisis térmico es una herramienta útil para proporcionar información sobre las temperaturas de la deshidratación y deshidroxilación de zeolitas y también en la estabilidad térmica de la estructura de la zeolita.

De acuerdo con la literatura (Ravishankar *et al.*, 2005), la pérdida de masa de la zeolita MCM-22 se lleva a cabo en tres eventos, descritos como sigue:

- Por debajo de los 150°C corresponde a la desorción de agua.
- Entre 150°C y 550°C se elimina la mayor parte de la hexametilenoimina, que puede dividirse en dos regiones: 150°C - 401°C (temperatura baja) y 401°C – 550°C (temperatura alta).
- Por sobre los 550°C se observa deshidroxilación y partes aún presentes del director o residuos de su composición.

Los eventos marcados en baja y alta temperatura están relacionados con las moléculas/iones del HMI en la capa intermedia y en los sistemas de canales (Lawton *et al.*, 1996).

Las curvas de análisis termogravimétrico y su derivada para el material precursor MCM-22 (P) se muestran en la Figura 6.

Para el precursor de MCM-22 (P) los intervalos de pérdidas de masa destacados fueron:

- 2,95% (hasta 167°C), correspondiente a la desorción de agua, correspondiente a la ocupación de los poros por las moléculas del direccionador (Marques *et al.*, 1999).
- 1,66% (174-300°C) y 6,87% (300-540°C) correspondientes a la pérdida de materia orgánica y agua procedente de la condensación de los grupos silanoles.
- 9,95% (540-855°C) asociado a la eliminación de materia orgánica residual.

Los resultados del análisis térmico de las muestras Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22 se presentan en las Figuras 7a, 7b y 7c, respectivamente.

El proceso de deshidratación y deshidroxilación de todas las muestras se pueden acompañar con las curvas de DTA.

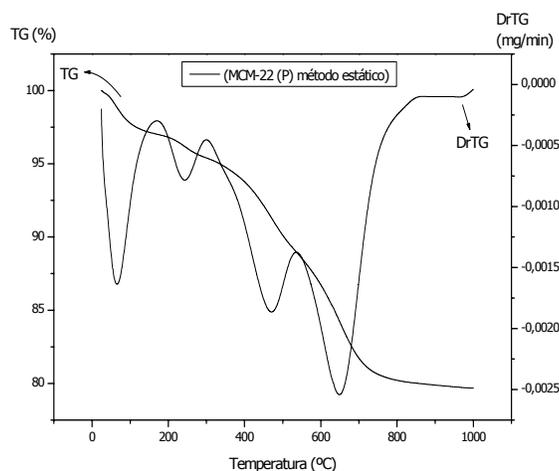


Fig. 6: Curva de termogravimetría (TG) y su derivada para el precursor MCM-22 (P).

En las figuras 7a, 7b y 7c, se observan las siguientes transformaciones térmicas: un pico endotérmico a 85, 88 y 88°C para los catalizadores Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22 respectivamente, que corresponde la evacuación de agua fuertemente adsorbidas. Un ligero pico exotérmico a 221 y 201°C para las muestras Pt-Ni/MCM-22 Ni/MCM-22, y un acentuado pico exotérmico a 187°C para el catalizador Pt/MCM-22, atribuyéndose la formación de estos picos a la oxidación del carbono, si aún sigue presente, y a los metales (Pt, Ni) incorporados a la zeolita.

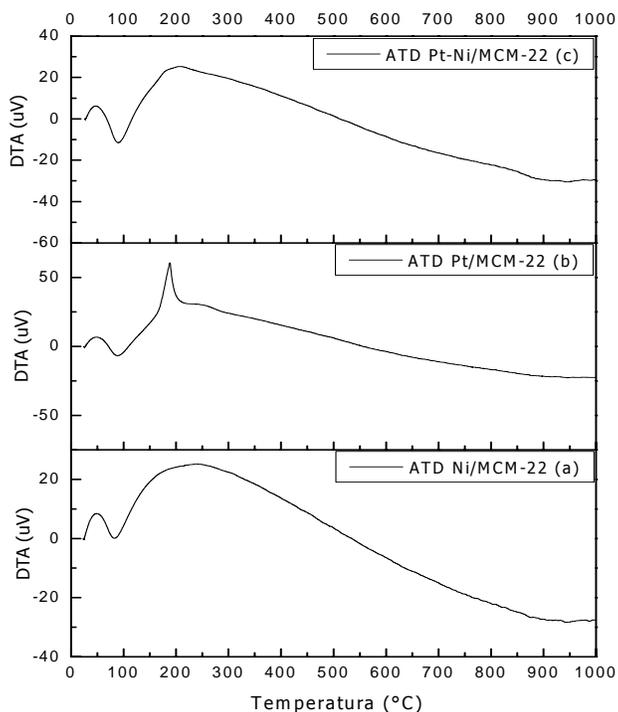


Fig. 7: Análisis térmico del catalizador Ni/MCM-22 (a), Pt/MCM-22 (b) y Pt-Ni/MCM-22 (c).

Las curvas de TG del catalizadores Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22 se muestran en las figuras 8a, 8b y 8c, respectivamente.

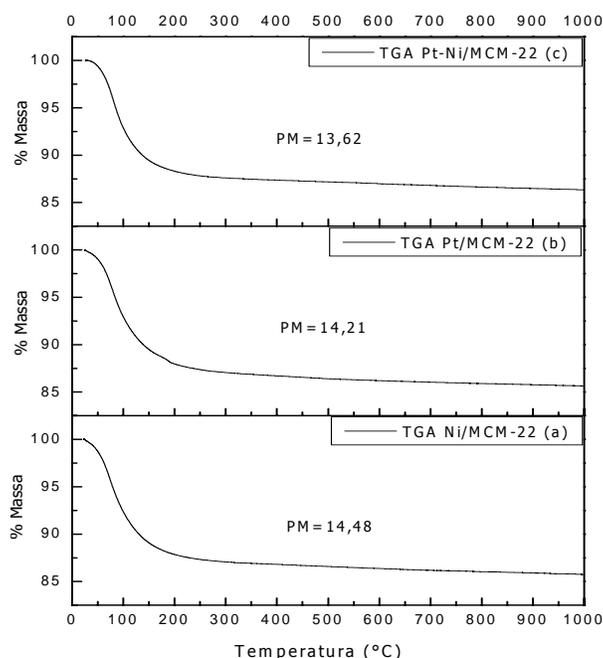


Fig. 8: Termograma (TG) del catalizador Ni/MCM-22 (a), Pt/MCM-22 (b) y Pt-Ni/MCM-22 (c)

De los termogramas obtenidos se constató la presencia de una única inflexión hasta aproximadamente los 150°C, marcada por una pérdida de masa de 14,28, 14,41 y 13,62 % para los catalizadores Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22 respectivamente. Esta pérdida se atribuyó a la eliminación de agua adsorbida (humedad).

Adsorción de n-butilamina

Los datos en la literatura (Takahashi *et al.*, 1976; Farneth & Gorte, 1995) sobre la adsorción de aminas para caracterizar la acidez superficial, indican que las moléculas de n-butilamina fisisorbidas son desorbidas intactas, sin ser sometidas a ninguna reacción química. Sin embargo, la desorción de las moléculas de n-butilamina retenidas en los sitios ácidos Brønsted (adsorción química) se produce a través de la descomposición de los iones formados por protonación de la n-butilamina por el sitio de ácido, como se muestra en las ecuaciones 3 y 4, donde ZOH representa un sitio ácido Brønsted de la zeolita. Esta reacción puede ocurrir de dos formas: una similar a la degradación de Hoffman, donde ocurre una ruptura de la unión N-C, produciendo amoníaco y buteno (la principal forma de descomposición); o por la ruptura del enlace C-C, formando metilamina y propileno.



Las curvas de TG / DTG de desorción de n-butilamina de las muestras Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22 se muestran en las figuras 9, 10 y 11, respectivamente.

El comportamiento de las curvas está dentro de lo que se esperaba, debido al contenido de aluminio, de acuerdo con los resultados de EDX (Tabla 1). Estos resultados son consistentes con la literatura (Unverricht *et*

al., 1994; Reschetilowski *et al.*, 1989), que mencionan picos a 145, 357 y 661°C. Estos picos se pueden atribuir a sitios ácidos débiles de Lewis y sitios ácidos fuertes de Brønsted y Lewis, respectivamente. El método de NH₃-TPD no es capaz de atribuir los picos obtenidos para un determinado tipo de centro ácido. De acuerdo con los experimentos de adsorción de piridina, se puede suponer que la mayoría de los sitios ácidos de Brønsted son una contribución para el pico de 357°C. Como la hexametilenoimina es un direccionador complicado (Mochida *et al.*, 1997), la eliminación o remoción de este direccionador tuvo que realizarse antes de efectuar cualquier experimento. Por lo tanto, los análisis termogravimétricos mostraron que no se encontraron residuos o desechos orgánicos presentes en el material calcinado, de acuerdo con lo mostrado en la Figura 6.

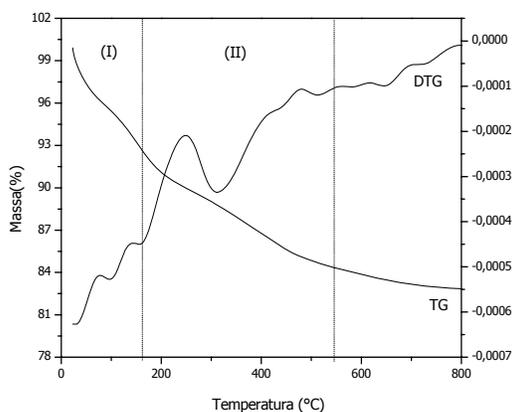


Fig. 9: Curva de TG / DTG de desorción de n-butilamina del catalizador Ni/MCM-22. Donde (I) adsorción física y (II) adsorción química sobre los sitios ácidos.

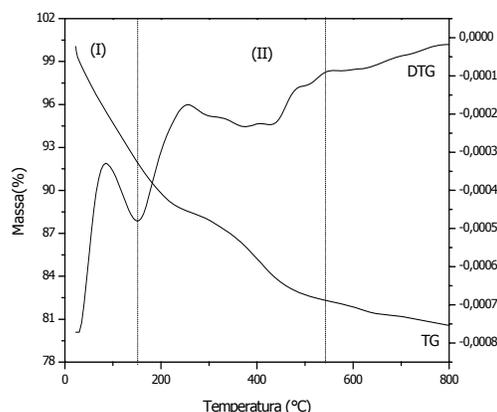


Fig. 10: Curva de TG / DTG de desorción de n-butilamina del catalizador Pt/MCM-22. Donde (I) adsorción física y (II) adsorción química sobre los sitios ácidos.

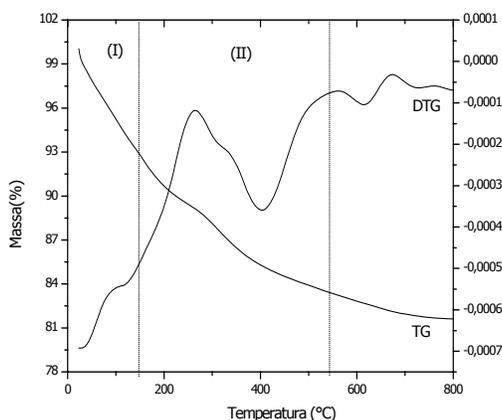


Fig. 11: Curva de TG / DTG de desorción de n-butilamina del catalizador Pt-Ni/MCM-22. Donde (I) adsorción física y (II) adsorción química sobre los sitios ácidos.

Los rangos de temperatura y los porcentajes de pérdida de masa por la desorción de n-butilamina de los catalizadores estudiados se muestran en la Tabla 2.

Se puede apreciar, al examinar la Tabla 2, que la pérdida de masa total de los catalizadores muestra una reducción considerable en la cantidad de n-butilamina fisisorbidas para el catalizador bimetálico, donde esta reducción está vinculada a la pérdida de la masa total de estos catalizadores. Esta reducción corresponde a una disminución de 1,2% de la pérdida total de masa, cuando se compara el catalizador que contiene níquel con el

catalizador que contiene los dos metales (platino y níquel). Esta reducción puede ser atribuida por los óxidos de platino y el níquel (PtO_2 y NiO) formados en la superficie, que bloquean parcialmente la misma.

Tabla 2: Cuantificación de los eventos de pérdida de masa asociados a la desorción de la n-butilamina de los catalizadores Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22.

| Catalizadores | Pasos de las pérdidas de masa | | | | Pérdida Total (%) |
|---------------|-------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|-------------------|
| | I | | II | | |
| | $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ | $\Delta m(\%)$ | $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ | $\Delta m(\%)$ | |
| Ni/MCM-22 | 100;150 | 2,7 | 150;540 | 9,6 | 12,3 |
| Pt/MCM-22 | 100;160 | 2,6 | 160;540 | 9,4 | 12,0 |
| Pt-Ni/MCM-22 | 100;150 | 2,1 | 150;540 | 9,0 | 11,1 |

CONCLUSIONES

Los resultados de varias pruebas de caracterización nos han permitido obtener las siguientes conclusiones:

La formación del precursor laminar zeolita MCM-22 (P) es posible en las condiciones descritas en el trabajo. Este precursor fue identificado a través de patrones de difracción de rayos X, donde se encuentran los picos (001) y (002), que representan una estructura laminar. Este material, al ser sometido a calcinación, dio lugar a un material puro y cristalino, la zeolita MCM-22, cuyos patrones de picos de difracción fueron más intensos y mejor definidos.

A partir de los datos de composición química, obtenidos por EDX, se confirmó que el precursor de MCM-22 (P), la zeolita Na-MCM-22 y los catalizadores Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22, muestran un alto contenido de sílice, en comparación con otras especies que están presentes en el material analizado.

En general, las curvas TG de los catalizadores mostraron pérdidas de masa similares, que fueron atribuidas a la eliminación de agua adsorbida (humedad).

De ello se deduce que, a partir de las mediciones de absorción de n-butilamina, las pérdidas masa total de los catalizadores presentan una reducción considerable en la cantidad de n-butilamina fisisorbidas para el catalizador bimetalico. Esta reducción puede ser atribuida los óxidos de platino y el níquel (PtO_2 y NiO) formados en la superficie, que se encuentra bloqueando parcialmente la misma.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq), Coordinación de Perfeccionamiento de Personal de Nivel Superior (CAPES) de becas para la Licenciatura de Investigación y Doctorado, y Petrobras.

REFERENCIAS

1. Aguilar, J., Pergher, S.B.C., Detoni C., Corma, A., Melo, F.V. & Sastre, E. (2008). Alkylation of biphenyl with propylene using MCM-22 and ITQ-2 zeolites. *Catalysis Today*: 133-135, 667-672.
2. Albuquerque, A., Marchese, L., Lisi, L. & Pastore, H.O. (2006). [V,Al]-MCM-22: A novel acid/redox bifunctional molecular sieve. *Journal of Catalysis*: 241, 367-377.
3. Barsi, F.V. & Cardoso, D. (2009). Bimetallic Pt-Ni Catalysts supported on usy zeolite for n-hexane isomerization. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*: 26, 353-360.

4. Delitala, C., Cadoni, E., Delpiano, D., Meloni, D., Melis, S. & Ferino, I. (2008). Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolite and activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials: 110*, 197-215.
5. Diaz, U., Fornes, A. & Corma, A. (2006). On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolitas. *Microporous and Mesoporous Materials: 90*, 73-80.
6. Farneth, W.E. & Gorte, R.J. (1995). Methods for Characterizing Zeolite Acidity. *Chemical Review: 95*, 615-635.
7. He, Y.J., Nivarthi, G.S., Eder, F., Seshan, K. & Lercher, J.A. (1998). Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. *Microporous and Mesoporous Materials: 25*, 207-224.
8. Kumar, G.S., Saravanamurugan, S., Hartmann, M., Palanichamy, M. & Murugesan, V. (2007). Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical: 272*, 38-44.
9. Lawton, S.L., Fung, A.S., Kennedy, G.J., Alemany, L.B., Chang, C.D., Hatzikos, G.H., *et al.* (1996). Zeolite MCM-49: a three-Dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization. *Journal Physical Chemical: 100*, 3788-3798.
10. Lawton, S.L., Leonowicz, M.E., Partridge, R.D., Chu, P. & Rubin, M.K. (1998). Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. *Microporous and Mesoporous Materials: 23*, 109-117.
11. Marques, A.L.S., Monteiro, J.L.F. & Pastore H.O. (1999). Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. *Microporous and Mesoporous Materials: 32*, 131-145.
12. Mihályi, R.M., Lázár K., Kollár, M., Lónyi, F., Pál-Borbély, G. & Szegedi Á. (2008). Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. *Microporous and Mesoporous Materials: 110*, 51-63.
13. Mochida, I., Eguchi, S., Hironaka, M., Nagao, S., Sakanishi, K. & Whitehurst, D.D. (1997). The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine. *Zeolites: 18*, 142-151.
14. Pergher, S.B.C., Corma, A. & Fornés, V. (2003). Preparación y caracterización de la zeolita mcm-22 y de su precursor laminar. *Química Nova: 26*, 795-802.
15. Ravishankar, R., Li, M.M. & Borgna, A. (2005). Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalt catalysts in the Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today: 106*, 149-153.
16. Reschetilowski, W., Unger, B. & Wendlandt, K.P. (1989). Study of the ammonia–zeolite interaction in modified ZSM-5 by temperature-programmed desorption of ammonia. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions: 85*, 2941-2944.
17. Takahashi, M., Iwasawa, Y. & Ogasawara, S. (1976). The nature of adsorbed sites on catalysts: II. Behavior of basic compounds on silica-alumina catalyst at elevated temperatures. *Journal of Catalysis: 45*, 15-24.
18. Unverricht, S., Hunger, M., Ernst, S., Karge, H.G. & Weitkamp, J. (1994). Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization. *Studies in Surface Science and Catalysis: 84*, 37-44.
19. Yoshioka, C.M.N., Garetto, T. & Cardoso, D. (2005). n-Hexane isomerization on Ni-Pt catalysts/supported on HUSY zeolite: The influence from a metal content. *Applied Catalysis A: General: 107*, 693-698.
20. Yoshioka, C.M.N., Jordão, M.H., Zanchet, D., Gardetto, T.F. & Cardoso, D. (2009). A new activation process of bimetallic catalysts and application to the n-hexane isomerization. *Applied Catalysis A: General: 355*, 20-26.

