

A. O. Florentino, M. J. Saeki

Departamento de Química - Universidade Estadual Paulista - CP 473 - 17013-410 - Bauru - SP

P. Cartraud, P. Magnoux, M. Guisnet

URA CNRS 350 Catalyse en Chimie Organique - 40 - Avenue du Recteur Pineau - 86022 Poitiers Cedex France

Recebido em 11/3/96; aceito em 18/4/96

CHARACTERIZATION AND CATALYTICAL PROPERTIES OF HZSM5 ZEOLITE MODIFIED BY NIOBIUM. HZSM5 zeolite was modified by exchanging proton by niobium (V). Several samples were obtained with various degrees of exchange. Pore volumes and acidity were measured to characterize these exchanged zeolites. Catalytic properties were evaluated with two reaction tests: m-xylene transformation and n-heptane cracking. The introduction of niobium on HZSM5 zeolite decreases the diffusion coefficient of 2-methyl-pentane and increases the zeolite acidity. The sample containing niobium are initially more active in cracking of n-heptane and m-xylene isomerization than HZSM5 alone.

Keywords: HZSM5 zeolite; niobium exchange; pore volume; acidity.

INTRODUÇÃO

Recentemente o nióbio surgiu como um importante constituinte em catalisadores heterogêneos, agindo como componente cataliticamente ativo ou como promotor em formulações multicomponente. Estes compostos são intensamente utilizados na catálise de desidrogenação oxidativa, no processo de amoxidação e síntese de alquilpiridinas, na produção de ésteres e poliésteres, em isomerização e polimerização de olefinas, sínteses de hidrocarbonetos a partir de CO e H₂ e em uma grande quantidade de reações de hidrogenação e oxidação^{1,2}.

O pentóxido e o fosfato de nióbio apresentam propriedades físico-químicas que permitem a utilização em catálise ácida, porém estes óxidos são extremamente sensíveis ao aumento de temperatura³.

A perda das propriedades texturais, da acidez e da atividade catalítica com o aumento da temperatura é atribuída a uma transformação dos sítios protônicos em sítios de Lewis e à mudança da forma amorfa para uma forma cristalina γ de área superficial e volume poroso extremamente pequenos^{3,4}.

O nióbio quando misturado a outros materiais catalíticos tem um comportamento totalmente diferente daquele apresentado quando puro, principalmente no que se refere a estabilidade térmica¹. Uma série de suportes convencionais tais como alumina, sílica e sílica-alumina têm sido utilizados na estabilização das propriedades físico-químicas e catalíticas do nióbio. Embora aumentos significativos na atividade catalítica tenham sido relatados, os resultados de estabilização das propriedades superficiais não têm sido satisfatórios^{5,6}. Desta forma, uma alternativa interessante para se obter catalisadores com uma estrutura cristalina bem definida, com alta seletividade e com grande estabilidade térmica, seria a utilização de zeólitas como matriz de estabilização.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo, modificar a HZSM5 pela incorporação de nióbio visando aumentar a acidez e melhorar a atividade e seletividade desta zeólita. As propriedades catalíticas serão verificadas com auxílio das reações modelo de isomerização do m-xileno e craqueamento do n-heptano.

PARTE EXPERIMENTAL

Catalisadores

A zeólita NaZSM5 foi sintetizada seguindo o método

descrito por J. L. Guth e Ph. Cauller⁷. O produto na forma sódica foi submetido a três trocas com NH₄NO₃ (5N) a 373K, durante 8, 8 e 4 horas respectivamente. A razão volume de solução/massa de zeólita foi de 15 ml.g⁻¹. Após cada troca, o produto foi filtrado, lavado e secado. Por fim o produto foi calcinado a 823K, durante 15 horas, sendo o aumento de temperatura de 3K min⁻¹, sob um fluxo de ar seco de 3 l.h⁻¹.g⁻¹. Obteve-se então a zeólita HZSM5 que foi caracterizada por difração de raios-x.

Três amostras contendo nióbio foram preparadas pela adição da zeólita HZSM5 em três soluções aquosas de oxalato de nióbio-amônio cujas concentrações, em massa, foram de 9, 15 e 25% respectivamente. A razão volume de solução/massa de zeólito foi fixada em 20. Em seguida, aqueceu-se a mistura a 333K deixando-a sob agitação por 24 horas. Ao final deste tempo filtrou-se, lavou-se e secou-se a 373K por 16 horas. Finalmente calcinou-se o produto a 723K por 24 horas sob um fluxo de ar seco de 3 l.h⁻¹.g⁻¹.

Adsorção

As isotermas de adsorção de n-hexano e 3-metilpentano a 273K foram estabelecidas por micro-gravimetria com auxílio de uma balança eletrônica Sartorius 4433. Todas as amostras sofreram uma ativação prévia a 673 K e sob vácuo dinâmico. A quantidade adsorvida a uma pressão próxima da pressão de vapor saturante (P₀) permite calcular o volume poroso. O coeficiente de difusão D foi calculado com auxílio da seguinte equação, proposta por Breck⁸:

$$m_t/m_\infty = 6/\pi^{0.5} \cdot (D/r_0^2)^{0.5} \cdot t^{0.5}$$

onde, r₀ é o raio equivalente dos cristalitos; m_t e m_∞ são as massas adsorvidas nos tempos t e no equilíbrio respectivamente; t é o tempo.

Acidez

O número e a força dos sítios ácidos das zeólitas estudadas foram determinados por micro-calorimetria, medindo simultaneamente a quantidade de amônia adsorvida e o calor diferencial de adsorção. As amostras foram previamente ativadas sob vácuo contínuo (10⁻³ a 10⁻⁴ Pa) e aquecimento a 723 K.

Transformação do m-xileno

A transformação do m-xileno foi estudada a 623 K sob pressão atmosférica na presença de nitrogênio como gás vetor. Fixou-se a razão $N_2/\text{reagente}^9$ igual a 4. O peso do m-xileno injetado por hora e por grama de catalisador (PPH) foi igual a 35 h^{-1} . Os produtos efluídos do reator foram analisados com ajuda de um cromatógrafo, Varian 3400, equipado com detector de ionização de chama e uma coluna capilar de 50 m de comprimento com fase estacionária em poli (fenileter).

Craqueamento do n-heptano

O craqueamento do n-heptano foi estudado a 623K sob pressão atmosférica. A razão molar $N_2/\text{reagente}^{10}$ foi fixada em 9. O peso de n-heptano injetado por hora e por grama de catalisador foi igual a 15 h^{-1} . Os produtos da reação foram analisados com auxílio de um cromatógrafo Intersmat equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar de fase estacionária em sílica fundida plot Al_2O_3/KCl .

RESULTADOS

Caracterização

As zeólitas estudadas foram caracterizadas, inicialmente, por análise química. As fórmulas químicas destas zeólitas, descritas na tabela 1, são fórmulas teóricas obtidas a partir da porcentagem de cada elemento. Considerou-se que se trata de uma troca catiônica entre os prótons e os cátions Nb^{+5} , ou seja, um cátion Nb^{+5} é trocado por cinco prótons. A proporção de nióbio aparece na tabela 1 sob o termo taxa de troca.

A figura 1, descreve as isotermas de adsorção de n-hexano (nC6) e 3-metilpentano (3MP) estabelecida a 273 K para as diversas amostras. Todas as isotermas são do tipo I na classificação de Brunauer¹¹. Isto significa que não houve alteração na porosidade ou formação de depósitos amorfos nos canais da zeólita. Uma capacidade de adsorção ligeiramente menor foi encontrada nos catalisadores contendo nióbio.

A figura 2, mostra a variação dos coeficientes de difusão em função do teor de nióbio. Observa-se uma variação significativa na difusividade do 3MP, enquanto que para o nC6 o coeficiente de difusão praticamente não sofre alteração com adição de nióbio.

Acidez

A figura 3 mostra a evolução do calor de adsorção de amônia, em função do número de moles de NH_3 adsorvidos. As zeólitas modificadas apresentam acidez ligeiramente superior à da zeólita de partida. O calor de adsorção inicial aproxima-se de 150 KJ.mol^{-1} enquanto que na zeólita não modificada esse calor permanece em torno de 130 KJ.mol^{-1} . O número de sítios com força superior a 70 KJ.mol^{-1} (n70) sofre uma pequena diminuição para os catalisadores contendo nióbio, passando de $2,6 \times 10^{20}$ sítios g^{-1} , na zeólita de partida, para $2,1 \times 10^{20}$, nas zeólitas modificadas.

Transformação do m-xileno

Sobre a zeólita ZSM5 o m-xileno é transformando somente

Tabela 1. Características químicas das zeólitas modificadas.

| Catalisador | Fórmula | Taxa Troca | %Nb |
|-------------|---|------------|------|
| HZSM5 | $Na_{0,08}H_{3,19}(AlO_2)_{3,27}(SiO_2)_{92,73}$ | - | 0.00 |
| NbZSM5.A | $Na_{0,04}H_{2,81}Nb_{0,07}(AlO_2)_{3,20}(SiO_2)_{92,80}$ | 10.7 | 0.11 |
| NbZSM5.B | $Na_{0,05}H_{2,35}Nb_{0,16}(AlO_2)_{3,20}(SiO_2)_{92,80}$ | 25.0 | 0.26 |
| NbZSM5.C | $Na_{0,05}H_{1,58}Nb_{0,33}(AlO_2)_{3,28}(SiO_2)_{92,72}$ | 50.3 | 0.54 |

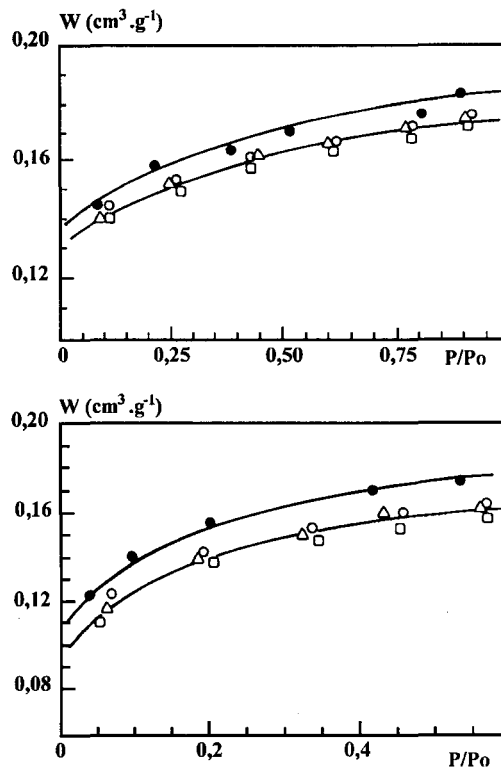


Figura 1. Isotermas de adsorção de n-hexano (a) e 3-metilpentano (b) estabelecidas a 273 K; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; △ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

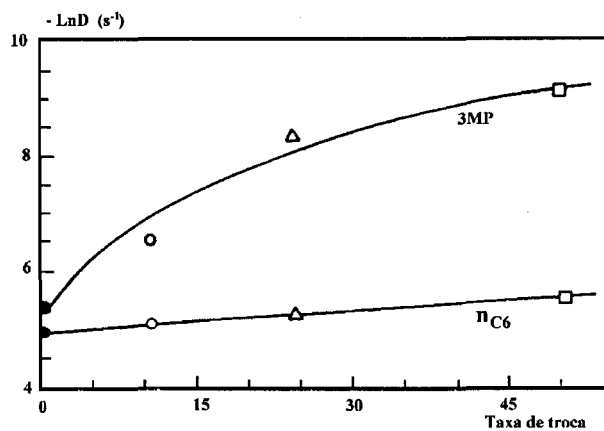


Figura 2. Variação do coeficiente de difusão em função do teor de nióbio; taxa de troca (a) nC6, (b) 3MP; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; △ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

por isomerização, fornecendo como produto os isômeros *orto* e *para*-xilenos.

A figura 4, mostra a evolução da atividade isomerizante em

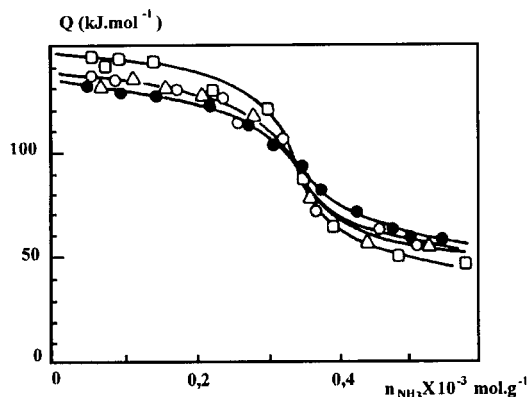


Figura 3. Evolução do calor de adsorção de amônia em função do número de moles de NH_3 adsorvido; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; Δ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

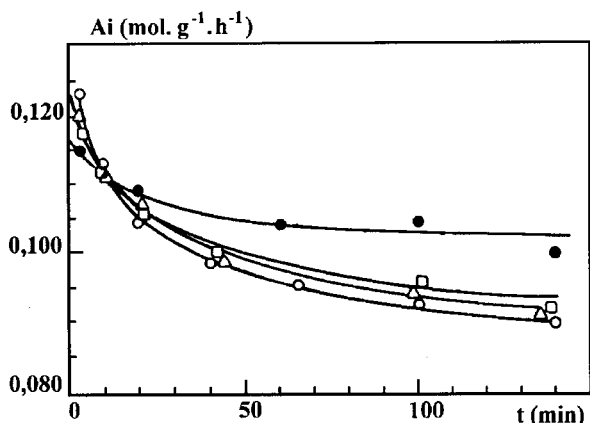


Figura 4. Evolução da atividade isomerizante (A_i , $\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) em função do tempo de trabalho; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; Δ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

função do tempo de trabalho, para os diversos catalisadores estudados. Todas as amostras contendo nióbio apresentam atividades iniciais ligeiramente superiores à da zeólita de partida, porém, a velocidade de desativação é superior à do catalisador puro. Após 2 horas de trabalho, a atividade isomerizante decai de aproximadamente 25% nos catalisadores contendo nióbio, enquanto que na zeólita de partida decai de apenas 13%. Isto se deve à formação de coque que nos catalisadores contendo nióbio é cerca de 30% superior¹².

Seletividade isomerizante

A figura 5, mostra a variação da razão *para/orto*-xileno em função do tempo de trabalho. As zeólitas contendo nióbio apresentam uma razão *para/orto*-xileno 20% superior à do catalisador de partida, ou seja apresentada maior *para*-seletividade. Embora a adição de nióbio favoreça a *para*-seletividade, a razão *para/orto*-xileno é praticamente a mesma para qualquer que seja a taxa de nióbio. Tanto para o catalisador de partida como para os modificados, a razão *para/orto*-xileno é superior à do equilíbrio termodinâmico (1,1)¹³.

Craqueamento do n-heptano

A figura 6, mostra a variação da atividade de craqueamento do n-heptano em função do tempo de trabalho. Os catalisadores contendo nióbio apresentam atividades cerca de 15% superiores à apresentada pela zeólita de partida. A amostra com maior taxa de troca apresenta maior atividade inicial, porém a

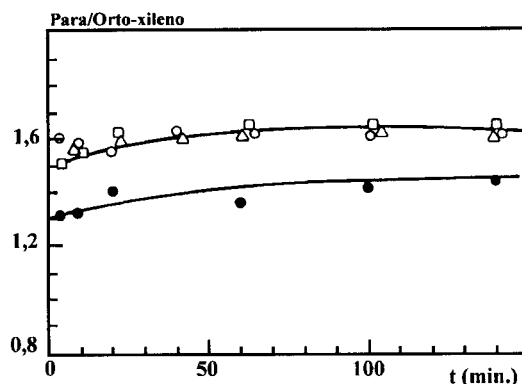


Figura 5. Variação da razão *para/orto*-xileno em função de trabalho; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; Δ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

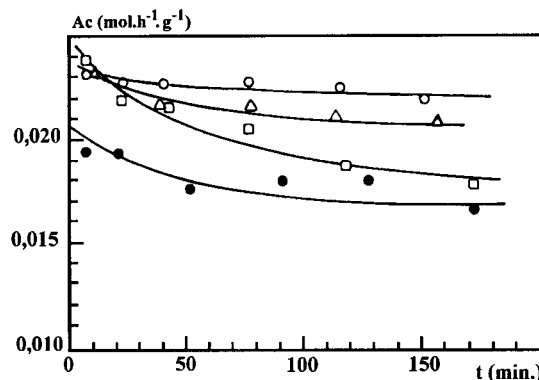


Figura 6. Evolução da atividade de craqueamento (A_c , $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$) em função do tempo de trabalho; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; Δ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

desativação também é bem superior nesta amostra. A atividade decai de $23,5 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, nos primeiros 5 minutos de reação, para $17,5 \times 10^{-3}$ após 2 horas de trabalho.

Os produtos de craqueamento são essencialmente C3 e C4 (90% do produto de craque) sendo que aproximadamente 35% da espécie C3 é olefínico ($\text{C}_3^=/\text{C}_3 \approx 0,55$). As espécies de C4 a C6 são majoritariamente ramificados. O grau de ramificação (*iso*-C4/nC4) decresce com a adição de nióbio (Fig. 7) e se mantém praticamente constante com o aumento do teor de nióbio. A razão olefina/parafina nos produtos de reação diminui com a adição de nióbio, mas não sofre grandes variações com o tempo de reação (Fig. 8).

DISCUSSÃO

A introdução de nióbio, na zeólita HZSM5 provoca uma ligeira diminuição do volume poroso e uma grande alteração nas propriedades difusionais. O coeficiente de difusão do 3MP (cujo diâmetro cinético é aproximadamente 6,2 Å) é cerca de 10 vezes menor nos catalisadores contendo nióbio enquanto que a difusão do nC6, que é uma molécula linear de diâmetro cinético relativamente pequeno (4,9 Å)⁸, diminui apenas de 2 vezes. Isto leva a inferir que não há depósitos de nióbio obstruindo os poros da zeólita. Conforme nota-se pela figura 3, houve um aumento da força ácida acompanhada de um decréscimo no número de sítios fortes, n70, nas amostras contendo nióbio. O aumento da força ácida seguido da redução do número de sítios sugere que a acidez demonstrada pela zeólita modificada vem dos íons nióbio hidrolisados, ou seja, são sítios de Brønsted do tipo (NbOH). Tendo em conta que o diâmetro do cátion Nb^{5+} é 0,70 Å, é de se considerar que as espécies introduzidas na zeólita são volumosas. Esta ideia é reforçada

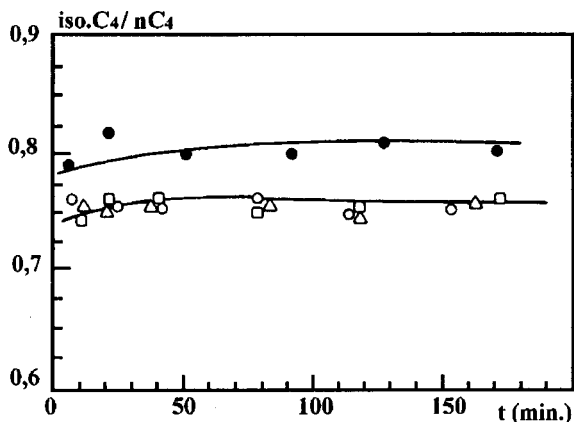


Figura 7. Variação do grau de ramificação (*iso-C4/nC4*) em função do tempo de trabalho; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; △ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

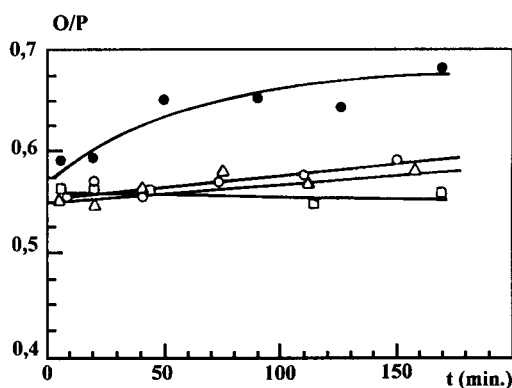
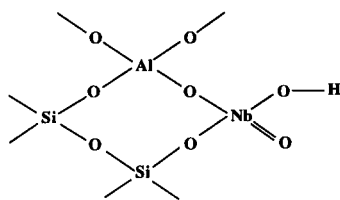


Figura 8. Variação da razão olefina/parafina (*O/P*) em função do tempo de trabalho; • HZSM5; ○ NbZSM5.A; △ NbZSM5.B; □ NbZSM5.C.

pela redução da capacidade de adsorção e da difusividade, observada nas figuras 1 e 2 respectivamente. J. Bernholc et al¹⁴ propõem a existência da seguinte espécie mesmo sobre sílica-alumina com elevada razão Si/Al:



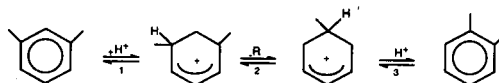
Espécies semelhantes a esta poderiam estar presentes sobre esta zeólita, pois a estabilização do retículo, não exige que o cátion esteja junto ao sítio potencial de troca.

A transformação do *m*-xileno sofre inicialmente um ligeiro aumento devido à introdução de nióbio. A tabela 2 mostra que a variação da atividade isomerizante (extrapolada a tempo zero) por sítio forte ($Q \geq 100 \text{ KJ.mol}^{-1}$) e por hora é superior para os catalisadores contendo nióbio. Esta maior atividade isomerizante se deve a um provável aumento da força ácida. Este aumento de acidez, confirmado pelos resultados das reações pode ser explicado se admitirmos que a isomerização do *m*-xileno ocorre de acordo com o mecanismo descrito abaixo^{15,16}. Inicialmente, ocorre a formação de um íon "benzenium" pela abstração de um próton fortemente ácido da zeólita na etapa 1, com uma posterior transferência intramolecular do

Tabela 2. Atividades iniciais de isomerização (A_i) do *m*-xileno, e de craqueamento (A_c) do *n*-heptano, (A_i e $A_c \times 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}\text{g}^{-1}$).

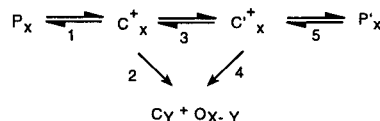
| Catalisador | A_i | A_c | A_i/nA_2 | A_c/nA |
|-------------|-------|-------|------------|----------|
| HZSM5 | 116 | 19 | 351 | 57 |
| NbZSM5.A | 126 | 23 | 394 | 72 |
| NbZSM5.B | 122 | 23.3 | 391 | 72 |
| NbZSM5.C | 119 | 23.5 | 372 | 73 |

grupo metila na etapa 2 (passo limitante) formando assim os isômeros *orto* e *para*-xilenos.



A adição de nióbio modifica o volume poroso e as características difusionais dos catalisadores de forma que fica favorecida a formação do isômero menos volumoso, ou seja do *para*-xileno.

O craqueamento (ou isomerização) de alcanos ocorre de acordo com o esquema apresentado abaixo^{15, 16}.



No estado estacionário, o passo 1 é a formação de um íon carbônio C_x^+ pela transferência de um íon hidreto do alcano P_x para um carbocátion pré-existente. Este íon carbônio C_x^+ pode isomerizar (passo 2) e/ou craquear. O isômero carbocátion C'_x^+ por sua vez, pode ser craqueado (passo 4) ou formar um alcano P'_x (passo 5). O craqueamento do íon carbônio ocorre pela cisão da ligação C-C na posição β à carga positiva. A isomerização ocorre através do deslocamento do grupo alquil. Devido à instabilidade do íon carbônio primário, as quantidades das espécies C1 e C2 nas reações de craqueamento são negligenciáveis.

Assim como na isomerização do *m*-xileno, a atividade de craqueamento do *nC7* varia em função da acidez da zeólita. Quanto maior a força ácida, maior será a atividade de craqueamento¹⁵. Desta forma, os resultados destes testes catalíticos sugerem que a adição de nióbio pode aumentar significativamente a acidez das zeólitas HZSM5 conferindo-lhes aumentos significativos na atividade catalítica.

A presença de nióbio afeta, também, a seletividade, diminuindo, nos produtos, a porcentagem de espécies mais volumosas como *orto*-xilenos e *iso*-C4. A pequena diminuição da razão *iso*-C4/*nC4* (ou *para/orto*-xileno) reforça a idéia do efeito seletivo do nióbio.

CONCLUSÃO

A introdução de nióbio na zeólita HZSM5 leva a uma pequena diminuição da difusividade, bem como, a um aumento significativo da força ácida.

Esta adição leva também a um aumento das atividades iniciais de craqueamento do *n*-heptano e isomerização do *m*-xileno, aumentando, também, a seletividade dos produtos menos volumosos destas reações, porém a formação de coque nos catalisadores contendo nióbio é mais acentuada levando a uma desativação mais rápida.

REFERÊNCIAS

1. Tanabe, K.; Iizuka, T.; *Niobium Technical Report*, NbTR, 1985, Partes II e III.
2. Tanabe, K.; *Catal. Today* **1990**, *8*, 1.
3. Tanabe, K.; Misano, M.; Hattori, H.; Ono, Y.; In *Studies in Surface Sciences and Catalysis*; Elsevier, 1989; vol 51.
4. Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *56*, 2927.
5. Márcelin, G.; Ko, E. I.; Lester, J. E.; *J. Catal.* **1985**, *96*, 202.
6. Shirai, M.; Ichikura, N.; Asakura, K.; Iwasawa, Y.; *Catal. Today* **1990**, *8*, 57.
7. Guth, J. L.; Cauller, Ph; *J. Chim. Phys. et de Phys. Chem. Biol.* **1986**, *83* (3).
8. Breck, W. C.; *Zeolite Molecular Sieves*; John Wiley e Sons; New York, 1974.
9. Gnep, N. S.; Tese de doutorado; Universidade de Poitiers, França, 1982.
10. Cartraud, P.; Guisnet, M.; Magnoux, P.; Mignard, S.; *J. Catal.* **1987**, *106*, 236.
11. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming W. E.; Teller E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
12. Florentino, A.; Cartraud, P., Magnoux, P., Guisnet, M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 496.
13. Stull, D. R.; Westrum, E. F.; *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*; J. Wiley and Sons; New York, 1969.
14. Bernholc, J.; Horsley, J. A.; Murrell, L. L.; Sherman L. G.; Soled, S.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1526.
15. Bourdillon, G.; Gueguen, C.; Guisnet, M.; *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 123.
16. Giannetto, G.; Montes, A.; Gnep, N. S.; Florentino, A.; Cartraud, P.; Guisnet, M.; *J. Catal.* **1993**, *145*, 86.