

AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE OXICARBETOS MISTOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO

L. C. A. Bastos¹, W. R. Monteiro², J. A. J. Rodrigues² e G. M. da Cruz¹

1-Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL)
Pólo Urbo Industrial – CEP: 12600-000 – Lorena – SP – Brasil

Telefone: (0-xx-12)3159-5065 – Fax: (0-xx-12)3153-3224 – Email: claudio@dequi.fauenquil.br

2-Laboratório de Combustão e Propulsão – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Rodovia Presidente Dutra, Km 40 – CEP: 12630-000 – Cachoeira Paulista – SP – Brasil

Telefone: (0-xx-12)3186-9259 – Fax: (0-xx-12)000-0000 – Email: jajr@lcp.inpe.br

RESUMO – Oxicarbeto misto de tungstênio e molibdênio foram sintetizados por redução a temperatura programada sob fluxo de misturas de metano e hidrogênio ou etano e hidrogênio. Como precursores foram utilizados óxidos mistos preparados pelos métodos Pechini ou sol-gel. Testes preliminares com a reação de hidrogenação do benzeno evidenciaram que: o tratamento sob hidrogênio subsequente à síntese aumenta a atividade desses materiais pela remoção de carbono pirolítico presente em sua superfície, que o processo de desativação é acelerado e que a atividade inicial não é recuperada após tratamento sob hélio ou hidrogênio. Recarburações de curta duração, ao contrário, não apenas regeneram os materiais como levam à conversão total do benzeno por períodos prolongados.

PALAVRAS-CHAVE: oxicarbeto misto, tungstênio, molibdênio, hidrogenação, benzeno.

ABSTRACT – Mixed tungsten and molybdenum oxycarbide were synthesized by reduction at programmed temperature under the flow of methane and hydrogen or ethane and hydrogen mixture. Mixed oxides prepared by the Pechini or sol-gel method were used as precursors. Preliminary tests with benzene hydrogenation reaction showed that the treatment under hydrogen subsequent to the synthesis increases the activity of these materials by the removal of the carbon present on its surface; the deactivation process is accelerated and the initial activity is not recovered after treatment under helium or hydrogen. Short-length recarburation treatment, on the other hand, it not only regenerates the materials, but also take them to a total conversion of benzene for stretched periods.

1. INTRODUÇÃO

Carbetos de metais de transição estão sendo aplicados com sucesso em várias reações em substituição a catalisadores de metais nobres suportados, bem mais caros. Entre as reações mais importantes encontram-se as reações de hidrotratamento, tais como hidrogenações, HDS, HDN, HDO e HDM (Furimsky, 2003; Rodrigues *et al*, 2002).

A maior parcela das investigações, concentradas nos carbeto monometálicos de molibdênio e tungstênio, obteve grande diversificação quando Oyama *et al* (1999) passaram a investigar a atividade catalítica de oxicarbeto misto em reações de hidrotratamento.

No presente artigo, óxidos mistos de molibdênio e tungstênio, preparados pelos processos sol-gel e Pechini, foram utilizados

como materiais de partida na síntese de oxicarbetos mistos de molibdênio e tungstênio com razão atômica Mo/W = 1. A técnica empregada foi a redução à temperatura programada (RTP) dos óxidos mistos precursores em presença de mistura carburante constituída de 20% (V/V) de metano em hidrogênio ou 10% (V/V) de etano em hidrogênio. Com a finalidade de avaliação catalítica, empregou-se a reação de hidrogenação do benzeno. Entre os fatores importantes ligados diretamente à atividade catalítica e investigados estão o tratamento final sob fluxo de hidrogênio e o precursor utilizado na síntese do oxicarbeto. Foi efetuado um estudo de reativação destes materiais após os testes catalíticos, tendo em vista que a possibilidade de uma reativação abre melhores perspectivas de emprego industrial para os mesmos.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.Preparação dos Óxidos Bimetálicos pelo Processo Sol-Gel

Foram preparadas soluções de tungstato e molibdato de amônio de forma a obter-se relação atômica 1:1 entre molibdênio e tungstênio. As soluções foram então misturadas e mantidas sob agitação enquanto solução de HCl foi adicionada rapidamente. A agitação foi mantida por 10 minutos e o material resultante permaneceu em repouso por 24 horas, sendo a seguir filtrado. O sólido obtido foi secado em estufa a 60°C até peso constante e finalmente calcinado a 700°C por 5 horas. O processo de mistura entre as soluções foi realizado à temperatura inferior a 15°C, obtendo-se após secagem um sólido branco.

2.2.Preparação dos Óxidos Bimetálicos pelo Método Pechini

Ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol na proporção molar ácido cítrico : etilenoglicol 1 : 6 e o sistema foi mantido sob agitação a 60°C até total dissolução do ácido. Na seqüência, foram

adicionados molibdato de amônio e tungstato de amônio (proporção atômica Mo:W 1:1) mantendo-se agitação e temperatura entre 70 – 80°C até total dissolução dos sais. A temperatura foi então elevada para 140°C e mantida por 1 hora neste patamar. O material resultante (resina escura e viscosa) foi submetido então à seguinte seqüência de etapas: secagem em estufa a 150°C por 24 horas, calcinação a 400°C por 4 horas, seguida de nova calcinação a 700°C por 5 horas.

2.3.Preparação do Óxido de Molibdênio

Óxido de referência MoO₃ foi preparado pela calcinação direta do molibdato de amônio a 480°C por 5 horas.

2.4.Síntese dos Carbetos

O método empregado foi de redução à temperatura programada (RTP) dos óxidos, em reator dinâmico de quartzo submetido a um fluxo de mistura carburante constituída por 20% de CH₄ em H₂ (V/V) com vazão total de 80 ml/min (pressão atmosférica), estabelecida através de controlador mássico MKS modelo 247. Algumas sínteses foram realizadas com mistura carburante constituída por 10% de C₂H₆ em H₂ (V/V) com vazão total de 80 ml/min, com o objetivo de avaliar o efeito do agente carburante. Um forno tubular, acoplado a um controlador de temperatura Presys modelo DCY 2050, encarregou-se de aquecer o reator até temperaturas finais de 700°C ou 750°C. A taxa média de aquecimento foi de 10 K/min da temperatura ambiente até 330°C, 5 k/min até 480°C e 1 K/min até a temperatura final de síntese.

Ao ser atingida a temperatura de síntese, o processo de RTP foi finalizado com cada um dos procedimentos descritos a seguir:

a) o reator foi mantido por 1 hora na temperatura final e mais 15 minutos sob fluxo apenas de H₂ (60 minutos no caso do

catalisador C83MoW), sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;

b) o reator foi mantido por 15 minutos sob fluxo apenas de H₂ assim que a temperatura final foi atingida, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;

c) o reator foi simplesmente resfriado até temperatura ambiente assim que a temperatura final foi atingida.

A reação foi monitorada através do consumo de CH₄/C₂H₆ pela passagem dos gases efluentes em um cromatógrafo a gás Varian modelo GC 3800 equipado com detector de condutividade térmica e coluna Porapak Q. Após a síntese, o reator foi fechado sob atmosfera inerte e o material isolado da atmosfera por ser pirofórico.

Para efeito comparativo, oxicarbeto de molibdênio foi preparado de forma semelhante à relatada anteriormente para os oxicarbeto mistos, no entanto, submetendo o precursor a uma temperatura final de 650°C. Neste caso, o reator foi mantido por 2 horas na temperatura final e mais 15 minutos sob fluxo apenas de H₂, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente ou resfriado diretamente após 2 horas de patamar a 650°C.

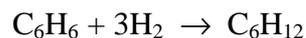
2.5. Caracterização

Os óxidos bimetálicos foram caracterizados por DRX, mediante emprego de difratômetro de raios-X marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação dos difratogramas com o banco de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data). Os carbeto tiveram a área específica avaliada via volumetria de nitrogênio. Esta análise foi realizada em equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova-1000, operando em regime estático. A quimissorção de CO foi a técnica utilizada para avaliação da quantidade de sítios ativos em um dos oxicarbeto preparados. O equipamento utilizado para esta finalidade foi o CHEMBET 3000 da marca Quantachrome,

operando em regime dinâmico e recebendo pulsos de 2 ml de CO.

2.6. Teste Catalítico

A hidrogenação do benzeno foi a reação selecionada com a finalidade de avaliar os oxicarbeto preparados:



O dispositivo experimental utilizado é composto basicamente de banhos termostatizados, reguladores de vazão, saturador, condensador, reator dinâmico diferencial, cromatógrafo a gás. Um microcomputador acoplado ao sistema permite o registro e tratamento dos dados oriundos do cromatógrafo. A mistura reacional (30 ml/min), operando-se a pressão atmosférica, é composta de hidrogênio e benzeno, com a pressão parcial do benzeno fixada em função da temperatura do condensador (7°C). Em todos os testes, utilizou-se 0,5 g do catalisador e temperatura de reação de 150°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta as condições de preparação dos diferentes oxicarbeto. A caracterização por DRX leva a crer que os óxidos mistos obtidos pelos processos sol-gel e Pechini contenham, em proporções diferentes, mistura das fases W_{0,4}Mo_{0,6}O₃ e W_{0,53}Mo_{0,47}O₃.

A Figura 1 exhibe, a título de exemplo, o comportamento típico do processo de RTP para o material C57MoW, no qual fica evidente o consumo de metano. O comportamento foi semelhante para todos os oxicarbeto bimetálicos em estudo e demonstra que as condições empregadas na RTP são satisfatórias. A curva de consumo de metano é semelhante à obtida por Decker *et al.* (1997) na síntese de carbeto de tungstênio.

Tabela 1 Condições empregadas na síntese dos oxicarbetos

Catalisador	Origem do óxido	Temperatura final de síntese (°C)	Patamar à $T_{\text{máx}}$ (h)	Tratamento sob H_2 (h)	Mistura carburante (% V/V)
C53Mo	-----	650	2	0	20% CH_4/H_2
C54Mo	-----	650	2	0,25	20% CH_4/H_2
C57MoW	pechini	750	0	0	20% CH_4/H_2
C58MoW	pechini	750	0	0,25	20% CH_4/H_2
C59MoW	sol-gel	750	0	0,25	20% CH_4/H_2
C63MoW	pechini	750	0	0,25	20% CH_4/H_2
C83MoW	sol-gel	700	1	1,0	20% CH_4/H_2
C88MoW	sol-gel	700	1	0,25	20% CH_4/H_2
C90MoW	sol-gel	700	1	0,25	10% C_2H_6/H_2

Este autor mostra que uma queda inicial no sinal de metano deve-se à sua redução parcial, formando água e CO e, após redução total, um consumo alto é observado devido à formação do carbeta.

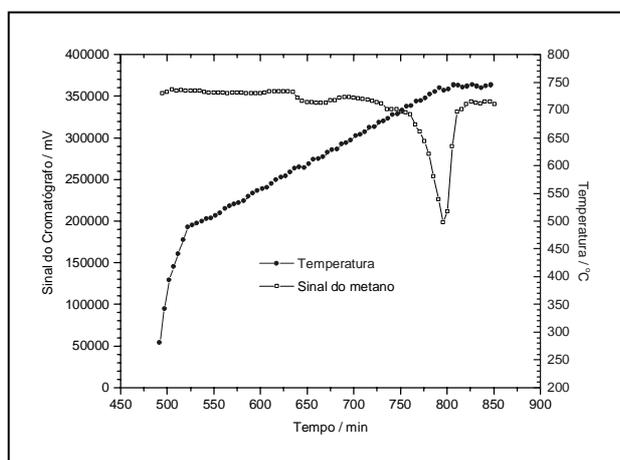


Figura 1 – Consumo típico de CH_4 durante a síntese.

Os oxicarbetos listados na Tabela 1 foram testados na reação de hidrogenação do benzeno.

A Figura 2 mostra o comportamento dos oxicarbetos bimetálicos obtido a partir do processo Pechini (C57MoW e C58MoW) na

hidrogenação do benzeno, antes e após os mesmos serem submetidos a tratamento sob H_2 . O tratamento prévio sobre fluxo de H_2 , antecedendo a reação com benzeno, destina-se a remover um provável excesso de carbono pirolítico recobrindo a superfície do oxicarbeto, proveniente da decomposição do CH_4/C_2H_6 (Iglesia *et al.*, 1992). Da Figura 2 é possível constatar que, sem tratamento sob H_2 , os catalisadores apresentam acentuada desativação e conversões de benzeno no regime estacionário de apenas ~ 8%. Já após tratamento sob H_2 , os mesmos apresentam um patamar em conversão máxima por aproximadamente 1h e conversões de benzeno no regime estacionário de ~ 23%.

Resultado semelhante é observado pelo exame dos oxicarbetos de molibdênio C53Mo e C54Mo. Na Figura 3, constata-se que o tratamento sob H_2 faz com que o oxicarbeto C54Mo apresente alta atividade inicial, durante mais de 1 hora de reação. Ao contrário, na ausência do tratamento sob H_2 , o oxicarbeto C53Mo apresenta alta desativação e atividade próxima a 10% em apenas 20 minutos de reação. Comparando-se a atividade do oxicarbetos C58MoW e C54Mo, ambos tratados com H_2 , não se verifica vantagem do

catalisador misto obtido pelo processo Pechini em relação ao oxicarbeto monometálico.

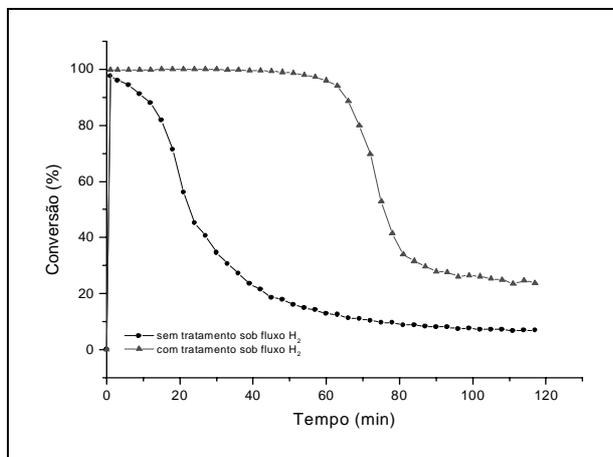


Figura 2 – Influência do tratamento prévio dos oxicarbeto mistos sob hidrogênio na reação de hidrogenação do benzeno (catalisadores C57MoW e C58MoW).

Novos testes foram então realizados com o oxicarbeto misto C59MoW, obtido a partir do processo sol-gel. Este material mostrou-se bem mais ativo, mantendo conversão máxima por 6h de reação, quando o teste catalítico foi interrompido. Não se observou, portanto, desativação neste período.

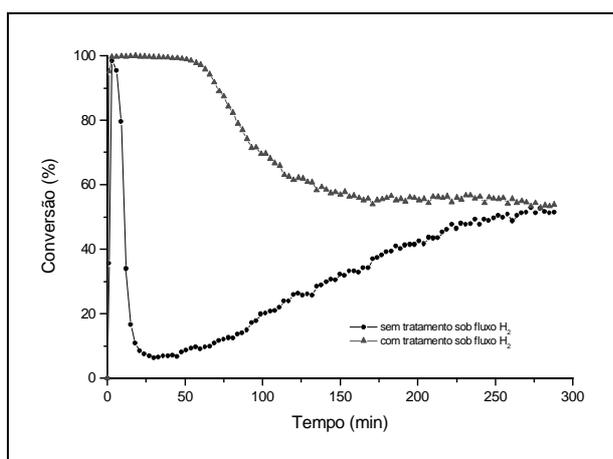


Figura 3 – Influência do tratamento prévio do oxicarbeto de molibdênio sob hidrogênio na reação de hidrogenação do benzeno (catalisadores C53Mo e C54Mo).

Um outro estudo exploratório foi realizado com o objetivo de avaliar uma possível reativação dos oxicarbeto bimetálicos após os testes catalíticos. Definiu-se então uma seqüência de testes com o oxicarbeto C63MoW visando avaliar as condições de reativação deste material após reação de hidrogenação do benzeno. Tal seqüência envolveu sempre a reação de hidrogenação do benzeno, seguida de tratamentos térmicos sob fluxo de hélio ou hidrogênio. Esse oxicarbeto, submetido a reação de hidrogenação do benzeno, manteve uma conversão de 100% por aproximadamente 140 minutos e os testes catalíticos foram interrompidos quando a conversão estava abaixo de 10%.

Inicialmente, foram utilizados tratamentos de reativação do oxicarbeto sob fluxo de hélio a 250°C, 300°C ou 500°C por um período de uma hora e tratamentos sob fluxo de hidrogênio a 400°C ou 500°C por uma hora, a 400°C por 3 horas e a 650°C por 2 horas. Nenhum dos procedimentos de reativação descritos restaurou a condição inicial do primeiro teste catalítico, ou seja, conversão máxima por cerca de 140 minutos. Particularmente, o tratamento sob He não promoveu qualquer ativação significativa no catalisador. Com tratamento sob H₂, observou-se que a conversão inicial chegou a 99% mas a desativação foi contínua, sem presença de um patamar (Figura 4). Brillo *et al.* (1998) investigaram a interação de diferentes adsorbatos, entre eles o benzeno, com o carbeto de tungstênio por espectroscopia eletrônica. Estes autores observaram que o benzeno adsorve-se fortemente sobre superfícies limpas do WC (sem presença de WOx), levando à dissociação da molécula e formação de espécies do tipo CH_x. Sob aquecimento, os fragmentos perdem hidrogênio até que por volta de 1000 K, apenas grafite recobrindo a superfície permanece. Eng Jr e Bent (1997) relataram fato semelhante em superfícies limpas de carbeto de molibdênio.

Estes fatos sugerem que o benzeno deve ser o responsável pelo processo inicial de desativação também no caso dos oxicarbeto mistos e sua forte adsorção não permite que simples tratamentos sob He ou H₂, como os empregados neste trabalho regenerem os sítios ativos iniciais. Desta forma, o carbeto foi submetido a um tratamento de recarburização semelhante ao processo de síntese, porém bem mais rápido. A rampa de aquecimento foi de aproximadamente 8 °C/min até a temperatura de 750°C, mantendo-se neste patamar por 1 hora. Na seqüência, tratamento sob fluxo de H₂ por 15 minutos foi utilizado. O resultado foi positivo, observando-se conversão máxima por 90 minutos, quando a reação foi interrompida (Figura 4).

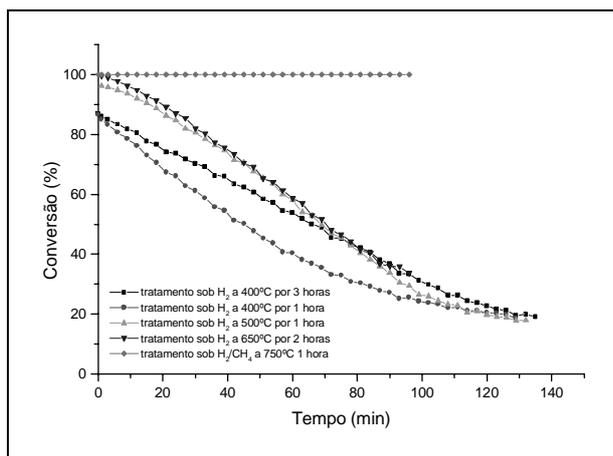


Figura 4 – Evolução da atividade do oxicarbeto C63MoW após diferentes tratamentos de reativação sob H₂ ou após recarburização.

Para o oxicarbeto C83MoW, as condições de síntese foram diferentes, com temperatura máxima de 700°C, 1 hora de patamar nesta temperatura e tempo de tratamento sob H₂ de 60 min. Estas condições o tornaram menos ativo que o oxicarbeto C59MoW, que tem como origem o mesmo precursor (sol-gel). Uma recarburização neste material também produziu bons resultados (Figura 5). A temperatura máxima de 700°C foi alcançada com rampa de aproximadamente 7,5°C/min, mantida neste patamar por 1 hora e

tempo de tratamento sob H₂ de 15 minutos. Neste caso há indícios de que o tratamento inicial sob H₂ por 1 hora foi excessivo, removendo provavelmente o carbono da estrutura do oxicarbeto e não apenas o pirolítico.

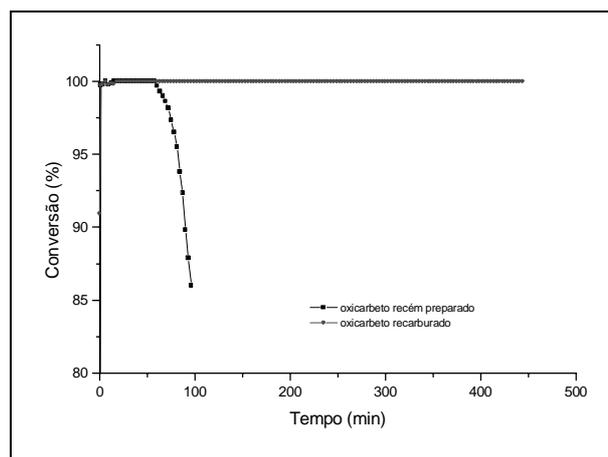


Figura 5 – Influência do tratamento térmico de recarburização sobre a atividade catalítica do oxicarbeto misto C83MoW (sol-gel).

A influência da mistura carburante foi avaliada no oxicarbeto C90MoW, em que a RTP foi realizada com mistura 10% C₂H₆/H₂ (V/V). A desativação foi contínua e acentuada desde o início, não havendo a presença de um patamar em conversão máxima (Figura 6). Ao ser recarburado nas mesmas condições do catalisador C83MoW à exceção da mistura carburante, a atividade permaneceu máxima por mais de 3 horas, sendo interrompida a reação após este período. Fica claro em todos os casos analisados que uma recarburização aumenta a atividade do catalisador quando comparada com a do material recém preparado.

Para possibilitar uma análise mais detalhada da influência de uma recarburização na atividade do oxicarbeto foram avaliadas a área específica e a quimissorção de CO para o catalisador C88MoW, antes e após tal tratamento (Tabela 2). Ribeiro *et al.* (1991) relatam que a quimissorção de CO é de interesse no caso de carbeto porque parece refletir o número de sítios ativos para reações

envolvendo hidrocarbonetos. Choi *et al.* (2000), na avaliação de carbeto de molibdênio (Mo_2C), também utilizaram a quimissorção de CO na avaliação da quantidade de sítios ativos e a reação de hidrogenação do benzeno na avaliação da “qualidade dos sítios”.

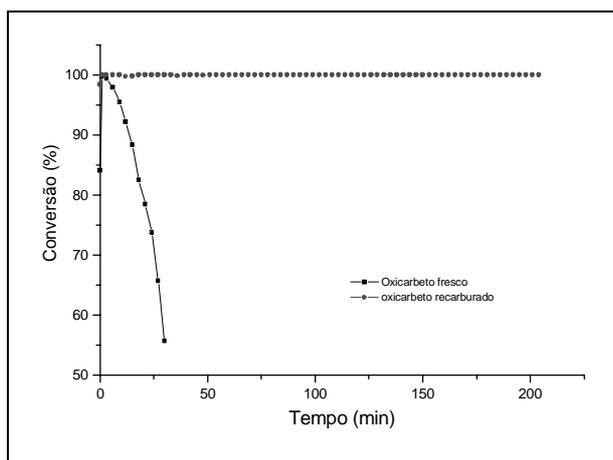


Figura 6 - Influência do tratamento térmico de recarburização sobre a atividade catalítica do oxicarbeto misto C88MoW (sol-gel).

A Tabela 2 evidencia que a recarburização promoveu uma queda de 10% na área específica enquanto a quantidade de moles de CO quimissorvidos aumentou em 6%.

Tabela 2 – Avaliação da área específica e quimissorção de CO para o catalisador C88MoW

Catalisador	Área específica (m^2/g)	Quimissorção de CO ($\mu\text{mol}/\text{g}$)
C88MoW	100	428
C88MoW (R)	90	452

R - recarburado

Observa-se que o número de sítios ativos aumentou, porém somente uma alteração significativa na qualidade dos sítios poderia explicar variação tão acentuada na atividade catalítica após a recarburização.

4. CONCLUSÕES

É possível inferir destes resultados que, o tratamento de limpeza superficial sob H_2 logo após síntese, é essencial para a remoção do excesso de carbono que recobre a superfície ativa dos oxicarbeto. No entanto, é importante salientar a necessidade de otimizar tal tratamento, já que se insuficiente levará à manutenção de resíduos de carbono pirolítico e, se excessivo, reduzirá parte da superfície do oxicarbeto.

Aparentemente, espécies químicas parcialmente hidrogenadas provocam a desativação dos oxicarbeto durante a hidrogenação do benzeno. O tratamento sob mistura CH_4/H_2 ou $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ (recarburização) mostrou ser bastante eficiente, levando a períodos prolongados de funcionamento sem indícios de desativação.

5. BIBLIOGRAFIA

- BRILLO, J.; HAMMOUDEH, A.; KUHLENBECK, H.; PANAGIOTIDES, N.; SCHWEGMANN, S.; OVER, H.; FREUND, H. J. Structural studies of WC(0001) and the adsorption of benzene. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 96, p. 53-60, 1998.
- CHOI, J. S.; BUGLI, G.; MARIADASSOU, G. D. Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides. *J. Catalysis*, v. 193, p. 238-247, 2000.
- DECKER, S.; LOFBERG, A.; BASTIN, J. M.; FRENNET, A. Study of the preparation of bulk tungsten carbide catalysts with $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ carburizing mixtures. *Catalysis Letters*, v. 44, p. 229-339, 1997.
- ENG JR, J.; BENT, B. E. Studies of the adsorption geometry and decomposition mechanisms of benzene on clean and

carbide-modified Mo(110) surfaces using vibrational spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, v. 101(20), p. 4044-4054, 1997.

FURIMSK, E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, v. 240, p. 1-28, 2003.

IGLESIA, E.; RIBEIRO, F. H.; BOUDART, M.; BAUNGARTNER, J.E. Synthesis, characterization, and catalytic properties of clean and oxygen-modified tungsten carbides. *Catalysis Today*, v. 15, p. 307-337, 1992.

OYAMA, S. T.; YU, C. C.; RAMANATHAN, S. Transition metal bimetallic oxycarbides: synthesis, characterization, and activity studies. *J. Catalysis*, v. 184, p. 535-549, 1999.

RIBEIRO, F. H.; BETTA, R. A. D.; GUSKEY, G. J.; BOUDART, M. Preparation and surface composition of tungsten carbide powders with high specific surface area. *Chem. Mater.*, v. 3, p. 805-812, 1991.

RODRIGUES, J.A.J.; MONTEIRO, W.R.; ZOTIN, J.L.; SILVA, V. T.; MIGLIOLI, C.A.; ZACHARIAS, M.A. Niobium-Molybdenum Oxycarbides and Oxynitrides: Synthesis and Catalytic Activity. *4th International symposium on group V compounds "Bicentennial Meeting"*, Toledo, April 9-12, 2002.