

Desenvolvimento de Catalisadores de Ir/W₂C para Aplicação em Sistemas Micropropulsivos de Satélites

* Jorge Paulo Henriques Luis¹, Gilberto Marques da Cruz¹, José Augusto Jorge Rodrigues²

¹FAENQUIL - Departamento de Engenharia de Materiais - Lorena, S.P.

²INPE - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - Cachoeira Paulista, S.P.

pinassasvda@ig.com.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho foram preparados catalisadores de irídio suportado sobre carvão de tungstênio, visando a decomposição da hidrazina, em micropropulsores de satélites. A adição do metal ao carvão objetiva melhorar o desempenho, principalmente em relação à estabilidade de pressão de câmara e tempo de ignição, quando submetidos a testes em micropropulsores de baixo empuxo. Também se estudou a influência do irídio durante a reação de carburação do óxido precursor, bem como a influência da duração do tratamento de eliminação do carbono formado em excesso. Testes catalíticos com a reação de hidrogenação do benzeno foram efetuados visando complementar a caracterização dos materiais preparados.

Catalysis of iridium supported on tungsten carbide were prepared to be used with the hydrazine decomposition reaction in satellites thrust engines. Iridium was added to achieve a better performance when the catalysts would be tested in low thrust engines, with special attention to the stability of chamber pressure and the ignition time. It was also studied the influence of iridium on the precursor oxide carburation, as well as the influence of the treatment which attempted to remove the excess carbon on the materials surface. Catalytic tests with the benzene hydrogenation have been carried out to complement the characterization of the prepared materials

Introdução

Carbeto e nitreto de metais de transição são produzidos pela dissolução de átomos de carbono ou nitrogênio nos sítios intersticiais da rede metálica. Estes compostos têm propriedades físicas e químicas singulares, combinando características de diferentes classes de materiais: ponto de fusão, dureza e resistência mecânica dentro da faixa típica dos materiais cerâmicos e valores de condutividade elétrica e suscetibilidade magnética típicos dos metais¹.

As propriedades destes compostos dependem da sua estrutura eletrônica e de ligação. Eles são geralmente caracterizados por estruturas cristalinas simples: os átomos de metal formam redes de estrutura cúbica de face centrada (fcc), hexagonal compacta (hcp) ou hexagonal simples (hcx), enquanto os átomos de carbono e ou nitrogênio se alojam nos sítios intersticiais, entre os átomos metálicos¹.

Desde o trabalho pioneiro de Levy e Boudart² as propriedades catalíticas dos carbeto e nitreto de metais de transição têm sido investigadas. Os autores

demonstraram que o WC se comporta semelhante à platina nas reações de oxidação do hidrogênio e isomerização do neopentano. Estudos subsequentes mostraram serem estes materiais potenciais catalisadores para uma vasta gama de reações, incluindo hidrogenólise, hidrogenação, desidrogenação e isomerização^{3,4}. Pela teoria moderna, a presença de carbono intersticial aumenta o parâmetro de rede do metal, estreitando a banda "d" que pode assumir ser preenchida numa maior extensão, proporcionando aos metais do grupo VI reatividade química semelhante aos metais do grupo VIII.

Por outro lado, os catalisadores normalmente utilizados para decompor a hidrazina em micropropulsão de satélites são constituídos por metais nobres, tais como Ir, Pd e Pt. Dentre estes metais, o catalisador mais utilizado, denominado Shell 405, contém cerca de 30% (p/p) de irídio altamente disperso em uma alumina especial, contendo micro e macroporos, e apresentando altas resistências térmica e mecânica.

Com o objetivo de desenvolver novos catalisadores para a indústria aeroespacial, Rodrigues et al.⁵ começaram

a estudar a decomposição da hidrazina sobre carbeto e nitreto de molibdênio e tungstênio. No entanto, como os micropropulsores requerem que os catalisadores estejam numa forma moldada, numa primeira etapa Rodrigues⁶ desenvolveu um método de preparação de extrudados dos óxidos precursores de Mo e W. Esses extrudados foram posteriormente carburados e testados em sistema reacional de bancada. O catalisador que mostrou maior atividade inicial a 60°C foi o Mo₂C, sendo no entanto inferior àquele de irídio quando de sua avaliação em micropropulsor. Por outro lado, o catalisador W₂C foi o que apresentou melhor desempenho quando aplicado no micropropulsor de 2N, sendo, em algumas situações, superior ao catalisador metálico suportado.

Santos⁷ preparou catalisadores WC (15m²/g) e β-W₂N (50m²/g) em pó, por reação com temperatura programada. O carvão foi sintetizado pela reação do óxido WO₃ com uma mistura gasosa de CH₄ com NH₃. Observou-se que a obtido pela reação de WO₃ com NH₃. Observou-se que a área específica do nitreto, cerca de 50m²/g, sofreu uma queda de aproximadamente 20% após a passivação sob mistura gasosa de 1% (v/v) de O₂ em He, enquanto a área específica do carvão não acusou influência significativa do oxigênio adsorvido na passivação. O autor constatou a presença de excesso de carbono na superfície do carvão, fato que provocou uma diminuição no valor da área específica em torno de 40%. Este carbono foi removido através de tratamento com H₂ a 750°C por 95 minutos e não se observou, através de análise por difração de raios X, interferência deste tratamento na estrutura original do carvão (hexagonal compacta). O WC com excesso de carbono não apresentou atividade na decomposição catalítica da hidrazina a 40°C, todavia após a retirada do carbono em excesso, este sólido apresentou atividade catalítica seis vezes maior que o β-W₂N. O oxigênio adsorvido superficialmente, oriundo do tratamento de passivação, não afetou a atividade catalítica inicial dos materiais. No entanto, observou-se que os catalisadores passivados desativaram-se mais acentuadamente.

Vieira et al.¹⁰ estudaram o método de obtenção de extrudados macroporosos de WO₃, visando aumentar o volume de poros na faixa de diâmetros entre 100 e 1000nm. Estes extrudados foram posteriormente carburados diretamente ou via nitratação intermediária, obtendo-se áreas específicas de 42m²/g para o W₂C, sintetizado via nitreto, e 21m²/g para o WC preparado pela carburação direta do óxido¹¹. A aplicação destes materiais no micropropulsor evidenciou uma baixa atividade inicial do carvão de tungstênio nas partidas a frio e um alto tempo de resposta. Estes fatores fizeram com que a hidrazina penetrasse ainda líquida no interior dos grãos do catalisador provocando sobrepressões que comprometeram a resistência dos extrudados.

Até o momento, de todos os carbeto e nitreto testados na decomposição da hidrazina em micropropulsor, o W₂C mostrou-se aquele

comportamento mais próximo ao do catalisador comercial Shell 405 (30% Ir/AO₂). No entanto, subsistem até o presente momento problemas ligados ao maior tempo de ignição, que provocam a penetração de hidrazina líquida no interior dos poros e, conseqüentemente, quando da ignição, levam a sobrepressões internas que podem provocar uma fragmentação prematura dos extrudados.

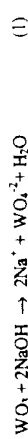
Com o objetivo de melhorar o desempenho do W₂C, surgiu a idéia de preparar este material com um baixo teor de Ir, depositado preferencialmente sobre a superfície externa dos extrudados, visando minimizar desta forma as limitações destes novos catalisadores em desenvolvimento no Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP).

Além disso, julgou-se conveniente aprofundar os estudos experimentais ligados à etapa de redução, visto que a mesma, se incompleta, deixa carbono polimérico sobre a superfície do catalisador e, se excessiva, destrói parte do carvão, levando ao aparecimento de W metálico.

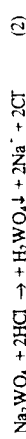
Experimental

Preparação dos extrudados de WO₃

O óxido utilizado foi o WO₃, marca Labsynth e 99,5% de pureza. Este óxido foi transformado em seu tungstato, solúvel, mediante ataque a quente com solução concentrada de NaOH, marca Merck e 99,8% de pureza (equação 1).



A seguir a solução foi resfriada para cerca de 0°C e iniciou-se a precipitação do ácido tungstico (equação 2) através da adição de HCl (37%, Merck), em excesso, sob agitação:



O precipitado foi então filtrado e lavado com uma solução de NH₄Cl 1% para eliminar, por troca iônica, o sódio residual cuja presença poderia vir a prejudicar o desempenho do futuro catalisador. Já o NH₄⁺ foi eliminado durante a calcinação.

A seguir, o precipitado foi submetido a secagem. Esta etapa é de suma importância por influir acentuadamente na resistência mecânica final do extrudado. A secagem ao ar foi efetuada em três etapas consecutivas: a 25°C por 24 horas; a 60°C por 24 horas; e a 120°C por 24 horas.

O sólido foi macerado após o que se realizou uma redispersão do ácido tungstico em álcool etílico. Seguiu-se a peptização com solução de NH₄OH (10% v/v) até se obter uma pasta passível de extrusão.

As extrusões foram realizadas com um dispositivo de prensagem e extrusão, dispondo de um orifício de saída de aproximadamente 2mm de diâmetro.

O tratamento térmico ao ar, posterior à extrusão, compreendeu as seguintes etapas: a 25°C por 24 horas; a 60°C por 24 horas; e a 120°C por 24 horas.

Subsequentemente os extrudados de H_2WO_4 foram cortados na forma de pequenos cilindros com cerca de 2mm de comprimento.

Finalmente obtiveram-se os extrudados de WO_3 pela calcinação dos extrudados de H_2WO_4 , de acordo com a seguinte programação de temperatura: de 25°C a 600°C em 5 horas, mantendo-se esta temperatura por mais 2 horas.

Impregnação dos extrudados de WO_3

Os extrudados de WO_3 foram imersos em uma solução de H_2IrCl_6 , 0,6N HCl, com concentração (68,03g/L), suficiente para preparação de um catalisador de teor metálico máximo de 4,3%(p/p), caso todo o metal se depositasse sobre o óxido WO_3 .

O óxido permaneceu imerso nesta solução impregnante por 24 horas, a 25°C e sem agitação, após o que se procedeu à filtração e secagem em três etapas: a 25°C por 24 horas; a 60°C por 24 horas; e a 120°C por mais 24 horas.

Foram preparados dois lotes de 15g cada um, sendo que os resultados de caracterização obtidos (teor metálico e quimissorção de H_2) foram reprodutíveis.

Carburização

Para carburação as amostras foram colocadas em um reator tubular diferencial de quartzo, com cavidade para colocação de um termopar, possibilitando o controle e monitoramento da temperatura do leito reacional.

Foram utilizados os gases CH_4 (Air Liquide >99,999%), He (Air Liquide >99,999%), O_2 (White Martins >99,999%) e H_2 (Air Liquide >99,999%) cujas vazões foram controladas por um controlador massico de vazão (MKS - 247C), com quatro canais.

A composição da mistura gasosa efluente do reator foi monitorada com o auxílio de um cromatográfico a gás (Varian 3800) equipado com detector de condutividade térmica e coluna OV101, conectado a um microcomputador. Os termopares do forno e do leito reacional foram ligados a um indicador digital multiponto (Pressys DMY-2015) o qual, por sua vez, encontrava-se conectado a um microcomputador, registrando-se assim os valores das temperaturas do forno e do reator.

A composição da mistura carburante empregada na carburação foi de 80% de CH_4 em H_2 , e a velocidade espacial de 13500h⁻¹. O óxido impregnado com Ir foi submetido, sob fluxo desta mistura carburante, à seguinte programação de temperatura:

- 25°C a 400°C em 2h
- 400°C a 500°C em 1h

- 500°C por 3h
- 500°C a 700°C em 3h

Monitorando-se o consumo de CH_4 , foi possível interromper a reação tão logo o sinal deste gás retornou ao patamar inicial.

Eliminação do Excesso de Carbono

A remoção do carbono polimérico depositado na superfície dos materiais foi efetuada por tratamento sob fluxo de H_2 (50cm³/min) a 700°C.

Com o objetivo de observar o efeito da duração desta etapa sob a área específica e o número de sítios capazes de quimissorver H_2 , foram empregados diferentes tempos de tratamento. Os catalisadores preparados foram designados por Ir/W-C, seguindo-se os índices 0, 15, 25, 30, 45 e 90 consoante a duração, em minutos, do tratamento sob H_2 , destinado à remoção de carbono polimérico da superfície dos materiais.

Passivação

Após o tratamento sob fluxo de H_2 , seguiu-se a passivação com 1% v/v de O_2 em He (50cm³/min) por 60 minutos, visando evitar uma oxidação violenta quando da exposição do material à atmosfera. Os materiais finais foram guardados em ampola sob vácuo, a fim de impedir que os mesmos sofram uma reoxidação quando expostos ao ar, a qual pode levar o carboeto formado novamente a óxido, como já foi constatado por Brayner².

Caracterização dos Catalisadores

Os materiais preparados foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

Difração de Raios X

Com o objetivo de se determinar a estrutura cristalina dos materiais preparados neste trabalho, os mesmos foram submetidos a análise por difração de raios X. Os difratogramas obtidos foram comparados com os das fichas padrões do ICPDS permitindo, assim identificar as fases presentes.

Esta técnica foi realizada em dois aparelhos: um difratômetro Phillips, modelo PW1840, com radiação Ka de um tubo de cobre e comprimento de onda de 0,154nm e outro de marca Siemens. As leituras foram realizadas varrendo-se o ângulo de incidência de 10 a 85° numa velocidade de 0,33° por minuto.

Fisissorção de N_2

A área específica dos sólidos foi determinada pela aplicação do método de BET (Brunauer, Emmett et Teller) com fisissorção de N_2 . Este método consiste na determinação do volume de uma monocamada de N_2 adsorvida na superfície do material, e posterior cálculo da

Análise Química Elemental

A análise química elemental dos materiais preparados foi realizada quer no CDM - UFSCAR, quer no DEMAR - FAENQUIL. Os teores mássicos de carbono e oxigênio foram determinados por combustão do sólido. O teor de Irídio foi determinado por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) em espectrômetro ARL 3410.

Quimissorção de Hidrogênio (QH)

As medidas de quimissorção de hidrogênio foram efetuadas em aparelho volumétrico. As amostras foram submetidas a pré-tratamento a 250°C, sob fluxo de H_2 (60cm³/min), por uma hora seguida de vácuo por mais uma hora. Obteve-se uma primeira isoterma, a temperatura ambiente, sendo a amostra submetida novamente a vácuo após o que se obteve uma segunda isoterma. A quantidade de hidrogênio quimissorvido irreversivelmente à temperatura ambiente foi obtida pela diferença entre a primeira e a segunda isoterma, extrapolada para pressão zero.

Teste Catalítico com a Hidrogenação do Benzeno

Para o teste catalítico com a reação de hidrogenação do benzeno, as amostras foram maceradas e colocadas em um reator tubular diferencial de quartzo. A temperatura do reator foi controlada por um forno tubular ligado a um controlador de temperatura, marca Markare. Os testes foram realizados a pressão atmosférica e a vazão dos gases na entrada foi ajustada por um controlador mássico de vazão (Matheson).

As amostras com cerca de 200mg foram pré-ativadas sob fluxo de hidrogênio, sendo aquecidas até 250°C em 30 minutos, permanecendo neste patamar por mais 60 minutos. A mistura reacional constituiu de H_2 (38,83Torr) e de C_6H_6 (682,17Torr). A temperatura de reação foi fixada em 140°C por 150 minutos. A composição do gás de saída foi monitorada por um cromatômetro a gás CG-90 equipado com detector de condutividade térmica, e conectado a um microcomputador para registro dos dados.

Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor de 2N

Alguns catalisadores foram testados em um micropropulsor de 2N, com a reação de decomposição da hidrazina. Após carregamento, o micropropulsor foi instalado em câmara de vácuo e a reação foi efetuada mediante disparos intermitentes ou contínuos, com duração de até minutos. A reação foi iniciada com

partida a quente (120°C). E os parâmetros medidos foram temperatura, pressão e empuxo.

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta o consumo de CH_4 como função do tempo de reação, para os materiais contendo Ir, enquanto a figura 2 se refere ao consumo verificado para o material designado por W-C-45, preparado para servir como referência. Este último foi escolhido como tal para permitir a investigação das possíveis influências da introdução de Irídio sobre a textura do carboeto.

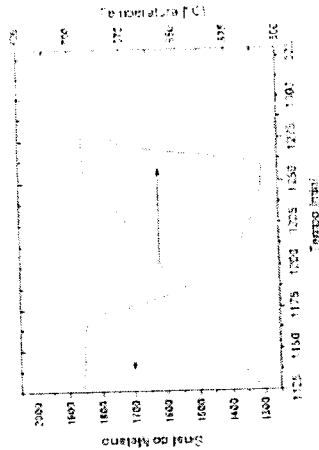


Figura 1. Consumo de CH_4 para o material Ir/W-C

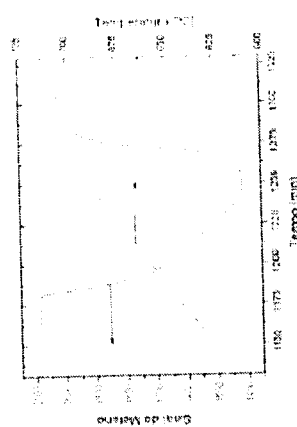


Figura 2. Consumo de CH_4 para o material W-C

As figuras 1 e 2 mostram o mesmo comportamento, indicando que o irídio não afetou o consumo de CH_4 . No entanto, as análises por DRX mostraram que os materiais contendo irídio apresentaram uma mistura das fases WC e W₂C (figura 3). É interessante observar que, no caso do material sem irídio (W-C-45), a carburação levou quase exclusivamente à formação da fase W₂C, o que permite supor que o Ir tenha papel promotor na formação da fase WC. Ainda por DRX constatou-se que, para os materiais

contendo irídio, o aumento da duração do tratamento de redução levou a um incremento acentuado da fase W₂C, o que pode ser imputado à incorporação do carbono polimérico na estrutura do material (figura 3).

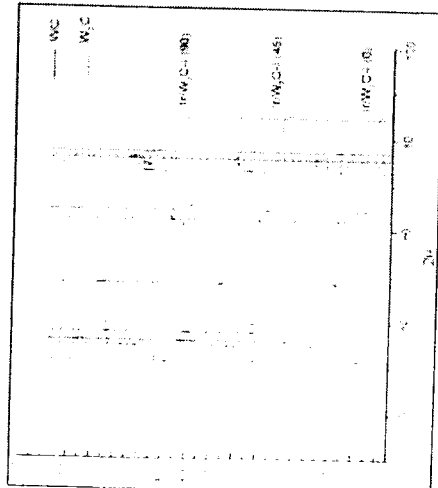


Figura 3. Caracterização por DRX das amostras Ir/W₂C-0, Ir/W₂C-45, Ir/W₂C-90

Figura 3 Caracterização por DRX das amostras Ir/W₂C-0, Ir/W₂C-45, Ir/W₂C-90

A figura 3 não evidencia qualquer alteração em relação aos padrões JCPDS provocada pela presença de irídio.

Tabela 2. Medidas de Área Específica (BET) e de quantidade de H₂ quimissorvido irreversivelmente

Catalisador	Tempo de tratamento c/ H ₂ a 700°C [min]	Volume Específico de poros [cm ³ /g]	Área Específica [m ² /g]	QH (μmoles H ₂ /g _{cat})	Y (nº de sítios/g _{cat})
W ₂ C-45	45	0,029	33,0	4,0	0,48x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-0	0	0,039	28,8	0	0
Ir/W ₂ C-15	15	0,037	28,4	1,9	0,23x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-25	25	0,044	29,8	3,5	0,42x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-30	30	0,044	30,6	4,0	0,48x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-45	45	0,045	30,4	5,5	0,66x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-90	90	0,041	27,0	3,3	0,40x10 ¹⁹

Quando da realização dos testes catalíticos de hidrogenação, empregando-se o material Ir/W₂C-45 previamente passivado sob Q e guardado sob vácuo, constatou-se que um simples tratamento de pré ativação sob H₂ mostrou-se inadequado, já que o mesmo mostrou-se praticamente inativo, o que poderia ser atribuído à existência de carbono polimérico sobre sua superfície. Novos testes efetuados "in situ", logo após a carburização

seguida de redução, permitiram constatar que o material Ir/W₂C-45 mostrou-se extremamente ativo, inclusive com desempenho superior ao do material Ir/WO₃, submetido ao mesmo tratamento. Tais resultados permitiram suspeitar de que o tratamento de passivação sob O₂ leva a uma perda irreversível da atividade, já que os carbetos são pirrofícos, e tal hipótese foi confirmada por um terceiro tipo de tratamento, também "in situ", consistindo de

carburização, passivação sob O₂ e redução sob H₂, do qual resultou novamente um material inerte na hidrogenação do benzeno. Pode-se supor, observando-se os resultados dos três tipos de testes, que o segundo tratamento leva a um conjunto de sítios metálicos e carbídicos de alta atividade e que a passivação, visando proteger o material quando exposto ao ar, conduz a uma oxidação de toda a superfície do Ir/W₂C-45.

Os resultados preliminares com a reação de decomposição da hidrazina, obtidos no banco de testes com micropropulsor de 2N, evidenciaram que a presença de Ir leva o material Ir/W₂C-45 a apresentar um comportamento mais estável, sem grandes picos de sobrepressão, quando comparado com o material sem irídio (W₂C-45). Dadas as severas condições redutoras desta reação, a alta temperatura e pressão, pode-se inferir que o óxido superficial formado quando da passivação foi eliminado, levando o irídio ao estado metálico. A maior estabilidade obtida mostra que a adição de um teor muito baixo de irídio ao W₂C foi suficiente para que o tempo de ignição fosse drasticamente diminuído, evitando assim que hidrazina líquida penetrasse nos poros, o que levaria inclusive a uma ruptura dos extrudados, por sobrepressão.

Conclusões

As principais conclusões são:

A presença de um pequeno teor de irídio (1,06% p/p) depositado sobre WO₃ leva, durante o procedimento de carburização, à formação de uma mistura de fases W₂C e W₂C, fenômeno este não observado quando tal reação é efetuada nas mesmas condições com o emprego exclusivamente de WO₃, levando apenas a W₂C.

O recobrimento superficial tanto de W₂C quanto de Ir/W₂C por uma película de carbono foi observado, levando à necessidade de sua remoção. No entanto, um tratamento de passivação sob O₂, antecedendo redução sob H₂, levou a materiais inertes na reação de hidrogenação do benzeno. Ao contrário, a redução sob H₂ executada "in situ" e imediatamente após a carburização conduziu a materiais extremamente ativos nesta reação,

sendo que o material Ir/W₂C apresentou desempenho muito superior ao do W₂C. Finalmente, a presença de irídio na decomposição da hidrazina em micropropulsor de 2N mostrou-se útil, levando a um comportamento mais estável já que, ao impedir a entrada do propelente líquido nos poros dos extrudados, evitou picos de sobrepressão e o aparecimento prematuro de rupturas na estrutura do sólido.

Agradecimentos

Ao INPE, à FAPESP e à FAENQUIL.

Referências Bibliográficas

1. J. G. Chen *Chem. Rev.* 1996, 96, 1477.
2. R. L. Levy; M. Boudart *Science* 1973, 181, 547.
3. V. Keller; P. Wehrer; F. Garin; R. Ducros; G. Maire *Journal of Catalysis* 1997, 166, 125.
4. Y. Zhuang; A. Frennet *Journal of Catalysis* 1996, 163, 223.
5. F. Garin; V. Keller; R. Ducros; A. Müller; G. Maire *Journal of Catalysis* 1997, 166, 136.
6. J. B. Clardiger; A. P. York; A. J. Brungs; C. Marquez-Alvarez; J. Sloam; S. C. Tsang; M. L. Green *Journal of Catalysis* 1998, 180, 85.
7. J. A. J. Rodrigues; Patente, International Publication Number WO 96/35510.
8. Rodrigues, J. A. J., Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1996.
9. J. O. Santos, Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1998.
10. R. Vieira; J. A. J. Rodrigues; G. M. Cruz 9º Congresso Brasileiro de Catalise, Águas de Lindóia, 1997.
11. R. Vieira, Tese de Mestrado, Faenquil, Lorena, 1999.
12. R. Brayner, Tese de Mestrado, Faenquil, Lorena, 1997.