



ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO SISTEMA Co-Mo-C EM REATOR DE LEITO FIXO SOB ATMOSFERA DE CH₄/H₂

C. P. B. de ARAÚJO¹, C. P. de SOUZA¹, J. F. de SOUSA¹ e F. de A. O. FONTES²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química
e-mail: carlson@ufrnet.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Mecânica
e-mail: francisfontes@bol.com.br

RESUMO – Este trabalho é parte de um projeto em desenvolvimento em parceria com a Universidade Federal do Ceará (UFC), a Universidade Federal do Rio Grande do Norte e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE-UFRJ), tendo como objetivo geral a produção de combustíveis líquidos através de reações de Fischer-Tropsch. O DEQ da UFRN ficou responsável pela síntese e caracterização dos catalisadores do tipo carbeto bimetálico de molibdênio e cobalto. É objetivo deste trabalho o estudo da obtenção do carbeto bimetálico de molibdênio e cobalto com diferentes percentagens de cobalto (5 e 10%), a partir de heptamolibdato de amônio e nitrato de cobalto através da reação de redução-carbonetação em forno tubular de leito fixo com atmosfera controlada de metano (CH₄) (5%) e hidrogênio (H₂)(95%) à pressão atmosférica, e temperatura de 660°C. Os precursores foram sintetizados utilizando as rotas: sólido – sólido e úmida, seguido de análises por TG/DTA. O material sintetizado foi caracterizado por Difractometria de Raios-X.

PALAVRAS-CHAVE: carbeto bimetálico de molibdênio e cobalto; reator de leito fixo; metano; hidrogênio.

1. INTRODUÇÃO

O Rio Grande do Norte tem potencial em ocorrências de molibdênio associada à produção de sheelita, uma vez que, juntamente a esta, materiais ricos em molibdênio são extraídos. Tal produção se dá principalmente na mina Brejuí localizada no município de Currais Novos. A substituição de metais convencionais, normalmente importados, para aplicação como catalisadores na geração de gás de síntese, por metais existentes em recursos minerais da região ajudam a viabilizar economicamente a sua produção e agregar valor econômico e tecnológico à matéria prima disponível.

Atualmente utilizam-se catalisadores a base de metais nobres em diversas áreas da indústria química, principalmente na química fina em reações como a hidrodesaromatização de compostos, hidrodessulfurização, oxidação catalítica, hidrogenação, e outros. A substituição de catalisadores a base de metais nobres por catalisadores de metais de transição é de suma importância devido à diminuição dos custos, além de se tratar de uma utilização dos metais de transição disponíveis na região, atualmente desvalorizados.

Os catalisadores à base de metais de transição, em relação aos catalisadores de metais nobres, apresentam vantagens como,



por exemplo, semelhante atividade catalítica, porém com elevada tolerância a enxofre, além de proporcionarem uma redução de custos. (Rocha *et al.*, 2004).

Os carbeto de metais de transição são compostos intersticiais nos quais átomos de carbono ocupam os vazios de uma rede cristalina constituída pelos átomos do metal de transição. São materiais duros, refratários e resistentes à corrosão, com propriedades físicas características, tanto de metais, como de materiais cerâmicos. Tradicionalmente os carbeto de metais de transição são obtidos a altas temperaturas (1200°C), o que representa um acréscimo de custos na sua produção, porém, a rota de produção do carbeto bimetálico de molibdênio e cobalto desenvolvida no Departamento de Engenharia Química da UFRN, tem-se empregado temperaturas relativamente mais baixas (660°C – 750°C).

A escolha pela síntese do carbeto bimetálico, ao invés do monometálico, deve-se principalmente à necessidade de um aumento de área superficial de contato e de sítios catalíticos, promovendo assim um aumento de atividade em relação ao carbeto monometálico.

No presente trabalho o carbeto bimetálico de molibdênio e cobalto foi sintetizado com duas percentagens de cobalto, 5% e 10% (% molar), e em seguida caracterizado por Difractometria de Raios-X. O tamanho do cristalito foi determinado através do refinamento da microestrutura usando método de Rietveld.

2. METODOLOGIA

No presente trabalho foram propostas duas rotas para a obtenção do precursor de molibdênio e cobalto a ser reduzido pela atmosfera de metano e hidrogênio no reator de leito fixo para a formação do catalisador.

A primeira metodologia estudada consistiu em promover uma reação do tipo sólido-sólido entre os dois reagentes, heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de cobalto $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, para fins de interação entre os dois metais de interesse Mo e Co. Inicialmente diminuiu-se a granulometria de cada reagente por cominuição manual, em almofariz de ágata, visando um aumento da superfície de contato, seguida da mistura, em almofariz, dos reagentes, conforme proposto por Al-Megren *et al.*, (2007).

A segunda via proposta consistiu em uma sequência de passos via úmida para obtenção do sólido contendo os metais de interesse. Inicialmente aos dois reagentes $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ é adicionada uma quantidade definida de água, em função da massa da amostra, e o sistema obtido é submetido à agitação contínua por 48 horas. Após esse período o sistema é aquecido até a temperatura de 85°C para que haja a evaporação parcial da água, sendo em seguida promovida uma maior desidratação do sólido em forno a 100°C, segundo modificações das metodologias propostas por Griboval-Constant *et al.*, (2004) e Vieira *et al.*, (2010).

Após a mistura reacional dos dois reagentes, tendo sido aplicada a primeira ou segunda metodologia, o sólido obtido é submetido à reação de carbo-redução em forno tubular de leito fixo com atmosfera controlada de metano (CH_4 , 5%) e hidrogênio (H_2 , 95%) e vazão total de 15 L/h. Primeiramente é realizada a purga do material com inerte (Ar), e em seguida inicia-se o fluxo dos gases reagentes. O sólido é então submetido a tratamento térmico, no qual a temperatura é elevada até a temperatura desejada, na faixa de 660 a 750°C, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, permanecendo em cada temperatura por 180 minutos. Finalmente, o material é resfriado até temperatura ambiente, de



acordo com o proposto por Gomes *et al.*, (2006), a fim de se obter a fase de interesse.

Inicialmente foi realizado ensaio utilizando a temperatura de 660°C. Porém outras temperaturas serão testadas no intervalo de 600°C a 750°C, para que se possa otimizar a faixa de obtenção da fase de interesse.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Precusores sintetizados por ambas as metodologias e com 5% de teor de cobalto foram analisadas por TG/DTA (Thermal Gravimetry Analysis/ Differential Thermal Analysis), em atmosfera oxidante entre as

temperaturas de 25°C e 700°C, a fim de analisar a degradação dos pós em função da temperatura, bem como determinar a faixa em que seriam realizadas as reações de redução - carbonetação.

Nas análises realizadas foi verificado que a perda de massa para a amostra sintetizada via úmida foi de 18,62% (Figura 1), enquanto que para a rota da reação no estado sólido a perda de massa foi de 18,16%. Estas perdas, em ambos os casos, estão associadas às reações endotérmicas (Figura 2).

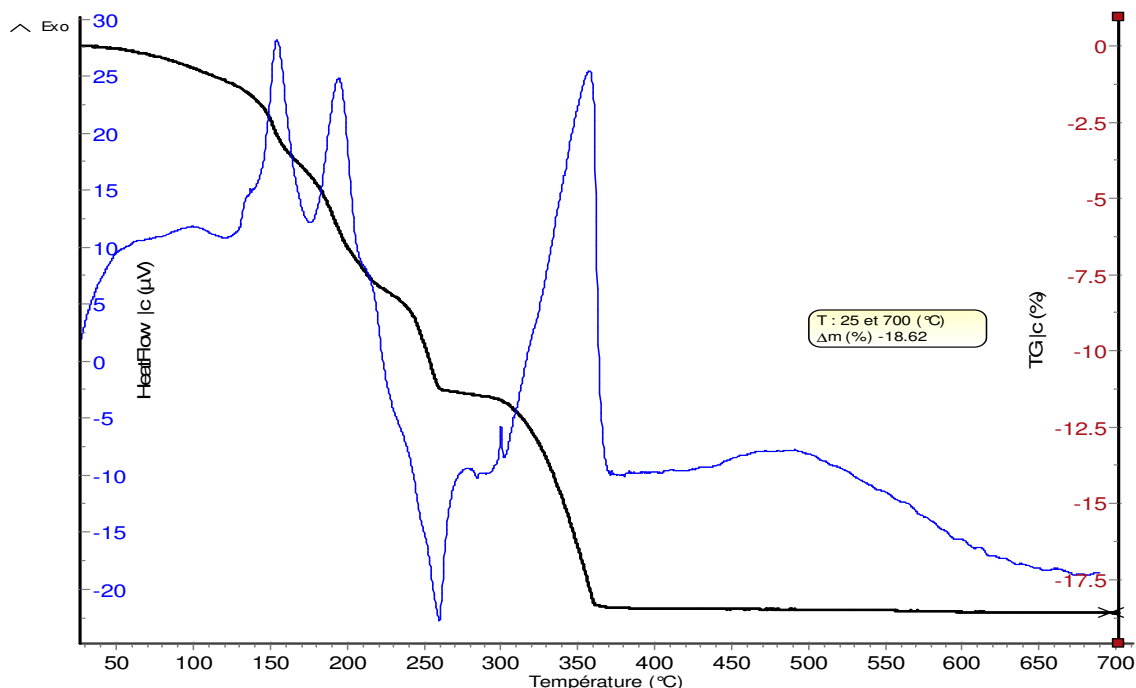


Figura 1 – TG/DTA da amostra de precursor sintetizada via impregnação incipiente úmida.

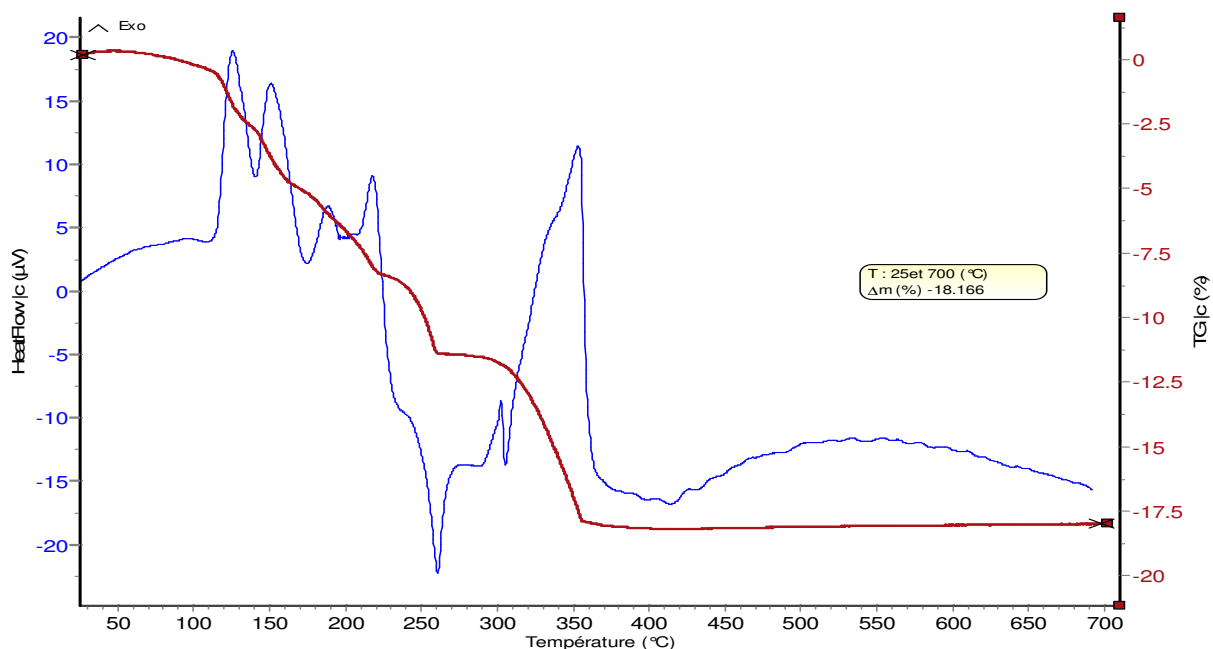


Figura2 – TG/DTA da amostra de precursor sintetizada via reação no estado sólido

Comparando os resultados das análises de TG/DTA observa-se que os eventos de perda de massa se deram aproximadamente nos mesmos intervalos (50 a 400°C) e que a perda total da massa foi de mesma ordem (18%). Isto mostra que os sólidos obtidos após aquecimento são similares, para ambas as metodologias, alterando-se somente a maneira como se dá essa perda de massa.

A metodologia de síntese através de reação via úmida, parece promover uma maior interação entre os dois metais de interesse, uma vez que na sua análise por TG/DTA observam-se curvas mais suaves de perda de massa, levando a crer que esta metodologia conduz a um produto mais uniforme.

Apesar disso, o ensaio TG/DTA não é o melhor indicador de qual das metodologias deveria ser utilizada para promover a formação de uma fase contendo os dois metais de interesse.

Para tanto, foram realizadas análise de DR-X de amostras de precursores sintetizadas por ambas as metodologias e pré-calcinadas a 500°C, temperatura na qual,

pelo ensaio de TG/DTA, verifica-se que não ocorre perda significativa de massa (Figura 1 e Figura 2), para que fosse comparado o fator formação de fase contendo cobalto e molibdênio.

A análise por DR-X da amostra sintetizada via reação no estado sólido apresentou, em comparação com a amostra sintetizada via úmida, maior número de picos associados à fase CoMoO_4 , fase de interesse, uma vez que representa a interação entre os dois metais.

Em posse destes dados, a metodologia de impregnação através de reação no estado sólido foi escolhida como mais indicada na síntese do precursor do carbetto, não só pelo fato de proporcionar uma maior obtenção da fase de interesse, mas também por ser mais simples e de rápida execução.

Tendo sido feita a escolha da metodologia, foram sintetizadas duas amostras de precursor (com 5% e 10% de Co), as quais foram levadas ao reator de leito fixo e submetidas à reação de carbo-redução. O espectro DR-X destas amostras segue como mostrado nas Figuras 3 e 4.

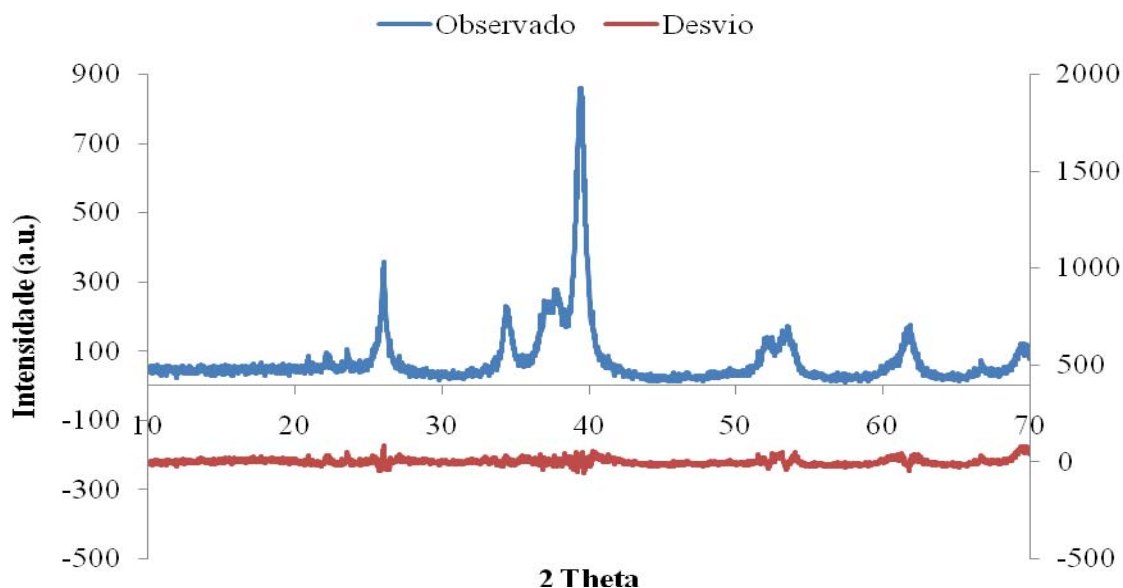


Figura 3. Espectro DR-X da amostra de catalisador com 5% molar de cobalto e $T = 660^{\circ}\text{C}$

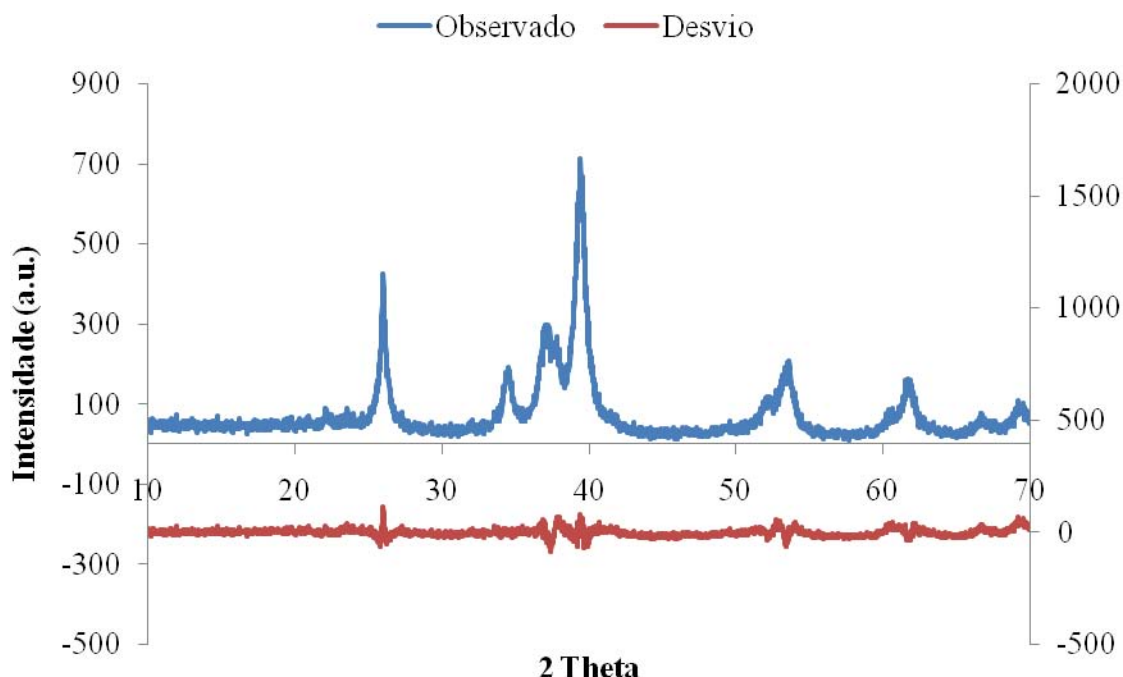


Figura 4. Espectro DR-X da amostra de catalisador com 10% molar de cobalto, e $T = 660^{\circ}\text{C}$

Para a amostra com 5% de cobalto, submetida ao tratamento reacional com temperatura de 660°C (Figura 3), foi obtida

uma associação de três fases distintas: Mo_2C (carbeto de molibdênio), MoO_2 (óxido de molibdênio) e CoMoO_4 (óxido misto de



cobalto e molibdênio). O refinamento da microestrutura foi realizado utilizando o método de Rietveld, obtendo um valor de desvio em relação às cartas de referência de $S = 2,069$ e tamanho médio do cristalito de 16,89 nm.

No DR-X da amostra sintetizada com teor de cobalto 10%, submetido ao mesmo tratamento reacional da amostra com 5% de cobalto, foram observadas as mesmas fases (Mo_2C , MoO_2 e CoMoO_4) porém, no

refinamento da microestrutura foi obtido um valor de desvio $S = 2,113$, ou seja, houve um desvio maior em relação às cartas analisadas, e o tamanho médio do cristalito foi ligeiramente superior 19,66 nm, o que evidencia uma provável influência do fator cobalto na estrutura do sólido obtido.

Os dados obtidos são apresentados na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1 – Dados de refino da microestrutura

% de Co	S	Tamanho(nm)	Fases (carta de referência)
5	2,069	16,89	Mo_2C (71-0242), MoO_2 (32-0671), CoMoO_4 (15-0439)
10	2,113	19,66	

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem observar que os valores dos tamanhos de cristalito são da mesma ordem de grandeza, não ocorrendo grandes diferenças (16,89 e 19,66 nm) para os percentuais de cobalto de 5 e 10 %, respectivamente.

As fases obtidas na reação de carbo – redução realizada no reator de leito fixo após 3 horas de reação na isoterma 660°C, com 15 L/h de uma vazão de mistura de CH_4 / H_2 contendo 5% de CH_4 foram Mo_2C , MoO_2 e CoMoO_4 . Recomenda-se para obtenção de uma única fase contendo os metais de interesse e o carbono, carbeto bimetálico, a otimização dos parâmetros reacionais: temperatura, tempo de permanência na isoterma, taxa de aquecimento, concentração de CH_4 na mistura gasosa reacional e vazão desta mistura,

5. REFERÊNCIAS

GOMES, K. K. P.; “Síntese e caracterização do carbeto de molibdênio nanoestruturado para fins catáliticos na reação

de oxidação parcial do metano” *Dissertação de mestrado, Natal-RN, PPGEQ-UFRN, 2006*

VIEIRA, J. R.G.; OLIVEIRA, J.A. de; SOUSA, C.P. de; SOUZA J.F. de; Modelado cinético y evaluación de carburos Mo_2C , Mo_2N y Ni-Mo/C en la reacción de hidrogenación de lactosa. *Información tecnológica, Chile*, v.21, n°.6, 2010

GRIBOVAL-CONSTANT, A.; GIRAUDON, J-M; LECLERQ, G; LECLERQ, L. Catalytic behaviour of cobalt or ruthenium supported molybdenum carbide catalysts for FT reaction *Applied Catalysis A*: v. 260, p. 35-45,2004.

ROCHA, A.S.; FARO JÚNIOR, A.da C.; SILVA,V. T. da.; Hidrogenação de benzeno catalisada por espécies do tipo carbeto de molibdênio suportado em zeólita Y. 2º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás. 2003.

AL-MEGREN, H.A.; XIAO, T.; GONZALEZ-CORTES, S.L.; AL-KHOWAITER, S.H.; GREEN, M.L.H; “Comparison of bulk CoMo bimetallic



carbide, oxide, nitride and sulfide catalysts for pyridine hydrodenitrogenation” *Journal of molecular Catalysts, A* v.225, p.143-148,2005

AL-MEGREN, H.A.; XIAO, T.; GONZALEZ-CORTES, S.L.; AL-KHOWAITER, S.H.; GREEN, M.L.H; “A comparative study of the catalytic performance of Co-Mo and Co(Ni)-W carbide catalysts in the hydrodenitrogenation (HDN) reaction of pyridine” *Applied Catalysts, A* v.329, p.36-45,2007