



## AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO MÁSSICO NA HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS

Luiz Henrique de Souza Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da  
Silva  
Angela Sanches Rocha

Rio de Janeiro

Março de 2013

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO MÁSSICO NA  
HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS

Luiz Henrique de Souza Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc.

---

Dr. Angela Sanches Rocha, D. Sc.

---

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2013

Oliveira, Luiz Henrique de Souza

Avaliação da estabilidade de carbeto de molibdênio mássico na hidrogenação de aromáticos / Luiz Henrique de Souza Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIV, 64 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Angela Sanches Rocha

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 61-64.

1. Carbeto de Molibdênio ( $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C). 2. Síntese do catalisador. 3. Hidrogenação de aromáticos. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Ao único que é digno de receber,  
toda honra e toda glória: Senhor  
Jesus.*

## **AGRADECIMENTOS**

Antes de tudo, agradeço a Deus por sempre estar ao meu lado, mesmo eu não sendo merecedor de sua bondade.

Aos meus orientadores e amigos, Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva e Angela Sanches Rocha por acreditarem em mim. Não tenho palavras para agradecer todo apoio que me deram durante o desenrolar da dissertação. Mesmo cursando o mestrado em tempo parcial confiaram em mim e me ajudaram das mais diversas formas possíveis, com uma simples palavra de apoio ou com esclarecimento das dúvidas que surgiam durante os experimentos.

Aos professores do Programa de Engenharia Química por transmitirem seus conhecimentos e estarem sempre disponíveis para solucionar dúvidas que sempre surgiam.

Ao pessoal do NUCAT por todo apoio dado para que os experimentos pudessem ser realizados, em especial, Antônio (Macarrão), Maria Auxiliadora, Antônio Roberto, Ayr, Thaylane, Leandro, Estevão e demais companheiros de laboratório.

Aos amigos da turma de mestrado de 2010, pelo companheirismo nos momentos mais difíceis durante os períodos das disciplinas, dentre eles, Lais, Tarsila, Thiago, Rodrigo, Fer Josuinkas, Gabriel e Carol e os amigos que de uma forma contribuíram para esse resultado, Fabricio, Wanderson e Cristiano.

Aos meus pais que me deram todo o apoio, financeiro ou até mesmo com simples palavras de confiança. Não posso deixar de enfatizar as palavras da minha mãe que sempre dava força quando tudo parecia está dando errado e suas orações sempre tinha um pedido especial em meu favor.

A minha esposa, Gabriela Lopes, que sempre me ajudou nas horas que mais precisei me dedicando seu tempo para ouvir meus desabafos. Pela compreensão que teve comigo, pois muitos finais de semana foram dedicados aos estudos e realização de experimentos.

Aos professores que aceitaram o pedido para participarem da banca examinadora.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO MÁSSICO NA HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS

Luiz Henrique de Souza Oliveira

Março/2013

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Angela Sanches Rocha

Programa: Engenharia Química

O principal objetivo deste trabalho foi o de estudar a reação de hidrogenação do benzeno empregando  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C mássico e uma elevada pressão parcial de H<sub>2</sub> (30 bar) de modo a verificar se nestas condições não ocorre desativação do catalisador, de forma contrária ao que ocorre quando a reação é conduzida à pressão atmosférica. O catalisador foi sintetizado empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) utilizando-se uma mistura carburante 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. A temperatura final de carburação foi variada entre 923 e 1023 K e com manutenção do tempo na temperatura final entre 0 e 2 horas, de modo a investigar a melhor condição de síntese do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C mássico. Os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K (determinação da área específica), quimissorção de CO (quantificação do número de sítios ativos), dessorção de CO à temperatura programada (verificar a existência de sítios de diferentes naturezas), e difração de Raios-X (DRX) (determinação da estrutura). O catalisador sintetizado a 923 K/2h apresentou os maiores valores de quimissorção de CO e área específica, tendo sido, portanto a condição de síntese escolhida para o estudo de atividade catalítica. A reação avaliada foi a hidrogenação do benzeno utilizando pressão de H<sub>2</sub> de 30 bar a 403 K, tendo-se observado que não houve desativação após 6 horas de reação. Também se verificou o comportamento de metal nobre do carbeta de molibdênio nas reações de hidrogenação do tolueno e p-xileno.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## EVALUATION OF STABILITY OF BULK MOLYBDENUM CARBIDE IN THE AROMATIC HYDROGENATION

Luiz Henrique de Souza Oliveira

March/2013

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Angela Sanches Rocha

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was to study the reaction of benzene hydrogenation employing bulk  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C and high H<sub>2</sub> partial pressure (30 bar) in order to verify that these conditions no catalyst deactivation occurs, contrary to what happens when the reaction is conducted at atmospheric pressure. The catalyst was synthesized by means of temperature-programmed carburization (TPC) using a 20 % (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture. The final temperature of carburization was varied between 923 and 1023 K and maintaining the final temperature at time between 0 and 2 hours in order to investigate the best condition for the synthesis of bulk  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. Catalysts were characterized by N<sub>2</sub> physisorption at 77 K (determining the surface area), CO chemisorption (quantification of the number of active sites), CO desorption of temperature-programmed (check for sites of different natures), and X-rays diffraction (XRD) (determination of the structure). The catalyst synthesized at 923 K/2h showed the highest values of CO chemisorption and surface area, and was therefore the condition of synthesis chosen for the study of catalytic activity. The reaction was evaluated for benzene hydrogenation using H<sub>2</sub> pressure of 30 bar to 403 K, and it was observed that there was no deactivation after 6 hours of the reaction. We also investigated the behavior of the noble metal molybdenum carbide in hydrogenation reactions of toluene and p-xylene.

# Sumário

Lista de Figuras .....	X
Lista de Tabelas .....	xiii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO .....	3
2.2 SÍNTESE DO CARBETO DE MOLIBDÊNIO.....	7
2.3 CATALISADORES UTILIZADOS EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS .....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	30
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS .....	30
3.1.1 GASES .....	30
3.1.2 REAGENTES.....	30
3.2 METODOLOGIA .....	31
3.2.1 SÍNTESE DO CATALISADOR .....	31
3.2.1.1 PASSIVAÇÃO .....	33
3.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	34
3.2.1.2.1 FISSORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	34
3.2.1.2.2 QUIMISSORÇÃO DE CO.....	36
3.2.1.2.3 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD de CO).....	38
3.2.1.2.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX) .....	38
3.2.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	39
3.2.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL.....	39
3.2.3.2 CROMATOGRAFIA GASOSA .....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA FINAL DE SÍNTESE DO $\beta$ -Mo <sub>2</sub> C.....	43
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EMPREGANDO-SE DIFERENTES TEMPERATURAS FINAIS E UM TEMPO FIXO DE 2 HORAS. ....	46
4.1.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X, FISSORÇÃO DE N <sub>2</sub> , QUIMISSORÇÃO DE CO E DESSORÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA.....	46
4.2 VARIAÇÃO DO TEMPO FINAL DE CARBURAÇÃO .....	50
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	55
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	59

5.1	CONCLUSÕES.....	59
5.2	SUGESTÕES .....	60
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas típicas adotadas pelos carbeto de metais de transição (OYAMA, 1992). .....	4
Figura 2: Programação de temperatura utilizada na nitretação de MoO <sub>3</sub> e WO <sub>3</sub> a $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N e $\beta$ -W <sub>2</sub> N, respectivamente (VOLPE e BOUDART,1985 a).....	9
Figura 3: Programação de temperatura utilizada na carburação do $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N e $\beta$ -W <sub>2</sub> N a $\alpha$ -MoC <sub>x</sub> e o $\beta$ -WC <sub>1-x</sub> , respectivamente (VOLPE e BOUDART,1985 b). .....	10
Figura 4: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e consumo de CH <sub>4</sub> durante a carburação (a) ou redução (b) de MoO <sub>3</sub> (Carburação sob corrente da mistura 20%CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (a), Redução sob corrente de H <sub>2</sub> puro (b). Mesmas condições: 0,5 g de MoO <sub>3</sub> , corrente de 68 $\mu$ mol s <sup>-1</sup> de gás e 60 K h <sup>-1</sup> de taxa de aquecimento (LEE <i>et al.</i> , 1987). .....	12
Figura 5: Diagrama de equilíbrio para a reação de síntese do carbeto de molibdênio. (LEE <i>et al.</i> , 1987).....	13
Figura 6: Mudança das propriedades químicas e texturais do Mo <sub>2</sub> C após tratamento por redução com programação de temperatura empregando H <sub>2</sub> puro (LEE <i>et al.</i> , 1987). .....	17
Figura 7: Mudança das propriedades químicas e texturais do Mo <sub>2</sub> C após tratamento isotérmico a 875 K com H <sub>2</sub> puro (LEE <i>et al.</i> , 1987). .....	18
Figura 8: Rota de hidrogenação do benzeno proposta por SPARE e GATES (1982)..	21
Figura 9: Rota de hidrogenação do benzeno proposta por VAN MEERTEN <i>et al.</i> (1976). .....	22
Figura 10: Rota de hidrogenação do benzeno proposta por VAN DER STEEN e SCHOLTEN (1990).....	22
Figura 11: Atividade catalítica de $\beta$ -Mo <sub>2</sub> C, MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reação de hidrogenação do cumeno na ausência de enxofre (DHANDAPANI <i>et al.</i> , 1998)..	25

Figura 12: Efeito da adição do enxofre na hidrogenação do cumeno para o catalisador metálico (A) e o carbeto de molibdênio (B) (DHANDAPANI <i>et al.</i> , 1998). .....	25
Figura 13: Hidrogenação do benzeno a pressão atmosférica utilizando carbeto de molibdênio (ROCHA <i>et al.</i> , 2010).....	27
Figura 14: Perfil de dessorção do benzene (A), cicloexano (B) e hidrogênio (C) após hidrogenação do benzeno a 363 K (ROCHA <i>et al.</i> , 2010).....	28
Figura 15: Esquema proposto para a hidrogenação do benzeno na superfície do carbeto de molibdênio. (A) Antes da reação, (B) Início da reação, (C) Final da reação (ROCHA <i>et al.</i> , 2010). .....	29
Figura 16: Unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização dos catalisadores (SOUSA, 2009). .....	31
Figura 17: Filme metálico de molibdênio depositado nas paredes do reator de quartzo formado durante a carburação de MoO <sub>3</sub> (SOUSA, 2009).....	33
Figura 18: Perfil do íon m/z = 28 durante uma análise típica para determinação do valor da área específica, onde podem ser observados os picos de calibração, adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> . .....	35
Figura 19: Sinal típico do íon m/z = 28 obtido durante a quimissorção de CO por pulsos. As setas representam os pulsos onde houve consumo total de CO. ....	37
Figura 20: Representação da unidade experimental empregada nos testes de avaliação catalítica (SOUSA, 2009). .....	39
Figura 21: Cromatograma típico obtido na hidrogenação do benzeno. ....	42
Figura 22: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC do carbeto de molibdênio a 923 K/2h.....	44
Figura 23: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC do carbeto de molibdênio a 973 K/2h.....	45
Figura 24: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC do carbeto de molibdênio a 1023 K/2h.....	45

Figura 25: Difratogramas de raios-x do óxido de molibdênio e das amostras obtidas por carburação a 923 K/2h, 973 K/2h e 1023 K/2h.....	46
Figura 26: Perfil de dessorção de CO com programação de temperatura das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e com tempo de manutenção na temperatura final de 2 horas.....	49
Figura 27: Perfil de dessorção de CO com programação de temperatura das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e diferentes tempos de manutenção na temperatura final.....	52
Figura 28: Superfície do catalisador após as etapas de passivação e reativação (SOUSA, 2009).....	54
Figura 29: Perfil de dessorção de CO da amostra sintetizada a 923 K/2h após reativação com H <sub>2</sub> puro a 773 K. ....	55
Figura 30: Conversão do benzeno, tolueno e p-xileno utilizando $\beta$ -Mo <sub>2</sub> C mássico.....	56
Figura 31: Conversão do benzeno utilizando $\beta$ -Mo <sub>2</sub> C mássico.....	58

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Evolução da estrutura cristalina do carbetos de molibdênio em função do aumento do numero de átomos de carbono inseridos nas posições intersticiais (OYAMA, 1992). .....	5
Tabela 2: Distância metal-metal (pm) dos metais e seus respectivos carbetos (Adaptado de OYAMA, 1992). .....	6
Tabela 3: Métodos tradicionais de preparação de carbetos de metais de transição (TOTH, 1971).....	7
Tabela 4: Aplicação de carbetos de molibdênio (TEIXEIRA DA SILVA, 1994).....	8
Tabela 5: Área específica dos carbetos obtidos por VOLPE e BOUDART (1985 a e b). .....	11
Tabela 6: Parâmetros de síntese e caracterização dos catalisadores sintetizados por CHOI <i>et al.</i> (2000).....	14
Tabela 7: Propriedades físicas e texturais de amostras de carbetos de molibdênio sintetizadas em diferentes condições (BOUDART <i>et al.</i> , 1981). .....	16
Tabela 8: Taxas relativas de hidrogenação de compostos aromáticos utilizando catalisadores metálicos e sulfetados (STANISLAUS e COPPER, 1994).....	23
Tabela 9: Diâmetros de cristalitos calculados para as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas com tempo de manutenção de 2 horas.....	47
Tabela 10: Valores de área específica, quimissorção de CO e diâmetro da partícula das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e com tempo de manutenção na temperatura final de 2 horas. ....	47
Tabela 11: Valores de área específica, quimissorção de CO e diâmetro da partícula dos catalisadores sintetizados em diferentes temperaturas e com diferentes tempos de manutenção na temperatura final. ....	51

Tabela 12: Valores obtidos de quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados a 923 K.....	53
--	----

# 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Com a conscientização da sociedade sobre os problemas ambientais e de saúde causados pela poluição, as leis de controle ambiental se tornam mais e mais rigorosas. Compostos aromáticos estão presentes nas diversas frações do petróleo e acabam sendo emitidos pelos motores juntamente com os produtos da combustão. Além da sua emissão na atmosfera causando, comprovadamente, aumento do número de casos de câncer, a presença destes compostos no óleo diesel proporciona uma redução na sua qualidade. A emissão dos hidrocarbonetos aromáticos nos gases de exaustão de veículos ocorre, pois estes compostos necessitam de condições mais drásticas para serem queimados nos motores do que os hidrocarbonetos lineares. Além disso, sua presença no óleo diesel diminui a eficiência da combustão, gerando não só um aumento do desgaste do motor, mas também maior consumo de combustível e, conseqüentemente, um aumento nas emissões.

Em reações de hidrogenação de aromáticos normalmente são empregados catalisadores à base de metais nobres do grupo da platina, devido à alta atividade que estes apresentam. Por outro lado, estes catalisadores perdem rapidamente sua atividade catalítica na presença de compostos sulfurados. Para minimizar a desativação destes catalisadores torna-se necessária uma etapa prévia de hidrotreatamento profundo nas frações provenientes do petróleo para remoção destes contaminantes. Os catalisadores comumente empregados para reações de hidrodessulfurização (HDS) são à base de sulfetos mistos de metais de transição (Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W), porém estes não hidrogenam os aromáticos de forma eficiente nas condições normalmente empregadas no hidrotreatamento. Diante deste fato, a utilização de catalisadores à base de carbeto de metais de transição, em particular, de molibdênio tem sido proposta, já que estes apresentam propriedades catalíticas semelhantes à dos metais nobres, com a vantagem adicional de apresentarem alta resistência a compostos sulfurados.

A formação dos carbeto de metais de transição se dá pela inserção de átomos de carbono nas posições intersticiais existentes na rede cristalina dos metais de transição e, por isto, são conhecidos como compostos intersticiais. Comercialmente estes materiais são utilizados como refratários e ferramentas de corte, já que possuem características de materiais cerâmicos (altos pontos de fusão, dureza e força de

tensão). Além disso, também apresentam propriedades de materiais metálicos (condutividade elétrica, elevada condutividade térmica), possibilitando o seu uso como catalisadores.

As vantagens dos catalisadores à base de carbetos de metais de transição sobre os de metais nobres estão associadas ao baixo custo e à tolerância aos venenos, em especial, enxofre. Por outro lado a maior desvantagem dos carbetos está relacionada à sua natureza pirofórica, pois reagem rapidamente com o oxigênio do ar quando expostos à atmosfera podendo, inclusive, haver possibilidade de formação de chama. Uma forma de evitar este problema e permitir que os materiais sejam manipulados na atmosfera sem que haja oxidação total consiste em submetê-los, imediatamente após a etapa de síntese, a uma etapa de passivação empregando, para isso, correntes de baixos teores de oxigênio (e.g., 0,5 % v/v O<sub>2</sub>/He).

O método mais empregado em laboratórios do mundo inteiro para a síntese de carbetos de metais de transição é o da carburação com programação de temperatura (TPC) desenvolvida por **LEE et al. (1987)**. Esta técnica consiste, sucintamente, em submeter um óxido precursor (e.g., MoO<sub>3</sub>) a uma corrente carburante/reutora (e.g., CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>), enquanto a temperatura é aumentada linearmente, desde a ambiente até um valor final conveniente.

Na metodologia de síntese proposta por **LEE et al. (1987)** vários são os parâmetros de síntese que impactam sobre o valor de área específica como, por exemplo, taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de manutenção na temperatura final, teor de agente carburante e vazão da mistura carburante.

Sabe-se que esta classe de catalisadores é ativa para reações de hidrogenação de aromáticos conforme mostrado por **DHANDAPANI et al. (1998)**. **ROCHA et al. (2010)** realizaram a hidrogenação do benzeno à pressão atmosférica e 363 K utilizando carbeto de molibdênio mássico como catalisador e observaram que a conversão do benzeno a cicloexano inicialmente de 100% caiu a zero após quatro horas de reação.

Outros trabalhos da literatura (**LEE et al.(1987)**, **CHOI et al. (2000)**, **CHOI et al. (2002)**) observaram que apesar do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C, mássico ou suportado, apresentar uma atividade inicial superior à de catalisadores à base de Ru, estes desativaram com o tempo de reação, mas não procuraram explicar o porquê do fenômeno de desativação. **ROCHA et al. (2010)** propuseram que após a síntese por TPC, a superfície e o interior

do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C se encontram ricos em H<sub>2</sub>, de tal forma que a molécula de benzeno é hidrogenada segundo um mecanismo do tipo Eley-Rideal consumindo inicialmente o H<sub>2</sub> superficial. À medida que o hidrogênio superficial vai sendo consumido, o hidrogênio presente no interior do carbeto migra para a superfície, permitindo que a reação continue. Uma vez esgotado o hidrogênio armazenado no carbeto, o benzeno tende a se adsorver fortemente sobre a superfície do catalisador, conduzindo à desativação observada.

Assim, o principal objetivo deste trabalho foi o de estudar a reação de hidrogenação do benzeno empregando uma elevada pressão parcial de H<sub>2</sub> (30 bar) de modo a verificar se nestas condições, onde a superfície do catalisador está permanentemente rica em H<sub>2</sub>, o fenômeno de desativação observado por **ROCHA et al. (2010)** não ocorre, confirmando assim a hipótese levantada por esses autores.

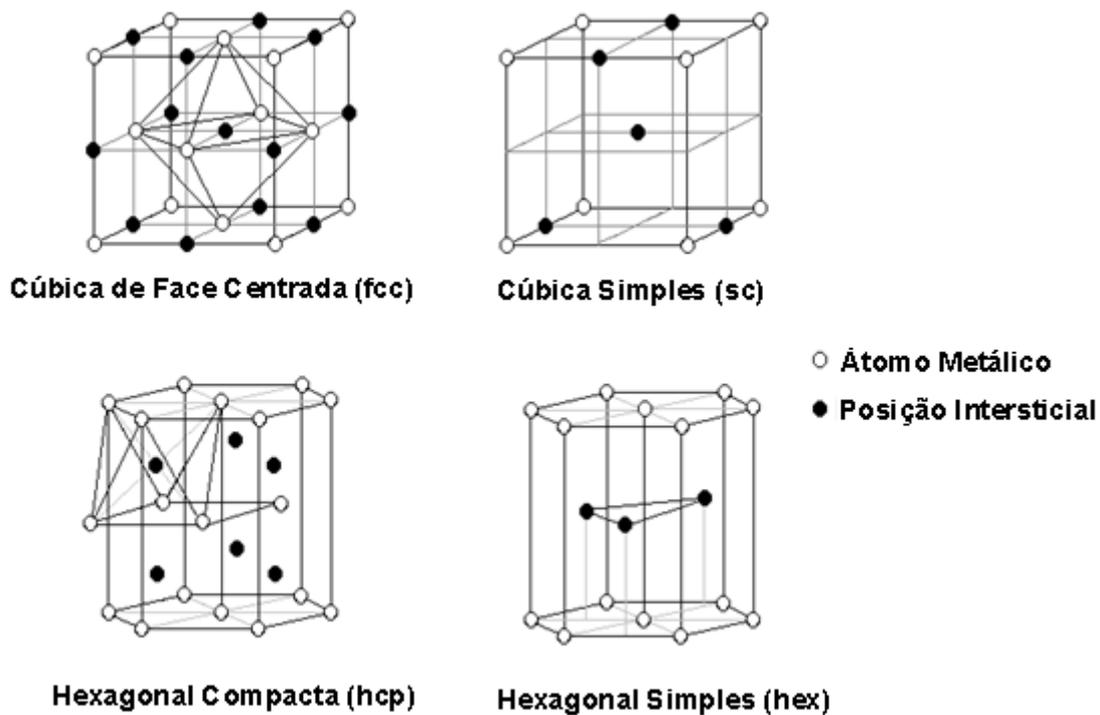
A temperatura final de carburação e o tempo de manutenção na temperatura final foram variados entre 923 e 1023 K e entre 0 e 2 horas, respectivamente, com o objetivo de avaliar a melhor condição de síntese do catalisador. Através da quantificação dos sítios ativos responsáveis pela hidrogenação por quimissorção de CO, é esperado que o catalisador que apresentar maior quantidade de CO quimissorvido seja o mais ativo frente às reações propostas.

Para avaliar o comportamento de metal nobre apresentado pelo carbeto de molibdênio, reações de hidrogenação do tolueno e p-xileno foram realizadas nas mesmas condições de temperatura e pressão de modo a verificar a tendência observada por **RAHAMAN e VANNICE (1991)** quando utilizaram catalisadores metálicos (Pd).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os carbetos de metais de transição são formados pela inserção de átomos de carbono na rede cristalina dos metais (**OYAMA, 1992**). À medida que ocorre a inserção do átomo de carbono na rede cristalina do metal ocorre uma mudança na estrutura do sólido formado. A Figura 1 apresenta as diferentes estruturas cristalinas adotadas, comumente pelos carbetos de metais de transição.



**Figura 1: Estruturas cristalinas típicas adotadas pelos carbeto de metais de transição (OYAMA, 1992).**

Comercialmente os carbeto de metais de transição são utilizados como refratários e ferramentas de corte, pois possuem características de materiais cerâmicos. Porém, também apresentam propriedades de materiais metálicos, possibilitando o seu uso como catalisadores. O uso de carbeto como catalisadores apresentam como vantagem em relação aos metais nobres, não só o baixo custo mas também a tiotolerância.

A inserção de átomos de carbono nas posições intersticiais da rede cristalina dos metais conduz a uma mudança da estrutura do metal. A Tabela 1 mostra a progressão estrutural do carbeto de molibdênio em função do aumento do número de átomos de carbono inseridos nas posições intersticiais.

**Tabela 1: Evolução da estrutura cristalina do carbeto de molibdênio em função do aumento do número de átomos de carbono inseridos nas posições intersticiais (OYAMA, 1992).**

Composto	Mo	$\alpha$ - MoC <sub>1-x</sub>	$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C	$\gamma$ -MoC
Estrutura	bcc	fcc	hcp	hex

Segundo **OYAMA (1992)**, a estrutura cristalina do metal tende a variar de acordo com a sua posição na tabela periódica de modo que:

- Estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) → carbeto de metais de transição localizados à esquerda da tabela periódica;
- Estrutura hexagonal compacta (hcp) → carbeto de metais de transição localizados no centro da tabela periódica;
- Estrutura cúbica de face centrada (fcc) → carbeto de metais de transição localizados à direita da tabela periódica.

Conforme observado na Tabela 1, a estrutura cristalina do carbeto de molibdênio é diferente do metal puro. A diferença de estrutura cristalina entre os metais puros e os seus respectivos carbeto é explicada pela teoria de Engel-Brewer (**BREWER, 1968**) que assume que a estrutura assumida pelo metal depende da quantidade de elétrons s-p externos e, à medida que esta quantidade aumenta, a estrutura sofre a transformação de bcc para hcp e, posteriormente, de hcp para fcc.

Vale ressaltar que a introdução de átomos de carbono nos interstícios da rede cristalina dos metais de transição conduz a um aumento do comprimento da ligação metal-metal, levando assim a uma modificação da densidade de estados o que explica a atividade apresentada pelos carbeto de metais de transição. A Tabela 2 mostra o aumento da distância metal-metal (**OYAMA, 1992**).

**Tabela 2: Distância metal-metal (pm) dos metais e seus respectivos carbetos (Adaptado de OYAMA, 1992).**

Elemento	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
<b>Metal</b>	295	262	285	272	274	276
<b>Carbeto</b>	432	416	446	300	290	302

Segundo **WILLIAMS *et al.* (1983)**, a expansão da rede cristalina que ocorre em decorrência da inserção de carbono nas posições intersticiais do metal resulta numa contração do orbital d, contração essa proporcional ao inverso da quinta potência da distância ( $\alpha^1/d^5$ ). Conseqüentemente, o orbital é preenchido em grande extensão, de tal modo que a densidade de estados fica semelhante à dos metais nobres, explicando assim o comportamento de metal nobre apresentado pelos carbetos de metais de transição.

A quantificação dos sítios ativos dos carbetos geralmente é realizada através da quimissorção de CO. O monóxido de carbono é uma molécula polar, que geralmente é adsorvida em superfícies que possuem sítios ácidos de Lewis pelo pólo negativo. Esta adsorção pode ser:

- Linear – Uma molécula de monóxido de carbono por sítio ativo;
- Do tipo ponte – Uma molécula de monóxido de carbono se liga a 2 sítios ativos;
- Geração de carbonilas – Mais de uma molécula de monóxido de carbono por sítio ativo.

Para os carbetos, assume-se que o monóxido de carbono sofre adsorção linear, ou seja, uma molécula de CO é adsorvida por um sítio ativo (**NAGAI *et al.*, 2000**). A quimissorção com monóxido de carbono é importante então, para determinar o número de sítios ativos existentes nos carbetos.

## 2.2 SÍNTESE DO CARBETO DE MOLIBDÊNIO

A aplicação dos carbeto à catálise heterogênea teve seu início com o trabalho de **LEVY e BOUDART (1973)** onde foi observado que carbeto de tungstênio era ativo na reação de isomerização do 2,2-dimetilpropano a 2-metilbutano, reação essa somente catalisada por irídio. A partir de então surgiram na literatura diversos estudos utilizando carbeto nas mais variadas reações de interesse industrial como, por exemplo, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos.

À época do estudo de **LEVY e BOUDART (1973)** a síntese dos carbeto era baseada em técnicas metalúrgicas as quais consistiam em submeter o óxido, hidreto ou metal puro a uma atmosfera redutora com a presença de uma fonte de carbono a temperaturas elevadas ( $> 1273$  K). Para garantir a inserção total dos átomos de carbono na rede cristalina dos metais era necessário permanecer nesta temperatura por longos períodos. Essas drásticas condições de síntese conduziam à obtenção de materiais com baixos valores de área específica, o que limitava sua aplicação em catálise.

Esses métodos tradicionais foram originalmente desenvolvidos por Moison no século XIX e ainda são utilizados hoje em dia na produção industrial de carbeto. Alguns dos métodos metalúrgicos de preparação são apresentados na Tabela 3 (**TOTH, 1971**).

**Tabela 3: Métodos tradicionais de preparação de carbeto de metais de transição (TOTH, 1971).**

Método	Reação
1 - Reação direta por fusão ou sinterização entre o elemento metálico ou hidreto metálico em atmosferas inertes ou vácuo.	$Me + C \rightarrow MeC$ $MeH + C \rightarrow MeC + \frac{1}{2}H_2$
2 - Reação entre o óxido metálico e excesso de carbono em atmosfera inerte ou redutora	$MeO + 2C \rightarrow MeC + CO$
3 - Reação entre o metal e um gás carburante	$Me + C_xH_y \rightarrow MeC_x + \frac{y}{2}H_2$ $Me + 2CO \rightarrow MeC + CO_2$
4 - Precipitação da fase gasosa por reação de um haleto ou carbonila metálica em presença de hidrogênio	$MeCl_4 + C_xH_y + 2H_2 \rightarrow MeC + 4HCl + (C_mH_n)$ $Me-CO + H_2 \rightarrow MeC + (CO, CO_2, H_2, H_2O)$

Vale ressaltar mais uma vez que os métodos listados na tabela anterior utilizam temperaturas elevadas e, portanto geram materiais com baixos valores de área específica. Em seu trabalho, **TOTH (1971)** lista algumas reações de síntese do carbeto de molibdênio com suas respectivas temperaturas, na faixa de 1473 a 1673 K.

**TEIXEIRA DA SILVA (1994)** listou algumas aplicações de carbeto de molibdênio sintetizado por métodos metalúrgicos e conforme se pode observar na Tabela 4, independente do ano ou aplicação, os catalisadores apresentavam baixos valores de área específica decorrente do fato de terem sido sintetizados por métodos metalúrgicos.

**Tabela 4: Aplicação de carbeto de molibdênio (TEIXEIRA DA SILVA, 1994).**

Catalisador	Aplicação	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
Mo <sub>2</sub> C	Hidrogenação	1,0	Rycheck, 1978
Mo <sub>2</sub> C	Fischer-Tropsch	6,8	Saito e Anderson, 1980
Mo <sub>2</sub> C	Hidrogenólise	7,5	Synfelt e Yates, 1971
Mo <sub>2</sub> C	Síntese de NH <sub>3</sub>	11,0	Boudartet <i>al.</i> , 1981

Visando obter catalisadores com valores de área específica maiores do que os de materiais sintetizados por métodos metalúrgicos, o grupo de BOUDART desenvolveu a metodologia de Carburacão com Programação de Temperatura (TPC). Essa metodologia consiste em submeter o óxido precursor a uma atmosfera redutora/carburante enquanto que a temperatura é elevada linearmente a uma taxa de aquecimento adequada. A variação da composição nos gases produzidos pela reação de carburacão pode ser monitorada por cromatografia gasosa ou espectroscopia de massas em linha, permitindo assim determinar o final da reação.

**VOLPE e BOUDART (1985 a, b)** utilizando essa nova metodologia, sintetizaram o  $\alpha$ -MoC<sub>x</sub> e o  $\beta$ -WC<sub>1-x</sub> com elevados valores de área específica. A síntese dos carbetos foi dividida em duas etapas. Na primeira, foram sintetizados os nitretos ( $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N e  $\beta$ -W<sub>2</sub>N), partindo-se de MoO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub>, através da passagem de amônia

anidra pelo reator enquanto a temperatura era aumentada linearmente ( Figura 2). Nesse estudo a influência da taxa de aquecimento sobre o valor da área específica do  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  foi investigada, tendo-se verificado que as partículas tendiam a se aglomerar quando era empregada uma taxa de aquecimento de  $0,03 \text{ K s}^{-1}$ , perdendo assim sua característica de pó fino, fato esse não observado quando foi utilizada taxa de  $0,01 \text{ K s}^{-1}$ .

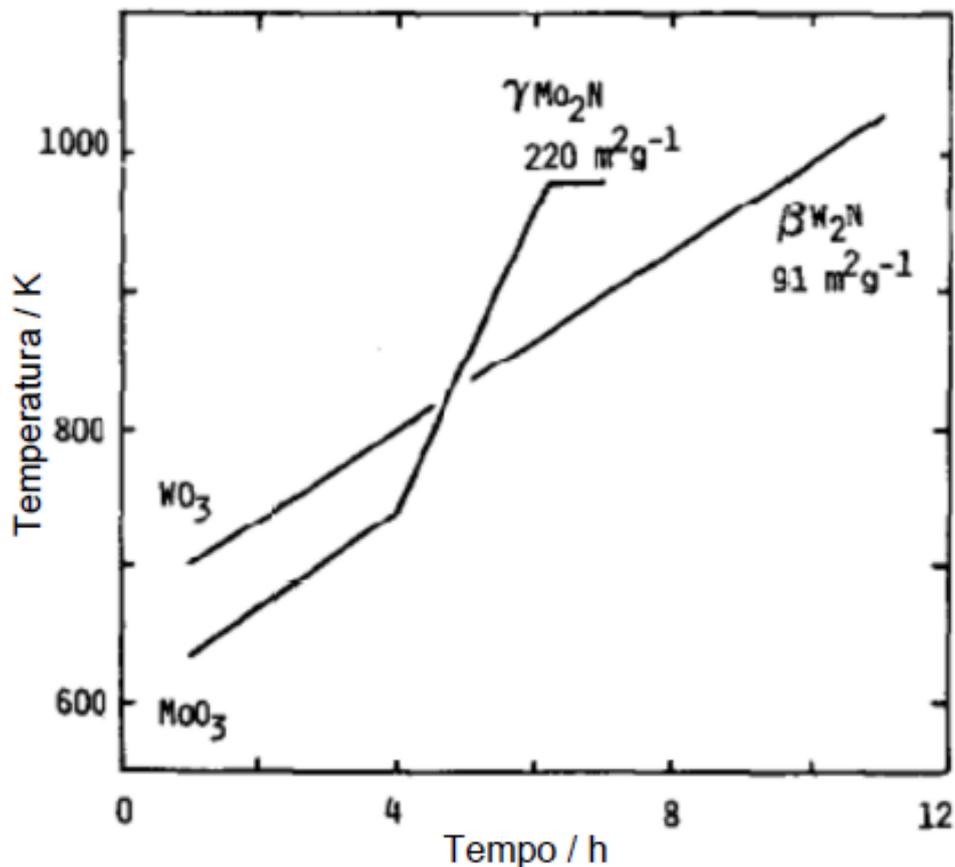
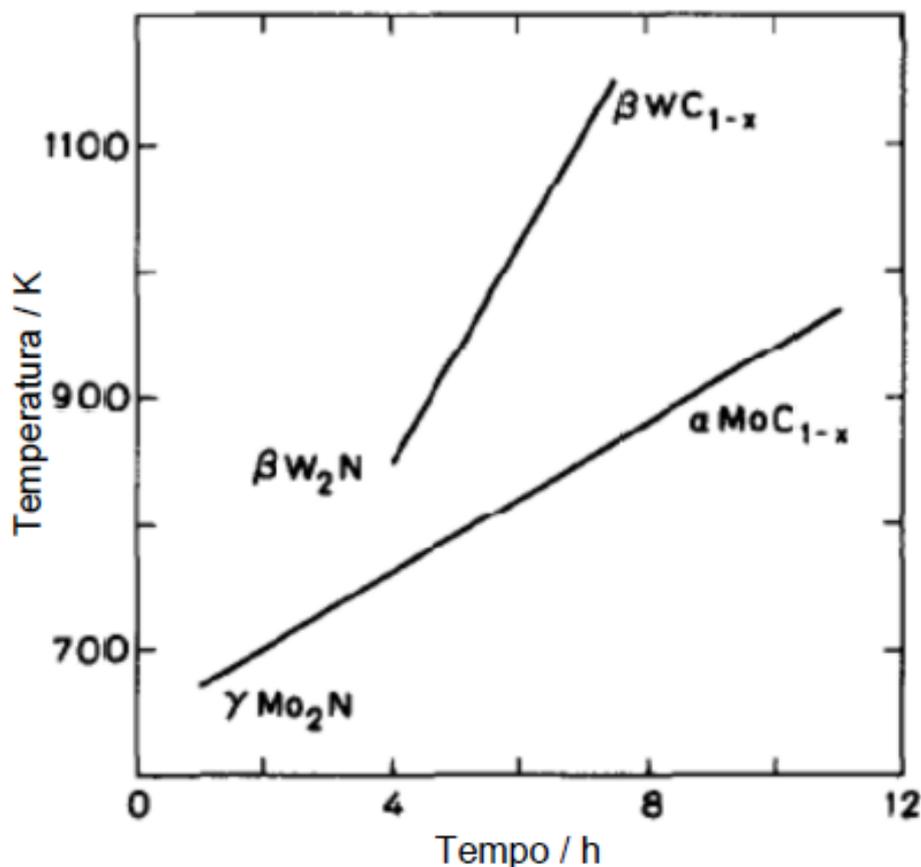


Figura 2: Programação de temperatura utilizada na nitretação de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$  a  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  e  $\beta\text{-W}_2\text{N}$ , respectivamente (VOLPE e BOUDART,1985 a).

Na segunda etapa, (VOLPE e BOUDART,1985 b) os nitretos foram carburados com metano puro segundo a programação de temperatura mostrada na Figura 3.



**Figura 3: Programação de temperatura utilizada na carburação do  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  e  $\beta\text{-W}_2\text{N}$  a  $\alpha\text{-MoC}_x$  e o  $\beta\text{-WC}_{1-x}$ , respectivamente (VOLPE e BOUDART, 1985 b).**

Conforme observado na Figura 3, para sintetizar os carbetos é necessário utilizar temperaturas elevadas, temperaturas estas que favorecem a decomposição térmica do metano ( $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ ) conduzindo à deposição de carbono sobre a superfície dos carbetos. Sendo assim logo após a carburação, os materiais presentes no reator foram submetidos a um tratamento com  $\text{H}_2$  puro a 870 e 1000 K de modo a remover o carbono superficial ( $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ ). A evolução da área específica dos materiais sintetizados encontra-se apresentada na Tabela 5.

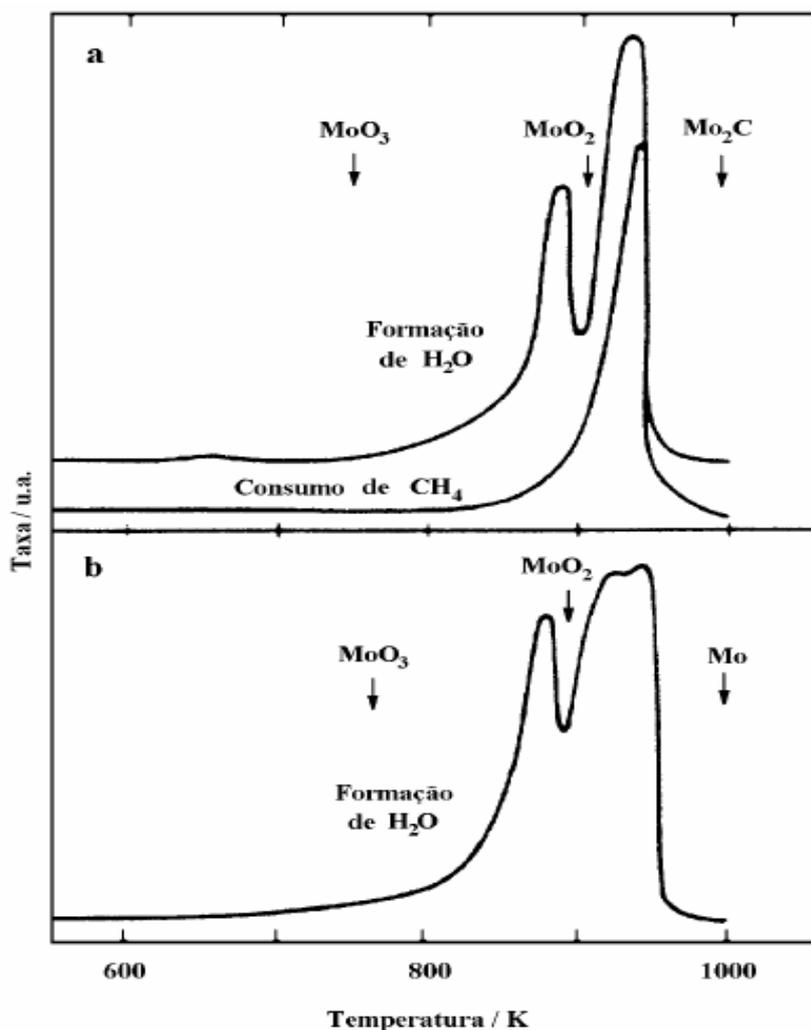
**Tabela 5: Área específica dos carbetos obtidos por VOLPE e BOUDART (1985 a e b).**

Nitreto	Sg (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Carbeto	Sg (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
			Após carburação	Após tratamento com H <sub>2</sub>
$\beta\text{-W}_2\text{N}$	76	$\beta\text{-WC}_{1-x}$	30	55
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	190	$\alpha\text{-MoC}_x$	150	185

Após o tratamento com H<sub>2</sub>, os autores constataram que o aumento da área específica foi causada pela remoção do carbono oriundo da reação de decomposição do metano ( $\text{CH}_4\text{(g)} \rightarrow \text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$ ) que ocasionou o bloqueio dos poros do material. Esta afirmação está baseada no fato dos valores obtidos após o tratamento com H<sub>2</sub> serem próximos aos dos nitretos de partida.

O primeiro trabalho publicado utilizando a metodologia de carburação com programação de temperatura para preparação direta do carbeto de molibdênio foi o de **LEE et al. (1987)**. Os autores sintetizaram  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  tendo como precursor o óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>), e utilizaram uma mistura carburante de metano e hidrogênio que foi constantemente alimentada ao reator onde se encontrava depositado o MoO<sub>3</sub>.

A Figura 4 apresenta os perfis de formação de água e consumo de metano obtidos durante a síntese do carbeto de molibdênio. As etapas de redução (formação de H<sub>2</sub>O) e carburação (consumo de CH<sub>4</sub>) foram observadas apenas após o sistema atingir 973 K.

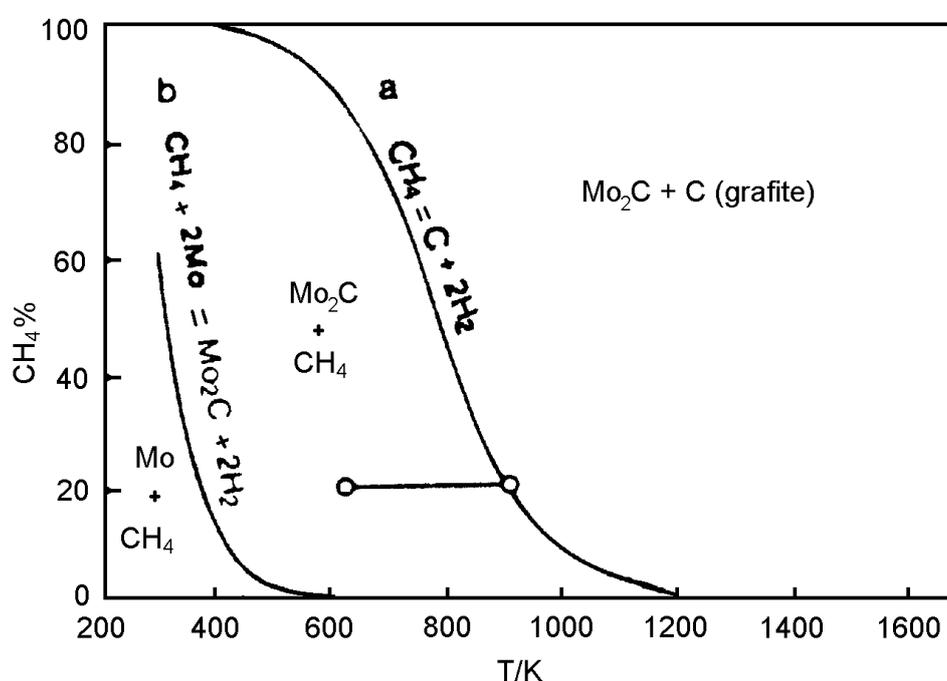


**Figura 4:** Perfis de formação de H<sub>2</sub>O e consumo de CH<sub>4</sub> durante a carburação (a) ou redução (b) de MoO<sub>3</sub> (Carburação sob corrente da mistura 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (a), Redução sob corrente de H<sub>2</sub> puro (b)). Mesmas condições: 0,5 g de MoO<sub>3</sub>, corrente de 68 μmol s<sup>-1</sup> de gás e 60 K h<sup>-1</sup> de taxa de aquecimento (LEE *et al.*, 1987).

O processo de formação do carbeto de molibdênio foi monitorado por cromatografia gasosa em linha, o que possibilitou identificar duas etapas durante a sua síntese. Numa primeira etapa ocorre redução de MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub>, caracterizado pela formação da água sem que houvesse consumo de metano. Na segunda etapa reações simultâneas de carburação e redução ocorreram, transformando a espécie MoO<sub>2</sub> em β-Mo<sub>2</sub>C, o que é verificado pelo consumo de metano e formação simultânea do segundo pico de água. Os autores confirmaram a existência de MoO<sub>2</sub> após realizarem uma análise de DRX no sólido formado logo após a formação do primeiro pico de água. A Figura 4-b ilustra que, na ausência de um agente carburante, ocorre apenas uma redução completa a molibdênio metálico. De forma análoga à carburação, a

reação de redução também ocorre em duas etapas, sendo a primeira a redução de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  e, a segunda, de redução do  $\text{MoO}_2$  a  $\text{Mo}$ . Após finalizarem os dois experimentos, os autores caracterizaram a textura das amostras sintetizadas empregando fisissorção de  $\text{N}_2$  e obtiveram um valor de área específica de  $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o carbeto e  $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o  $\text{Mo}$  metálico.

A termodinâmica da reação de carburação pode ser descrita segundo o diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 5, onde pode ser visto que, dependendo da condição em que a síntese é realizada, as espécies como metano, molibdênio metálico, carbono e o próprio carbeto estão todas em equilíbrio, ficando claro que a melhor condição está compreendida na região intermediária, entre as curvas a e b.



**Figura 5: Diagrama de equilíbrio para a reação de síntese do carbeto de molibdênio. (LEE *et al.*, 1987).**

LEE *et al.* (1987) concluíram que o aumento da razão  $\text{CH}_4 / \text{H}_2$  conduzia à formação de carbetos com maior área específica, porém com maior concentração de carbono pirolítico depositado sobre a superfície do catalisador.

Segundo OYAMA (1992), a obtenção direta do carbeto partindo do óxido utilizando a técnica de TPC favorece a formação de catalisadores com altos valores de área específica, pois minimiza a formação do estado metálico do metal de transição que, por sua vez, reduz o valor da área do catalisador, desde que a razão  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  seja controlada.

**CHOI et al. (2000)** avaliaram o grau de carburação de carbeto de molibdênio através da variação de diversos parâmetros de síntese. Os autores utilizaram a técnica de TPC e variaram a razão  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , temperatura final de carburação e o tempo de manutenção nessa temperatura final. Sabe-se que a temperatura inicial para a formação do  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  é 923 K, porém nesta condição ainda é observada a presença de oxigênio residual do oxido precursor. Por outro lado, 1023 K é a temperatura limite para síntese, pois a partir desta se observa a deposição de carbono na superfície do carbeto. Nesta última condição o teor de oxigênio presente na rede cristalina do carbeto é baixa, porém à medida que a temperatura é elevada ocorre a deposição de carbono que, por sua vez, diminui a atividade do carbeto devido ao recobrimento dos sítios ativos. Vale destacar que a taxa de aquecimento foi mantida constante em todos os experimentos, sendo este valor de  $53 \text{ K h}^{-1}$ .

Após a síntese dos catalisadores em diferentes condições, foram realizadas análises de fisissorção de  $\text{N}_2$  e quimissorção de CO, além de testes de atividade catalítica na reação de hidrogenação do benzeno. A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros de síntese variados por **CHOI et al. (2000)** e os valores de área específica e quimissorção de CO dos materiais sintetizados.

**Tabela 6: Parâmetros de síntese e caracterização dos catalisadores sintetizados por CHOI et al. (2000).**

Catalisador	$\text{CH}_4/\text{H}_2$ (%)	Temperatura final (K)	Tempo de manutenção (h)	Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Quimissorção de CO ( $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}^{-1}$ )
1	10	923	1	84	345
2	10	973	1	61	413
3	10	1023	0	56	415
4	10	1023	1	49	437
5	10	1023	2	44	419
6	10	1023	4	40	384
7	10	1048	1	43	419
8	20	923	1	91	383
9	20	973	0	77	475
10	20	973	1	72	573
11	20	973	2	69	505
12	20	1023	1	63	32

Analisando os valores de área específica encontrados, os autores observaram que o aumento da concentração de CH<sub>4</sub> até 20 % conduziu, para uma mesma temperatura, a um aumento do valor da área específica (comparação entre os catalisadores 2 e 10). Por outro lado, ao analisar os catalisadores 1 e 2 observaram que o aumento da temperatura final causou diminuição da área específica para as amostras sintetizadas com a mesma concentração de CH<sub>4</sub>. Utilizando a mesma temperatura final e concentração de CH<sub>4</sub>, o valor de área específica diminuiu quando o catalisador permaneceu por mais tempo na temperatura final (catalisadores 3 e 6).

Quando a concentração de CH<sub>4</sub> foi aumentada de 10% (catalisador 2) para 20% (catalisador 10) mantendo a mesma temperatura final e tempo de manutenção, **CHOI et al. (2000)**, observaram um aumento no valor de quimissorção de CO, o que foi justificado pela formação do carbeto em maior extensão ou, em outras palavras, a existência de óxidos de molibdênio residual devido à carburação incompleta foi minimizada. Avaliando o aumento do tempo de manutenção de 1 para 2 horas e mantendo as demais variáveis constantes, observaram um decréscimo no valor de quimissorção (catalisadores 10 e 11), devido à maior formação de carbono superficial. É possível inferir que a superfície foi amplamente recoberta por carbono pirolítico quando foi utilizada temperatura final de 1023 K, pois houve uma redução brusca no valor de quimissorção de CO como pode ser observado comparando os catalisadores 8 e 12.

**CHOI et al. (2000)** empregaram a reação de hidrogenação do benzeno à temperatura ambiente e pressão atmosférica utilizando o carbeto de molibdênio mássico e observaram que, nas condições realizadas, a atividade catalítica inicial era similar à apresentada por um catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, enquanto que a atividade do metal nobre permaneceu constante com o tempo de reação, o carbeto de molibdênio apresentou uma acentuada desativação em duas horas de reação, fenômeno que não foi discutido pelos autores.

**BOUDART et al. (1981)** sintetizaram duas amostras de carbeto de molibdênio empregando condições de síntese distintas, de modo a avaliar a influência da presença de carbono na superfície sobre as propriedades químicas e texturais.

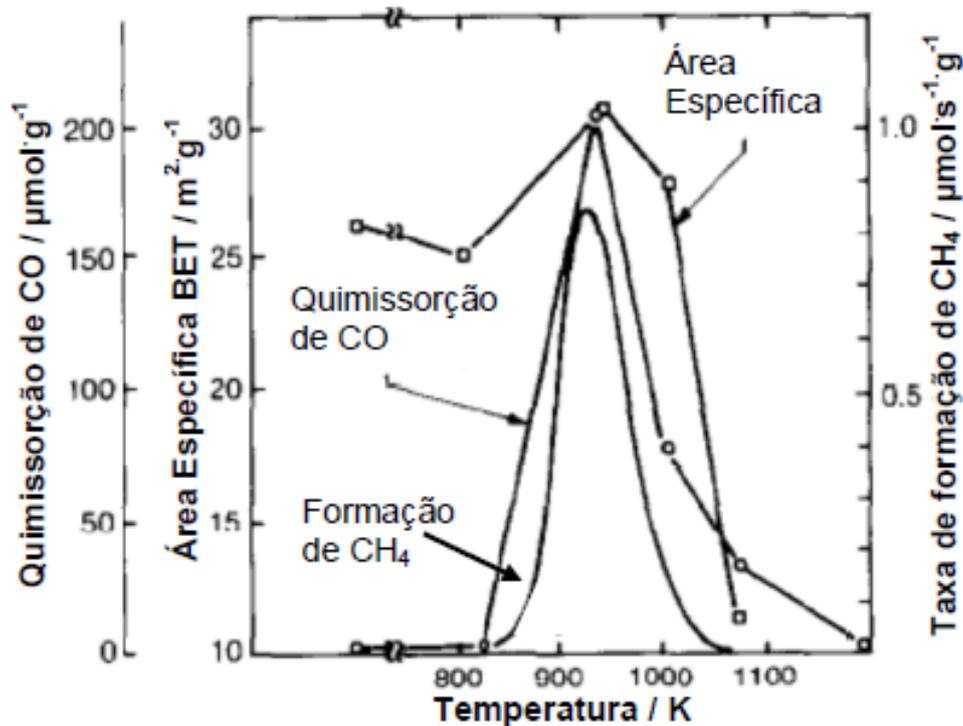
Como pode ser observado na Tabela 7, a amostra Mo<sub>2</sub>C - 1 apresentou uma razão atômica C/Mo maior do que a da amostra Mo<sub>2</sub>C - 2, fato que comprova que a utilização de temperaturas de síntese elevadas conduz a uma maior formação de carbono pirolítico. Em consequência, os valores de área específica e quimissorção de

CO foram menores para o catalisador com maior presença de carbono superficial. Esses valores sugerem que o carbono superficial não só reduz a área específica dos catalisadores, mas também diminui a atividade do catalisador devido ao recobrimento dos seus sítios ativos.

**Tabela 7: Propriedades físicas e texturais de amostras de carbeto de molibdênio sintetizadas em diferentes condições (BOUDART *et al.*, 1981).**

Amostra	T <sub>síntese</sub> (K)	Razão atômica C/Mo	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Quimissorção de CO a 298 K (μmol <sub>CO</sub> g <sup>-1</sup> )
Mo <sub>2</sub> C - 1	973	0,9	6,0	1,8
Mo <sub>2</sub> C - 2	773	0,5	11,0	46,0

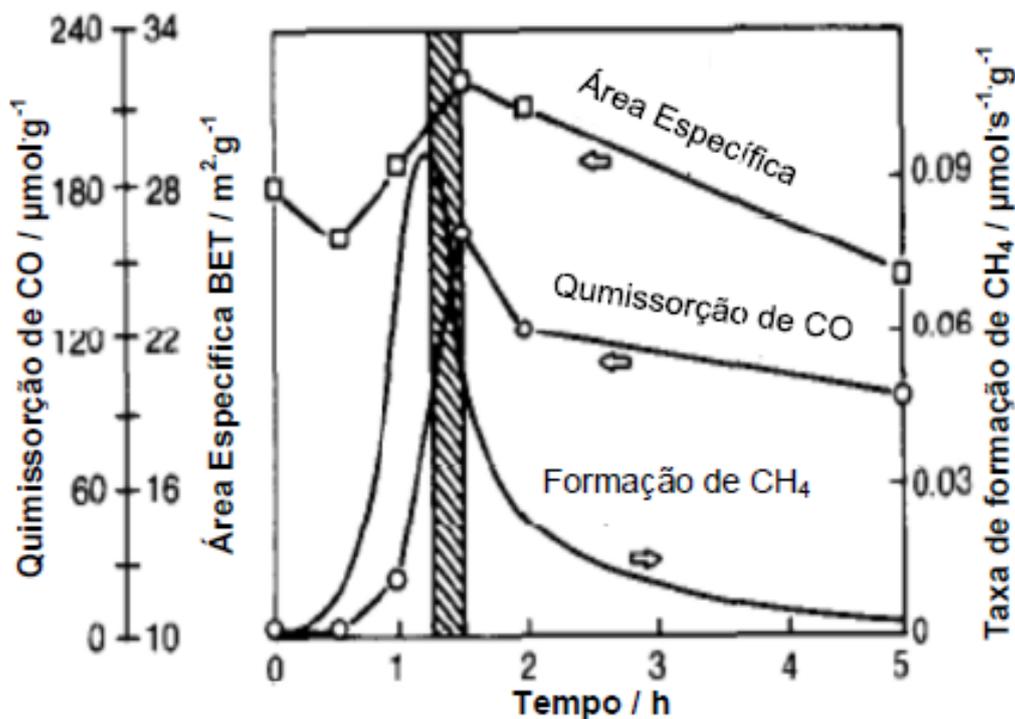
Considerando que, mesmo com controle de temperatura para minimizar a formação de carbono superficial, uma pequena quantidade é sempre gerada, **LEE *et al.* (1987)** procuraram determinar a melhor maneira de se promover a remoção desse carbono pirolítico. Primeiro foi realizada uma redução com programação de temperatura utilizando H<sub>2</sub> puro em um carbeto sintetizado propositalmente com razão atômica C/Mo igual a 6,4. O experimento foi interrompido em determinados tempos para que fosse possível quantificar o número de sítios ativos, por quimissorção de CO, e a área específica. A Figura 6 ilustra a mudança das propriedades químicas e texturais do catalisador ao longo do experimento.



**Figura 6: Mudança das propriedades químicas e texturais do  $\text{Mo}_2\text{C}$  após tratamento por redução com programação de temperatura empregando  $\text{H}_2$  puro (LEE *et al.*, 1987).**

Como pode ser visto na Figura 6, à medida que a temperatura era aumentada observava-se a formação de metano, o que indica que a limpeza da superfície do catalisador ocorre por hidrogenação do carbono superficial. Quando a taxa de formação de metano atingiu o seu valor máximo, os autores observaram um aumento de 28 para 34  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  no valor da área específica e de 0 para 200  $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  no valor de quimissorção de CO. Após o máximo de formação de metano, observaram uma queda brusca nos valores de área específica e quimissorção de CO sendo que por DRX, foi constatado que houve transformação parcial do carbeto em molibdênio metálico, o que conduziu a um consumo nulo de CO e baixo valor de área específica ( $\sim 12\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).

O segundo método avaliado por esses autores foi por tratamento isotérmico a 875 K sob corrente de  $\text{H}_2$  puro para remover o carbono superficial. A Figura 7 mostra a evolução da área específica e quimissorção de CO ao longo do tratamento.



**Figura 7: Mudança das propriedades químicas e texturais do  $\text{Mo}_2\text{C}$  após tratamento isotérmico a 875 K com  $\text{H}_2$  puro (LEE *et al.*, 1987).**

De forma semelhante ao tratamento anterior, em tempos fixos de análise o experimento era interrompido e os valores de quimissorção de CO e área específica medidos. Os valores obtidos no máximo de formação de metano foram próximos aos alcançados no caso anterior, a única diferença observada foi a de que ao final do tratamento isotérmico (quando a formação de metano era nula), o catalisador ainda apresentava altos valores de quimissorção de CO e área específica, indicando que neste caso provavelmente não houve a destruição do carbeto com a consequente formação de molibdênio metálico.

Assim, pode-se concluir que, na eliminação do carbono pirolítico, tratamentos isotérmicos em temperaturas brandas são mais eficientes do que tratamentos com programação de temperatura.

### 2.3 CATALISADORES UTILIZADOS EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS

A classificação dos compostos aromáticos pode ser resumida em cinco grupos, os quais, de acordo com suas características, se agrupam em determinadas frações. São eles: Mono-aromáticos, di-aromáticos, tri-aromáticos, aromáticos policíclicos e aromáticos contendo heteroátomos como S, N e O. Nos destilados médios é maior a presença de compostos mono, di e tri-aromáticos. Em cargas hidrotratadas os mono-aromáticos estão em grande quantidade.

O foco principal para a melhoria da qualidade do óleo diesel concentrou-se, inicialmente, na redução drástica do teor de enxofre máximo permitido. Atualmente, outras propriedades, associadas às emissões e desempenho, também estão se tornando mais restritivas, dentre elas a redução da concentração máxima de aromáticos permitida no óleo diesel.

Na especificação Europeia atual, além do valor mínimo para o número de cetano, há uma limitação dos teores dos compostos di-aromáticos e tri-aromáticos. No Brasil, não se tem um limite para o teor de aromáticos, existindo apenas uma especificação para o número de cetano e teor de enxofre **(MONTEIRO *et al.*, 2002)**.

O número de cetano mede a qualidade de ignição de um combustível para máquina diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. Devido a isso, na determinação dessa característica o desempenho do diesel é comparado ao desempenho do n-hexadecano, produto parafínico comercializado como cetano ao qual é atribuído um número de cetano igual a 100. A um produto aromático (alfa mentil-naftaleno) é atribuído um número de cetano igual a zero.

A remoção dos compostos aromáticos das frações do petróleo durante os processos de hidrotratamento pode, dependendo dos teores de enxofre e nitrogênio, ser dividido em duas etapas: a primeira consiste principalmente na remoção de compostos sulfurados, onde se utilizam catalisadores à base de Ni-Mo, Co-Mo e Ni-W na forma sulfetada, suportados em  $\gamma$ -alumina. Porém devido à baixa atividade destes

catalisadores na reação de hidrogenação de aromáticos, faz-se necessário a utilização de elevadas pressões. Como essas reações são altamente exotérmicas, a elevação da temperatura causa impacto negativo para a conversão destes compostos. Sendo assim, para beneficiar a reação é utilizada alta pressão de hidrogênio o que torna o processo caro industrialmente (**FURIMSKY, 1998**).

A segunda etapa é aplicada para cargas isentas de enxofre e nitrogênio e é conhecida como hidrodessaromatização profunda, quando a concentração de aromáticos no produto pode ficar abaixo de 5%. Neste caso normalmente são utilizados catalisadores à base de metais nobres (Pt, Pd) suportados em zeólita, alumina ou sílica-alumina. Estes catalisadores são bem mais ativos do que os primeiros, podendo operar em temperaturas mais baixas, permitindo a utilização de pressões parciais de hidrogênio também menores, diminuindo assim o custo do processo (**MONTEIRO et al., 2002**).

Além do alto custo dos catalisadores à base de metais nobres, outro ponto negativo na sua utilização é a sua sensibilidade ao envenenamento por enxofre e nitrogênio que causam a sua desativação. Assim, se a carga a ser hidrodessaromatizada não tiver sido hidrotratada previamente em condições severas, há a possibilidade de perda de atividade dos metais nobres. Mesmo realizando a etapa de hidrotratamento prévia, é necessário que os catalisadores de hidrodessaromatização apresentem tolerância a enxofre e nitrogênio, tendo em vista que a retirada completa destes contaminantes é economicamente inviável.

Para conferir tioreistência **LIN et al.(1995)** empregaram uma mistura de Pt e Pd suportados em zeólita. Os autores afirmam que a alta resistência ao enxofre está associada à modificação do estado eletrônico dos metais ocasionado pela eletrodeficiência gerada pela sua incorporação nas cavidades da zeólita. Acredita-se que, nestas condições ocorre a diminuição da força da ligação metal-S, o que facilita a remoção do enxofre da superfície metálica. Por outro lado este catalisador fica susceptível ao envenenamento por moléculas eletrodoadoras, tais como compostos orgânicos nitrogenados ou  $\text{NH}_3$  produzidos na reação de hidrodessnitrogenação. Com isso o uso deste catalisador fica restrito, pois o petróleo brasileiro apresenta elevados teores de nitrogênio.

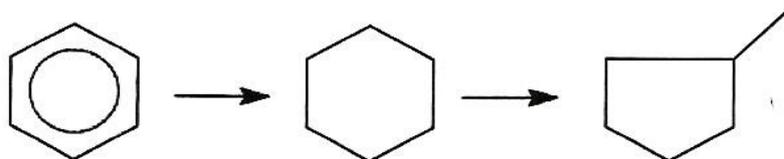
Assim, pode-se especular que catalisadores à base de carbetos de molibdênio possam ser empregados em reações de hidrogenação de aromáticos já

que apresentam propriedades catalíticas semelhantes às dos metais nobres, porém com alta resistência ao enxofre e nitrogênio.

Além da tolerância aos venenos, outra vantagem dos carbetos de metais de transição sobre os metais nobres é o seu baixo custo. Em contrapartida as maiores desvantagens dos carbetos estão na sua temperatura de síntese e natureza pirofórica.

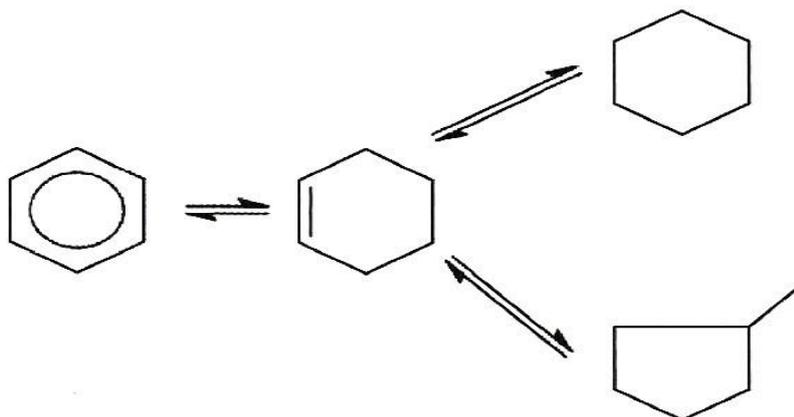
Moléculas como benzeno, tolueno e alquil-benzenos têm sido utilizadas como moléculas modelo em diversos estudos de hidrogenação. Apesar de as cargas industriais apresentarem diferentes moléculas, as moléculas modelo podem ser facilmente empregadas em laboratório e o resultado obtido é representativo para as cargas reais.

Apesar de o benzeno ser um composto aromático simples, a sua cinética de hidrogenação ainda é bastante estudada. **SPARE e GATES, (1982)** utilizaram catalisadores sulfetados de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e propuseram que a hidrogenação do benzeno acontecia conforme representado na Figura 8. Primeiro o benzeno era hidrogenado a cicloexano nos sítios do sulfeto e posteriormente ocorria a reação de isomerização nos sítios ácidos da alumina formando metilciclopentano. A mesma rota é proposta quando se utilizam metais nobres suportados em zeólitas.



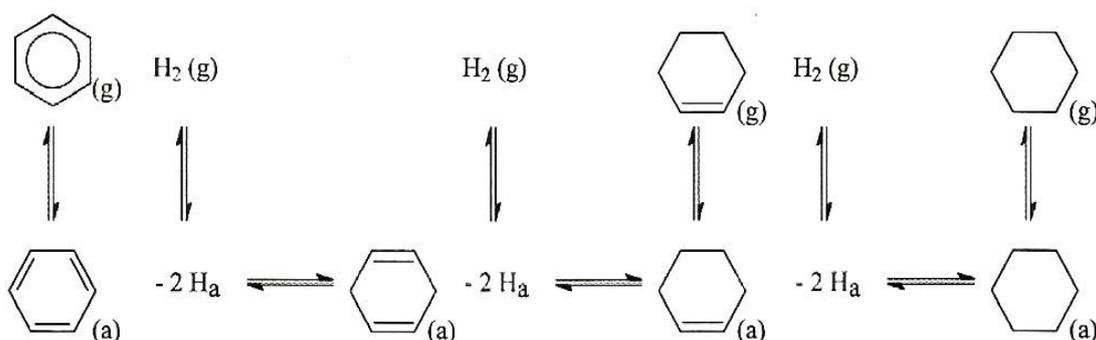
**Figura 8: Rota de hidrogenação do benzeno proposta por SPARE e GATES (1982).**

**VAN MEERTEN et al. (1976)**, utilizando catalisador de níquel suportado em sílica, propuseram que tanto a formação do cicloexano quanto do metilciclopentano ocorrem via formação de um intermediário comum, o cicloexeno. A Figura 9 ilustra a rota proposta pelos autores.



**Figura 9: Rota de hidrogenação do benzeno proposta por VAN MEERTEN *et al.* (1976).**

Após identificação do cicloexeno observado pelos últimos autores, **VAN DER STEEN e SCHOLTEN (1990)** propuseram um mecanismo para a hidrogenação do benzeno também passando por etapa na qual o cicloexeno era formado, pois no trabalho desenvolvido por eles foi observada dessorção de cicloexeno. A rota reacional está mostrada na Figura 10, onde o índice (g) refere-se à espécie em fase gasosa e (a) refere-se à espécie adsorvida.



**Figura 10: Rota de hidrogenação do benzeno proposta por VAN DER STEEN e SCHOLTEN (1990).**

**RAHAMAN e VANNICE (1991)** avaliaram o efeito da adição de grupos metílicos ao benzeno sobre a atividade de um catalisador de Pd. A taxa de hidrogenação foi comparada entre o benzeno, tolueno e xilenos a 413 K e pressão de

H<sub>2</sub> de 1 bar. Os autores observaram que dependendo do número e posição dos grupos metílicos a taxa de hidrogenação variava. **STANISLAUS e COPPER (1994)** utilizando catalisador de Rh/MgO avaliaram a hidrogenação de diferentes compostos aromáticos e observaram o mesmo padrão de atividade que o observado por **RAHAMAN e VANNICE (1991)**. Nesse mesmo trabalho, **STANISLAUS e COPPER (1994)** além de avaliarem o comportamento do catalisador metálico, também realizaram estudos utilizando catalisadores sulfetados de Ni-W suportados em alumina e observaram, ao contrário dos metais nobres, que o padrão de atividade se invertia com o aumento do número dos grupos metílicos, conforme pode ser observado na Tabela 8.

**Tabela 8: Taxas relativas de hidrogenação de compostos aromáticos utilizando catalisadores metálicos e sulfetados (STANISLAUS e COPPER, 1994).**

Reação de Hidrogenação	Taxa Relativa de Hidrogenação				
	Catalisadores Metálicos			Sulfetos	
	Pt/SiO <sub>2</sub>	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh/MgO	NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
 + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 	1	1	1	1	1
 + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 	0,3	0,63	0,52	1,6	1,96
 + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 	0,08	0,65	0,3		2,2
 + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 		0,47			
 + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 		0,11		1,7	
 + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 	0,01		0,24		
 + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 				3,5	

Conforme observado na Tabela 8, quando se utilizam catalisadores de metais nobres a taxa de hidrogenação segue o seguinte padrão de atividade:

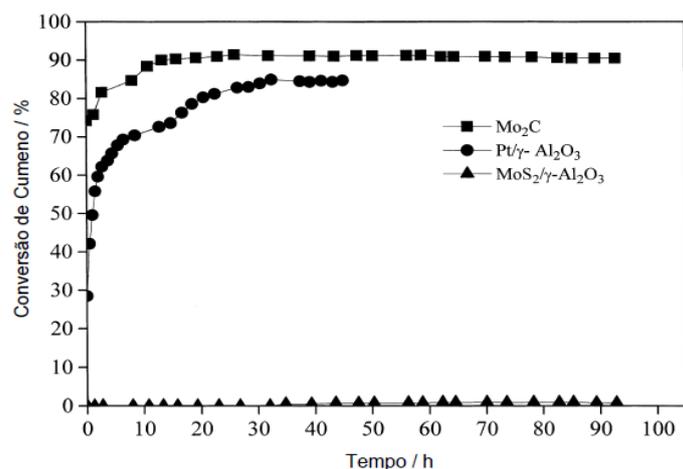


enquanto que um padrão inverso é obtido para os sulfetos.

Esse padrão de reatividade foi observado por diferentes pesquisadores que utilizaram catalisadores metálicos nas reações propostas. **RAHAMAN e VANNICE (1991)** afirmam que os compostos aromáticos estão ligados ao metal via ligações  $\pi$  superficiais, na qual ocorre transferência de elétrons do anel aromático para os orbitais  $d$  não ocupados do metal. Devido ao efeito indutivo do grupo metílico presente no tolueno, é gerado um aumento da densidade eletrônica do tolueno em relação ao benzeno, que por sua vez fortalece a adsorção do tolueno na superfície do catalisador provocando uma diminuição na sua taxa de hidrogenação.

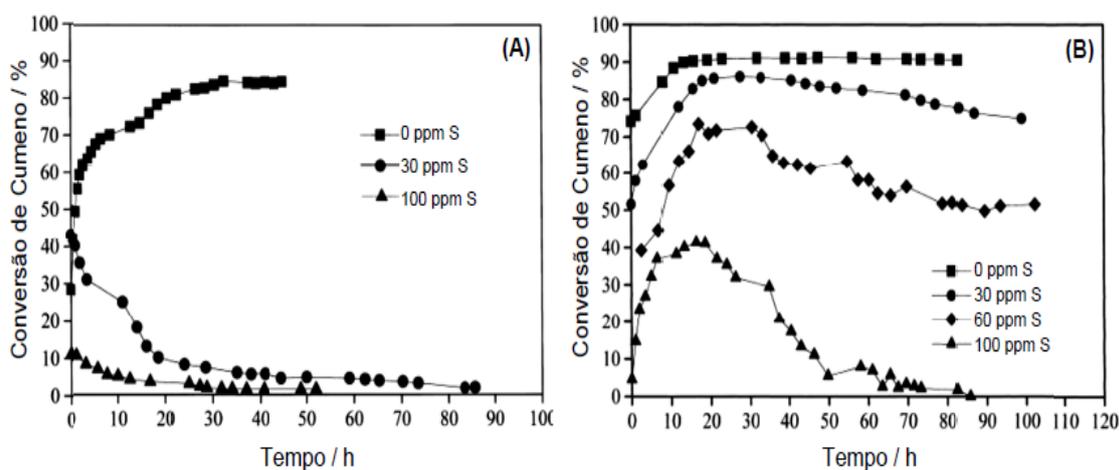
Vale destacar a inversão de reatividade observada quando se usam catalisadores sulfetados. **MOREAU et al. (1988)** explicam que a presença de substituintes doadores de elétrons localizados nos compostos aromáticos podem causar a localização dos elétrons  $\pi$  em uma posição preferencial do anel aromático, gerando assim uma diminuição da força de adsorção  $\pi$  e conseqüentemente maiores taxas de reação.

**DHANDAPANI et al. (1998)** estudaram a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno, hidrodeoxigenação de benzofurano e hidrogenação de cumeno de forma simultânea empregando  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  mássico como catalisador. Nesse mesmo trabalho, os autores compararam a atividade catalítica do  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na hidrogenação do cumeno (isopropilbenzeno) a isopropilciclo-hexano na ausência de enxofre a 523 K e pressão de  $\text{H}_2$  de 50 bar, tendo observado que o carbeto era mais ativo (Figura 11). Posteriormente, diferentes teores de enxofre sob a forma de dibenzotiofeno foram incorporados à carga reacional de 5% de cumeno em tetradecano para avaliar a influência do enxofre sobre o desempenho dos diferentes catalisadores na reação de hidrogenação de aromáticos (Figura 12).



**Figura 11: Atividade catalítica de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C, MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação do cumeno na ausência de enxofre (DHANDAPANI *et al.*, 1998).**

Conforme pode ser observado na Figura 11, a atividade do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C foi superior à do catalisador metálico, enquanto que o MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou atividade nula.



**Figura 12: Efeito da adição do enxofre na hidrogenação do cumeno para o catalisador metálico (A) e o carbeto de molibdênio (B) (DHANDAPANI *et al.*, 1998).**

Conforme pode ser observado na Figura 12-A, a adição de uma pequena quantidade de enxofre (30 ppm) foi suficiente para desativar rapidamente o catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprovando a sensibilidade aos venenos apresentada pelos catalisadores de metal nobre. A mesma avaliação foi feita para o  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C (Figura 12-B) porém foi observado que na presença de 30 ppm de enxofre apenas uma pequena desativação foi observada após 40 horas de reação. Quando a concentração de

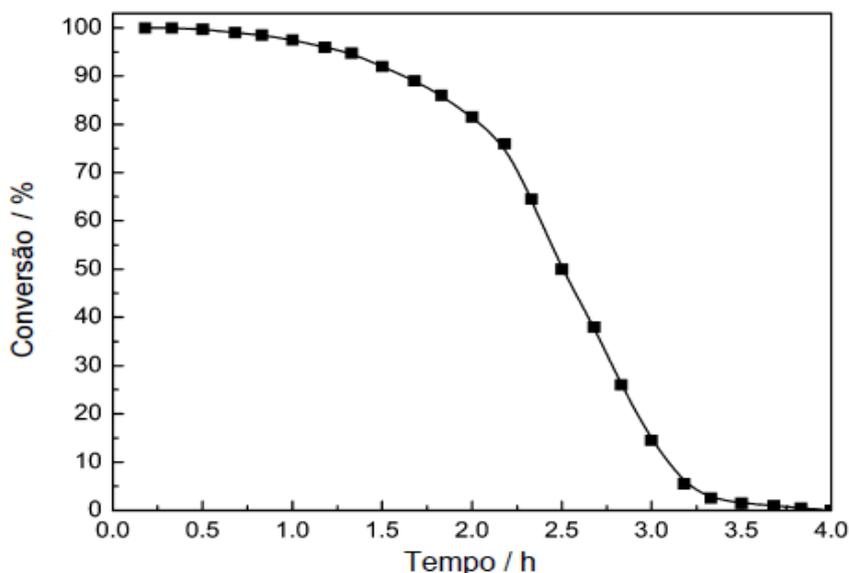
enxofre foi aumentada para 60 ppm a conversão diminuiu, porém a desativação total só foi observada quando foi utilizada uma concentração de 100 ppm de enxofre. Neste último caso, quando realizavam análise do produto, os autores observaram a formação de bifenil, produto gerado na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno, que indica que esta reação ocorreu simultaneamente à hidrogenação do cumeno.

Através de técnica de difratometria de raios-X (DRX) foi confirmado que a estrutura do carbeto não foi alterada quando a reação foi realizada em presença de enxofre, comprovando a sua tioreistência. Outra técnica utilizada foi a de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), que mostrou a presença de sulfeto de molibdênio na superfície. Sabendo que o sulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se mostrou inativo para reação de hidrogenação, nas condições utilizadas, os autores concluíram que foi formado uma fase carbosulfeto, explicando assim a atividade do carbeto em reações de hidrogenação de aromáticos na presença de enxofre.

**MÁRQUEZ-ALVAREZ et al. (1997)** observaram que a atividade catalítica obtida pelo carbeto de molibdênio mássico pode ser comparada ao Ru metálico para hidrogenação do benzeno. **MAMÈDE et al. (2002)** avaliaram a hidrogenação do tolueno empregando carbeto de molibdênio mássico onde puderam observar melhor desempenho que o catalisador suportado de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  quando a reação continha 50 ppm de tiofeno. A reação foi realizada a 30 bar e temperatura de 473 K.

**DA COSTA et al. (2001)** realizaram reações de hidrogenação de tetralina a 573 K e pressão de 40 bar utilizando o  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na presença de  $\text{H}_2\text{S}$ . Os resultados de atividade foram comparados com  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ . Quando a reação foi realizada na ausência de  $\text{H}_2\text{S}$ , os catalisadores metálicos apresentaram maior atividade seguidos do WC,  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{MoS}_2$ . Em presença de  $\text{H}_2\text{S}$ , a conversão do WC foi semelhante à da Pt. Vale destacar que na presença de enxofre o catalisador metálico sofreu rápida desativação em menos de 10 horas de reação.

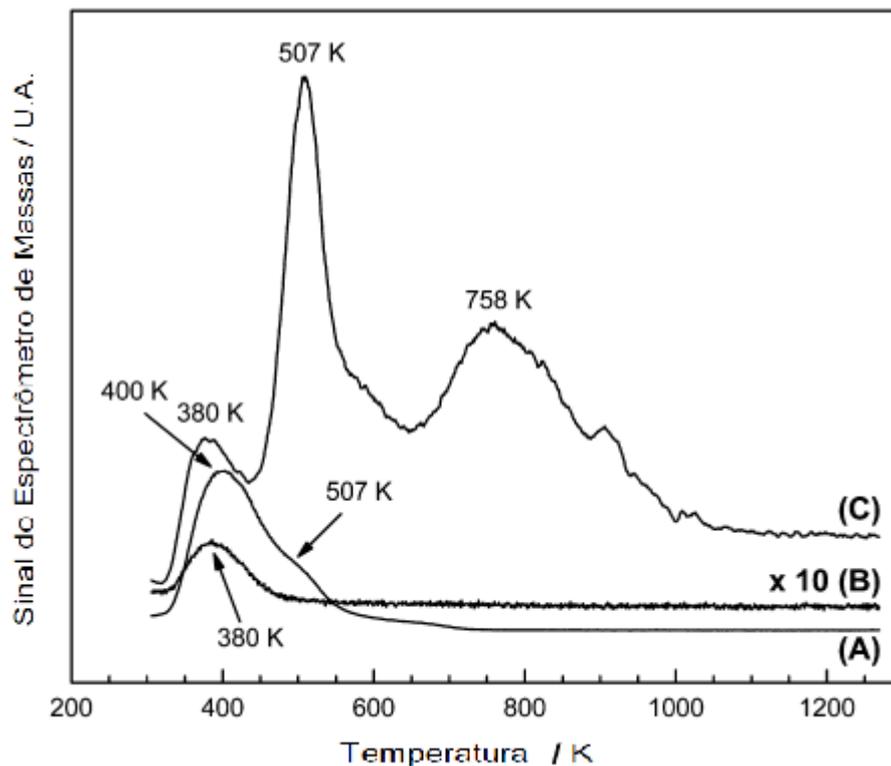
**ROCHA et al. (2010)** realizaram a hidrogenação do benzeno à pressão atmosférica a 363 K utilizando carbeto de molibdênio mássico como catalisador. Foi observado que após duas horas de reação a conversão do benzeno a cicloexano teve uma redução brusca, chegando a total desativação em quatro horas, conforme observado na Figura 13.



**Figura 13: Hidrogenação do benzeno a pressão atmosférica utilizando carbeto de molibdênio (ROCHA *et al.*, 2010).**

Para explicar a desativação observada, os autores levantaram várias hipóteses. A primeira foi a de desativação por deposição de carbono na superfície, porém logo foi descartada, já que a temperatura de reação empregada não é alta o suficiente que permita haver formação de coque a partir do benzeno. A segunda foi a de contaminação com oxigênio causado por algum tipo de vazamento na unidade experimental. Após checar cuidadosamente todo o sistema a hipótese de contaminação por oxigênio foi descartada. Finalmente, a terceira hipótese considerada estava relacionada à possibilidade de forte adsorção do produto ou do reagente sobre a superfície do catalisador.

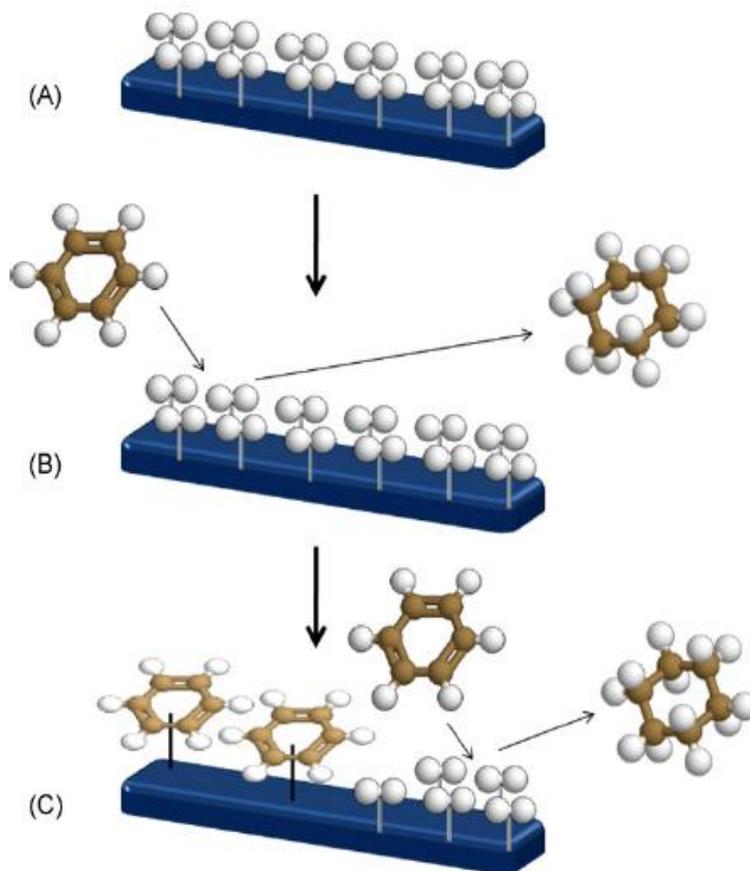
Em um outro experimento, após a desativação total do catalisador os autores trocaram a corrente de admissão ao reator da mistura  $C_6H_6/H_2$  para He puro, e a temperatura do reator foi reduzida de 363 K para a ambiente. Após a estabilização do sistema, a temperatura foi elevada a  $10\text{ K min}^{-1}$  até 1273 K com monitoramento contínuo da corrente de saída do reator em um espectrômetro de massas. A possibilidade de adsorção do produto (cicloexano) foi descartada, pois a quantidade dessorvida do catalisador foi muito pequena em comparação com os sinais de benzeno e hidrogênio (Figura 14).



**Figura 14: Perfil de dessorção do benzene (A), cicloexano (B) e hidrogênio (C) após hidrogenação do benzene a 363 K (ROCHA *et al.*, 2010).**

A explicação para a desativação do catalisador encontrada pelos autores foi a de forte adsorção do benzene sobre a superfície do carvão. A Figura 14 mostra o pico máximo de dessorção do benzene a 400 K. Como a temperatura empregada na reação de hidrogenação foi de 363 K, o benzene nesta condição encontra-se adsorvido, o que de fato é responsável pela desativação do catalisador.

Os autores comprovaram, por cálculos de DFT, que o benzene se quimissorve fortemente sobre a superfície do carvão de molibdênio. A Figura 15 ilustra o esquema proposto para a desativação do catalisador.



**Figura 15: Esquema proposto para a hidrogenação do benzeno na superfície do carbeto de molibdênio. (A) Antes da reação, (B) Início da reação, (C) Final da reação (ROCHA *et al.*, 2010).**

A Figura 15-A representa o carbeto de molibdênio logo após a sua síntese onde a superfície se encontra totalmente recoberta por  $H_2$ . Uma vez alimentado benzeno ao sistema, o mesmo reage com o hidrogênio da superfície segundo o mecanismo do tipo Eley-Rideal (Figura 15-B) conduzindo à formação de cicloexano. Com o progresso da reação há o esgotamento da  $H_2$  superficial permitindo então que as moléculas de benzeno se quimisorvam fortemente sobre a superfície (Figura 15-C) conduzindo à desativação do catalisador.

Diante do que foi apresentado neste capítulo, catalisadores à base de carbeto de molibdênio são ativos para reações de hidrogenação de aromáticos além de serem resistentes a venenos que desativam rapidamente catalisadores metálicos. De modo a avaliar a estabilidade do  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  foi empregada elevada pressão de  $H_2$  com o objetivo de manter a superfície rica em  $H_2$  e assim evitar a desativação do catalisador.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

### 3.1.1 GASES

- Hélio (99,995 % de pureza, Linde);
- Hidrogênio (99,995 % de pureza, Linde);
- Metano (99,995 % de pureza, Linde);
- Nitrogênio (99,995 % de pureza, Linde);
- Mistura 30 % (v/v) N<sub>2</sub>/He (99,995 % de pureza, Linde);
- Mistura 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (99,995 % de pureza, Linde);
- Mistura 20 % (v/v) CO/He (99,995 % de pureza, Linde);
- Mistura 20 % (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (99,995 % de pureza, Linde);

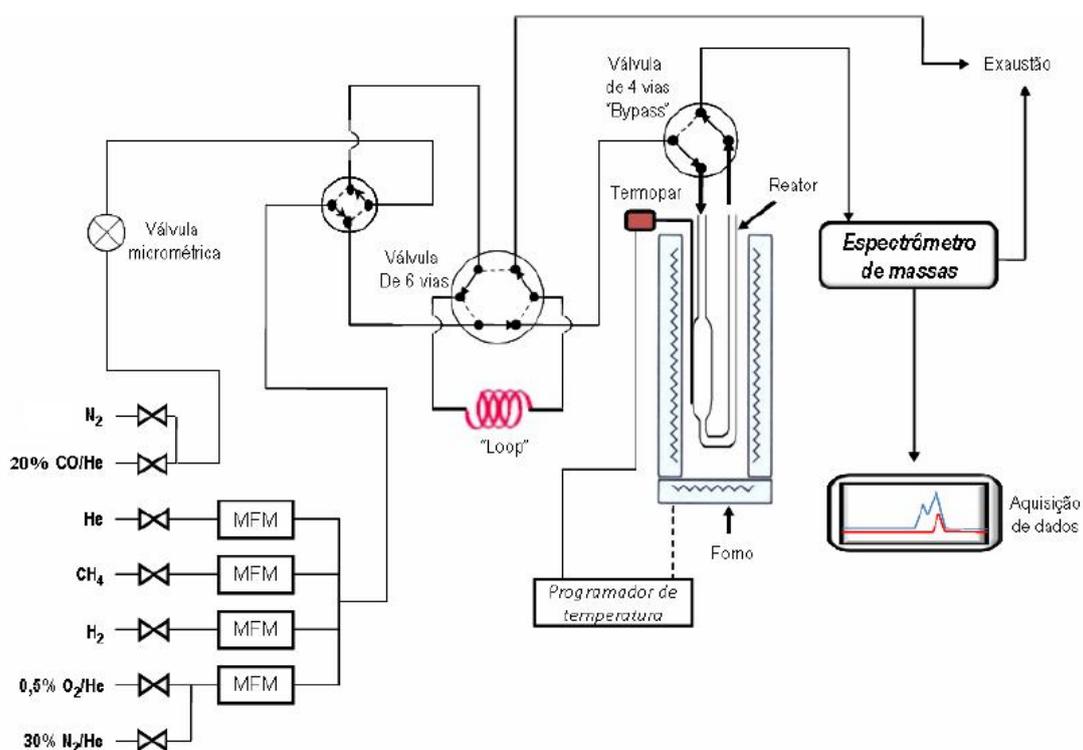
### 3.1.2 REAGENTES

- MoO<sub>3</sub> (99.5% de pureza, Aldrich);
- Benzeno (99.5% de pureza, Vetec Química Fina);
- Tolueno (99.5% de pureza, Vetec Química Fina);
- p-Xileno (99% de pureza, Vetec Química Fina);
- n-Hexadecano (Sigma Aldrich);
- Ácido nítrico P.A. (65%, Vetec Química Fina);
- Ácido clorídrico P.A. (Vetec Química Fina).

## 3.2 METODOLOGIA

### 3.2.1 SÍNTESE DO CATALISADOR

O carbeto de molibdênio foi sintetizado empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) desenvolvida por **LEE et al. (1987)**. Esta técnica consiste em submeter o óxido precursor ( $\text{MoO}_3$ ) a uma corrente carburante/redutora de 20% (v/v)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , enquanto que a temperatura é aumentada linearmente. A unidade experimental (Figura 16) utilizada possui um espectrômetro de massas que monitora de forma contínua a corrente de saída do reator. Após atingir a temperatura final estabelecida, o sistema permanecia nessa condição até que os sinais dos compostos formados retornassem à linha de base.



**Figura 16: Unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização dos catalisadores (SOUSA, 2009).**

Tanto a síntese do catalisador, quanto as caracterizações *in situ* foram realizadas na unidade experimental ilustrada da Figura 16. Essa unidade é constituída por um reator em U de quartzo, um forno, um programador de temperatura, um

controlador de vazão de quatro canais, um espectrômetro de massas e duas válvulas direcionadoras da corrente de gás.

Todos os gases utilizados provenientes dos cilindros chegam até ao painel da unidade experimental por linhas de aço 1/8". Do painel, os gases são conectados aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) e ajustados no painel de controle (MKS, modelo Type 247) antes de serem enviadas ao reator.

As válvulas direcionadoras de gases permitem escolher o caminho que o gás irá percorrer. Sendo assim é possível isolar o reator para uma troca de gases que comumente é realizado nos diferentes procedimentos. Para o isolamento do reator é utilizada uma válvula de quatro vias (Valco, modelo 4C4UWT). Uma válvula de seis vias (Valco, modelo 4C6UWT) é utilizada quando se faz necessário injetar outros gases para análise de caracterização do catalisador. Essa válvula de seis vias possibilita que um volume conhecido (loop) de gás possa ser injetado na linha principal antes do reator de quartzo.

O reator em U de quartzo após ser carregado com o óxido precursor sobre lâ de quartzo é conectado à unidade experimental onde então os gases são direcionados para entrar em contato com o óxido. Um forno capaz de alcançar 1373 K foi utilizado para aquecer o reator através de um programador de temperatura (Therma, modelo TH 2031P).

O monitoramento dos gases foi realizado por um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200), onde foi possível acompanhar toda a síntese do catalisador, bem como as caracterizações realizadas *in situ*.

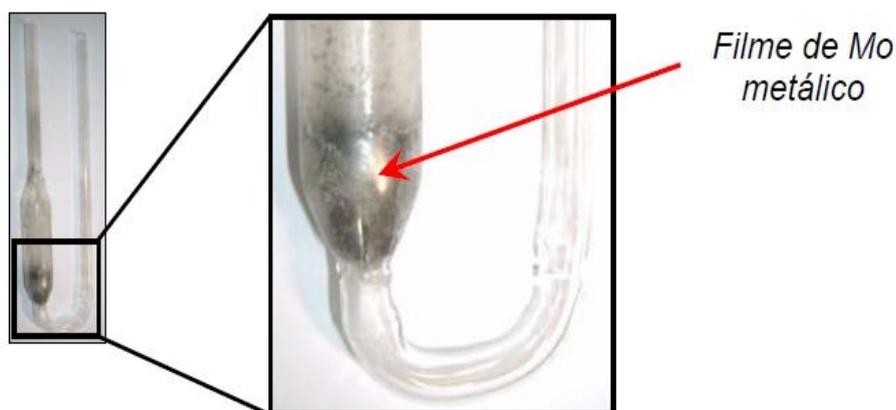
Para a síntese do catalisador foram utilizados 300 mg de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) que foi depositado sobre a lâ de quartzo. Os gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  foram ajustados para a vazão desejada ( $350 \text{ mL min}^{-1}$ ), respeitando a razão 1:4 entre  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ . Posteriormente o reator foi aquecido partindo-se da temperatura ambiente até 673K a uma taxa de  $10 \text{ K min}^{-1}$  e de 673 K até à temperatura final (923, 973 e 1023 K) a uma taxa de  $2,5 \text{ K min}^{-1}$ . Após chegar à temperatura final o sistema permanecia nestas condições por um determinado tempo (0, 1 e 2 horas) com o objetivo de investigar o efeito do período isotérmico sobre a natureza das fases, propriedades químicas e propriedades texturais.

### 3.2.1.1 PASSIVAÇÃO

Devido à natureza pirofórica do carbeto de molibdênio, a etapa de passivação se torna necessária para que seja possível fazer a sua caracterização *ex-situ*. A passivação consiste em submeter o catalisador à ação de uma corrente de uma mistura gasosa 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>) por 12 horas com o objetivo de formar uma camada de óxido superficial protetora de modo a permitir a sua manipulação na atmosfera visando o seu armazenamento e caracterização.

Durante a síntese do carbeto mássico ocorre a formação de um filme metálico de molibdênio nas paredes do reator de quartzo devido à sublimação do MoO<sub>3</sub>, o qual só é removido com água régia (Figura 17). Como o reator utilizado na unidade de avaliação catalítica é de aço, seria inviável sintetizar o β-Mo<sub>2</sub>C diretamente nesse reator, pois haveria a formação do filme metálico no seu interior contaminando-o de forma irreversível já que o tratamento com água régia seria um procedimento inviável.

Desta forma, o procedimento de passivação foi realizado após a síntese dos catalisadores para a análise destes por DRX e para realização dos testes catalíticos.



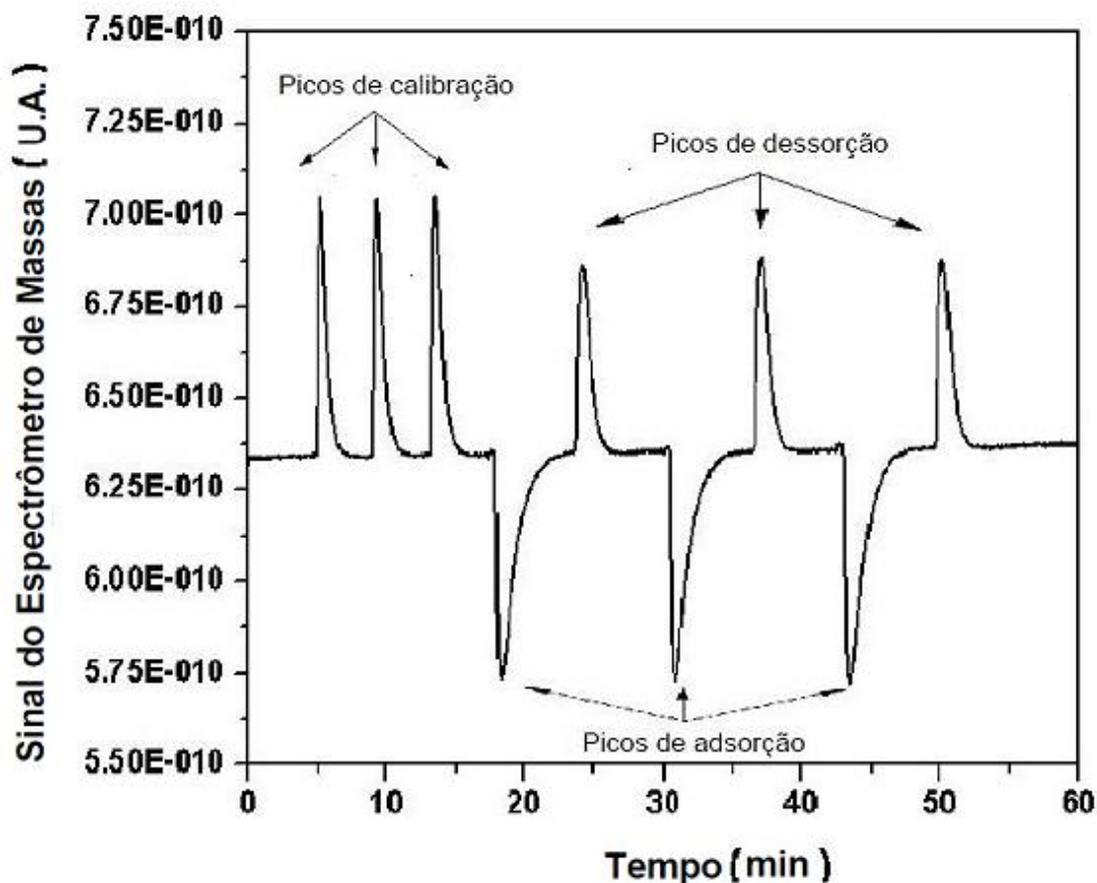
**Figura 17: Filme metálico de molibdênio depositado nas paredes do reator de quartzo formado durante a carburação de MoO<sub>3</sub> (SOUSA, 2009).**

## 3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

### 3.2.2.1 FISISSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

Pelo fato do carbeto de molibdênio ter uma natureza pirofórica, logo após sua síntese foi realizada a determinação da área específica *in situ* utilizando o método B.E.T. de um ponto, por adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

Ao finalizar a síntese do catalisador, a mistura carburante (20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) foi trocada por He puro e então o aquecimento foi desligado para que o sistema fosse resfriado. Quando a temperatura ambiente era alcançada o gás de admissão ao reator foi trocado de He puro por uma mistura 30 % (v/v) N<sub>2</sub>/He, com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> e o sinal do íon  $m/z = 28$  do espectrômetro de massas, referente ao N<sub>2</sub>, foi monitorado de forma contínua. Nesse mesmo momento foi conectado o gás N<sub>2</sub> ao loop da unidade para que fosse possível injetar pulsos de volumes conhecidos para calibração da análise. Numa primeira etapa eram injetados pulsos conhecidos de N<sub>2</sub> provenientes do loop e em seguida era realizada a adsorção de N<sub>2</sub> pela imersão do reator em N<sub>2</sub> líquido contido em um frasco Dewar. Após a adsorção e estabilização do sinal o frasco Dewar era retirado e então a dessorção era observada. Este procedimento era repetido 3 vezes. A Figura 18 ilustra o procedimento para quantificação da área específica realizada *in situ*.



**Figura 18:** Perfil do íon  $m/z = 28$  durante uma análise típica para determinação do valor da área específica, onde podem ser observados os picos de calibração, adsorção e dessorção de  $N_2$ .

Conforme observado na Figura 18, primeiramente são injetados 3 pulsos de  $N_2$  de volume conhecido (2,39 mL), sendo estes representados pelos picos positivos do sinal 28 no início da análise. Em seguida quando o sinal retorna para a linha base é realizada a adsorção de  $N_2$  a 77 K pela imersão do reator no frasco Dewar contendo  $N_2$  líquido, fenômeno este representado pelo pico negativo do sinal do íon  $m/z = 28$ . Após estabilização o frasco é retirado e então a dessorção ocorre gerando picos positivos.

Uma vez conhecido o volume do loop é possível calcular o número de mols de  $N_2$  ( $n_{cal} = 98 \mu\text{mols}$ ) associados à área do pulso de calibração. Pela correlação entre a área média dos picos de calibração ( $A_{cal}$ ) e a área média dos picos de dessorção ( $A_{des}$ ) o número de mols dessorvido é conhecido, conforme a Equação 1.

$$n_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} n_{cal} \quad \text{Equação 1}$$

A área específica do catalisador foi calculada empregando a Equação 2.

$$S_g = \frac{n_{des} NA}{m_{cat}} A \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Equação 2}$$

onde  $S_g$  é a área específica,  $n_{des}$  é o número de mols de  $N_2$  desorvido,  $NA$  é o número de Avogadro,  $A$  é a área de cobertura de uma molécula de  $N_2$ , equivalente a  $1,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ ,  $m_{cat}$  é a massa do catalisador em gramas e  $P/P_0$  é a pressão parcial de  $N_2$  na mistura gasosa, que, em todos os experimentos realizados foi igual a 0,3.

Admitindo que a amostra é constituída por partículas esféricas, o seu diâmetro pode ser calculado através da equação 3.

$$dp = \frac{6}{\rho \cdot S_g} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $S_g$  é a área específica e  $\rho$  a densidade.

### 3.2.2.2 QUIMISSORÇÃO DE CO

De forma similar à fisissorção de  $N_2$ , a análise de quimissorção de CO também foi realizada *in situ*. A quantificação dos sítios ativos foi realizada empregando o método de pulsos à temperatura ambiente.

Finalizada a carburação, a mistura carburante 20%(v/v)  $CH_4/H_2$  foi substituída por He puro ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e o sistema foi resfriado até à temperatura ambiente. Ao loop foi conectada a mistura de 20%(v/v) CO/He para que pulsos pudessem ser injetados na corrente de gasosa que passava pelo reator.

Após a estabilização dos sinais do espectrômetro de massas, eram dados pulsos de CO até que a intensidade do sinal referente ao íon  $m/z=28$  permanecesse constante indicando a saturação da amostra. A Figura 19 apresenta uma análise típica de quimissorção de CO pelo método de pulsos.

Para calcular a quantidade de CO quimissorvido em cada catalisador, foi utilizada a Equação 4.

$$CO_{total} = n_{CO} \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}}\right) \quad \text{Equação 4}$$

onde  $CO_{total}$  é o número de micromols de CO quimissorvido no catalisador,  $n_{CO}$  é o número de micromols de CO em cada pulso,  $A_i$  é a área de cada um dos pulsos,  $A_{cte}$  é a média das área dos pulsos quando não ocorre mais quimissorção de CO e  $N_{inj}$  é o número total de injeções.

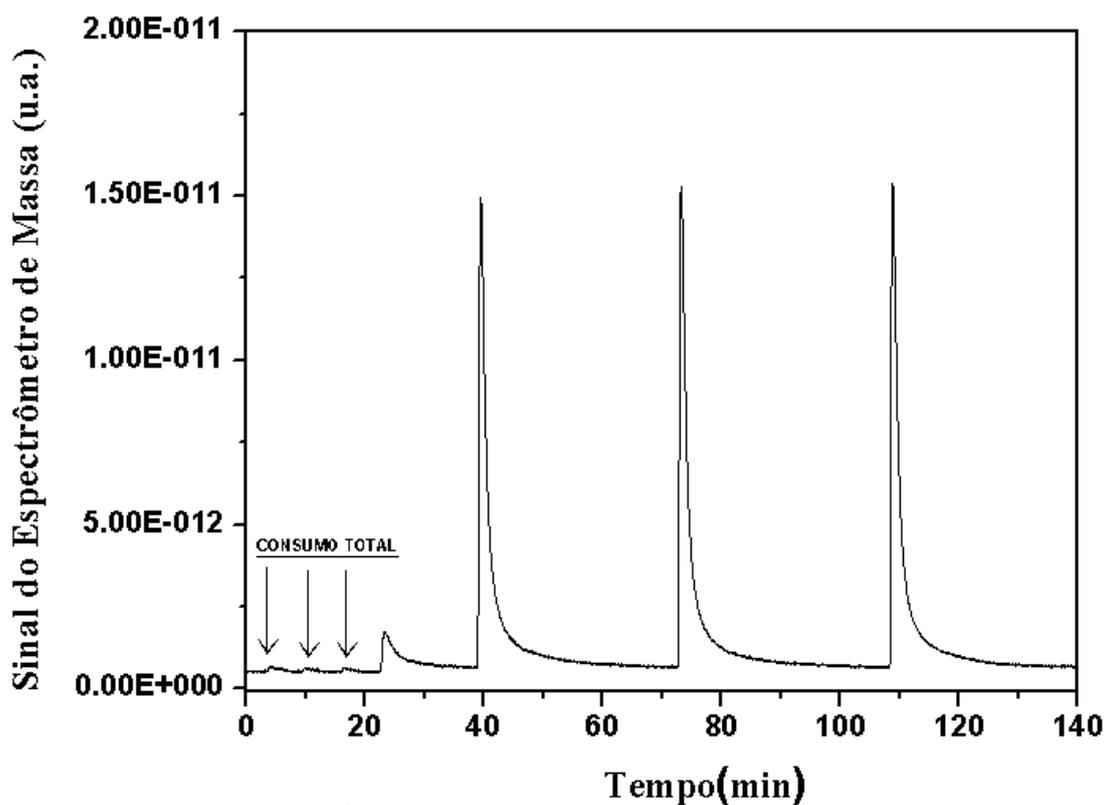


Figura 19: Sinal típico do íon  $m/z = 28$  obtido durante a quimissorção de CO por pulsos. As setas representam os pulsos onde houve consumo total de CO.

### 3.2.2.3 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD de CO)

Imediatamente após etapa de quimissorção de CO, foi realizada a análise de TPD de CO com o objetivo de verificar a existência de sítios de diferentes forças e naturezas nos catalisadores.

Desta maneira o catalisador presente no reator foi aquecido desde a temperatura ambiente até 1273 K a uma taxa de 15 K min<sup>-1</sup> sob corrente de He puro (100 mL min<sup>-1</sup>). O sinal do íon m/z = 28 referente ao CO foi monitorado continuamente no espectrômetro de massas.

### 3.2.2.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi utilizada a técnica de difratometria de raios-x utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo Miniflex com radiação incidente de um tubo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha}=1,5418\text{\AA}$ ). As análises foram realizadas no intervalo de  $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , modo contínuo, passos de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 2 segundos por passo. A identificação das amostras foi realizada por comparação dos difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Utilizando a equação de Scherrer (Equação 5) (CULLITY, 1978) é possível calcular o tamanho do cristalito.

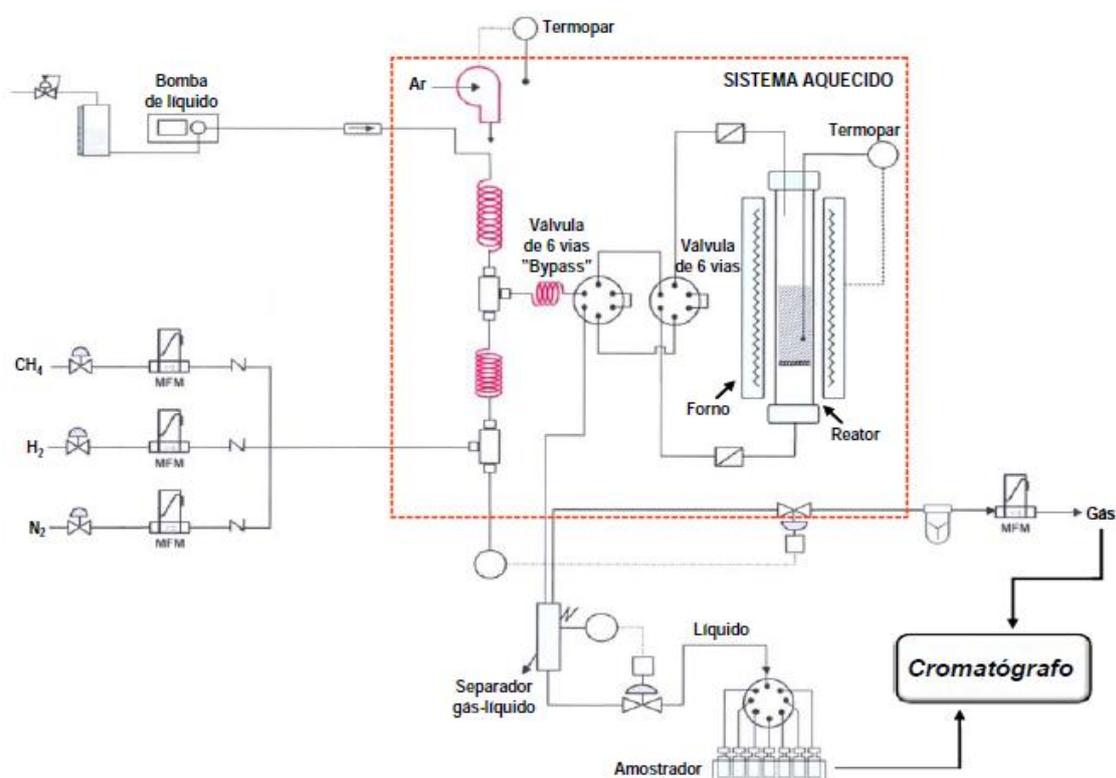
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 5}$$

onde D é a diâmetro do cristalito em nm, K é uma constante com valor igual a 0,9394,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (0,15418 nm),  $\beta$  é a largura do pico a meia altura em radianos e  $\theta$  é o ângulo de Bragg em radianos.

### 3.2.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

#### 3.2.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL

Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos em regime contínuo em uma unidade completamente automatizada (Microactivity Reference – PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3, número de série MA0642COPPETEC), representada esquematicamente na Figura 20.



**Figura 20: Representação da unidade experimental empregada nos testes de avaliação catalítica (SOUSA, 2009).**

Esta unidade experimental é constituída por um reator tubular de aço inoxidável 316, com dimensões de 9 mm de diâmetro interno e 195 mm de comprimento, onde no seu interior há uma placa porosa de aço inoxidável 316 sinterizado de 10 µm com a finalidade de suportar o catalisador.

As reações foram realizadas com alimentação descendente através de uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W) que permite realizar a opção entre corrente ascendente ou descendente. Os gases reagentes foram alimentados ao reator com vazões conhecidas por meio de controladores de vazão (Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V). Os líquidos reagentes foram dosados por meio de uma bomba (Gilson, modelo 307 5SC) com capacidade máxima de bombeamento de 5 mL min<sup>-1</sup> e pressões de até 100 bar. Os líquidos foram introduzidos no sistema através de uma válvula anti-retorno (“*check-valve*”).

Nas linhas de entrada e saída do reator existem filtros de aço inoxidável 316 sinterizado de 2 µm, com a finalidade de proteger as válvulas existentes no sistema de partículas de catalisador que eventualmente sejam arrastadas do leito catalítico.

As linhas por onde percorrem os líquidos e gases ficam dentro de uma caixa quente (*hot box*) com o objetivo de mantê-las aquecidas até uma temperatura máxima de 443 K e com isso minimizar a ocorrência de entupimento nas linhas.

A unidade possui um sistema aquecido que pode atingir uma temperatura máxima de 443 K, para evitar possível entupimento da linha. Depois de pré-aquecidos, os gases e os líquidos se misturaram através de uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W), que permite enviar tal mistura ao reator, ou quando posicionada na posição “bypass”, isolar o reator.

Na saída do reator, após passar pela válvula de seis vias, os produtos da reação são direcionados para a parte externa do sistema aquecido, sendo enviados ao separador gás-líquido. Este sistema pode trabalhar a baixa temperatura permitindo a condensação dos produtos efluentes. Quando se trabalha com hidrocarbonetos pesados, o mesmo pode ser operado em temperaturas onde não haja a sua solidificação.

Os gases saem pela parte superior do separador e são reintroduzidos no sistema aquecido e direcionados para uma válvula micrométrica, à mesma temperatura do sistema, proporcionando assim uma vazão constante de gases à saída da unidade.

Depois que a pressão dos gases retorna à atmosférica, a corrente de gases proveniente da reação é direcionada para a parte externa do sistema aquecido para análise em um cromatógrafo (Shimadzu, modelo GC-2014) em linha. Os produtos líquidos são recolhidos em um amostrador e analisados por cromatografia gasosa,

sendo injetados posteriormente através de um injetor automático (Varian, modelo CP-8400), acoplado a um cromatógrafo (Varian, modelo CP3800).

Antes do início do teste de atividade catalítica promoveu-se a etapa de reativação do catalisador. Esta reativação é necessária uma vez que o catalisador encontra-se no seu estado passivado. A reativação consistia em submeter o catalisador a uma corrente de H<sub>2</sub> puro (100 mL min<sup>-1</sup>) até temperatura de 773 K com taxa de aquecimento de 5 K min<sup>-1</sup>. Após atingir 773 K o sistema permanecia nessa condição por 1 hora.

A reação de hidrogenação do benzeno foi realizada a 30 bar e 403 K. Utilizou-se uma razão de mL de H<sub>2</sub> / mL de carga líquida igual a 1500 e uma velocidade espacial de 5 h<sup>-1</sup>. Vale destacar que a carga líquida era constituída por 3000 ppm de benzeno em hexadecano. Cada teste de avaliação teve uma duração de 6 horas.

### **3.2.3.2 CROMATOGRAFIA GASOSA**

Para quantificação do produto formado, foi empregada a técnica de cromatografia gasosa. Os líquidos amostrados foram injetados em um cromatógrafo Varian, modelo CP3800 equipado com uma coluna CP-SIL5CB de 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1,2 µm de filme. A Figura 21 apresenta um cromatograma típico observado durante a reação de hidrogenação do benzeno.

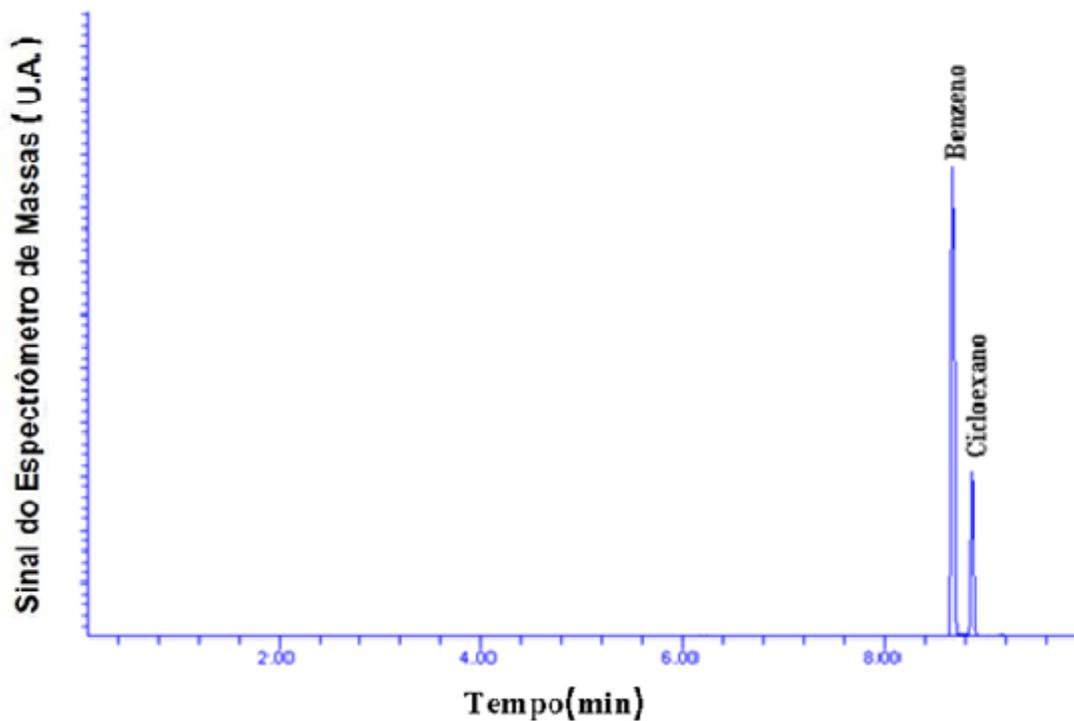


Figura 21: Cromatograma típico obtido na hidrogenação do benzeno.

Os valores de conversão foram calculados de acordo com a Equação 6.

$$X = \frac{A_{CH}}{A_{CH} + A_{BZ}} * 100 \quad \text{Equação 6}$$

onde,  $A_{BZ}$  é a área corrigida do pico do benzeno,  $A_{CH}$  é a área corrigida do pico do cicloexano e  $X$  é a conversão.

As áreas do benzeno e cicloexano foram corrigidas através de fatores de resposta tabelados para detectores de ionização por chama (DIC), tipicamente 1,12 para o benzeno e 1,01 para o cicloexano.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

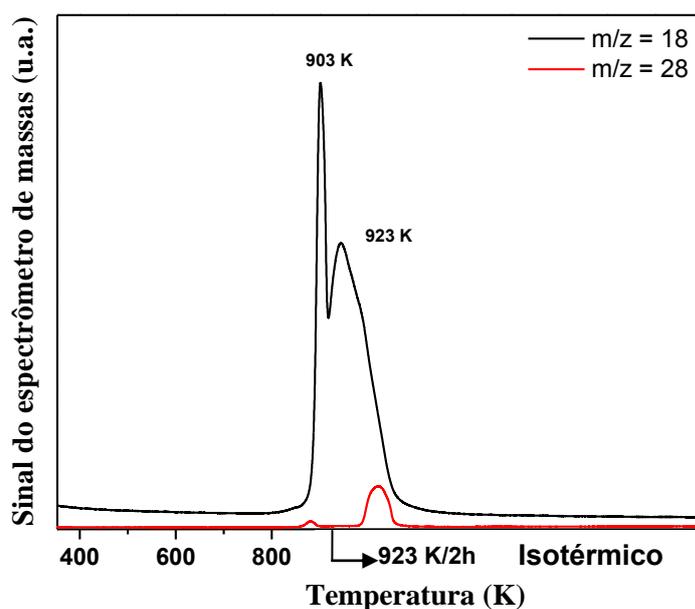
## 4.1 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA FINAL DE SÍNTESE DO $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C

Os catalisadores foram sintetizados empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) desenvolvida por **LEE et al. (1987)**. Essa metodologia permite, através do ajuste das variáveis operacionais tais como taxa de aquecimento, velocidade espacial, temperatura final de síntese e tempo na temperatura final, aumentar os valores de área específica e quimissorção de CO, melhorando assim o desempenho do carbeto nas reações de interesse. A temperatura de síntese é uma variável que exerce grande influência sobre a atividade do catalisador, sendo que valores elevados favorecem a reação de decomposição térmica do metano ( $\text{CH}_4 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_{\text{(s)}} + 2\text{H}_2$ ) conduzindo a amostras recobertas por carbono pirolítico e com baixa atividade catalítica. Além disso, o tempo que o sistema permanece na temperatura final deve ser avaliado de modo a garantir a carburação completa do óxido de partida.

Sabe-se que 923 K é a temperatura ideal para síntese do catalisador, pois nesta temperatura é verificado o máximo de formação de CO nos perfis de TPC. Outra vantagem é que essa temperatura é inferior à da decomposição termodinâmica do metano e, conseqüentemente, garante-se que nem os poros serão bloqueados nem que a superfície será recoberta por carbono pirolítico (**ROCHA et al., 2010**).

Com o objetivo de determinar a melhor condição de síntese do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C mássico, a temperatura final de carburação e o tempo de permanência nessa temperatura foram variados entre 923 e 1023 K e entre 0 e 2 horas, respectivamente. Essa avaliação foi efetuada em função dos resultados encontrados por **SOUSA (2013)** para o sistema 20%(m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nesse trabalho o autor observou que o aumento da temperatura de síntese do carbeto de molibdênio suportado em alumina era acompanhada por uma aumento do valor de quimissorção de CO, resultado contrário ao obtido na síntese do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C mássico (**LEE et al. (1987)**, **CHOI et al. (2000)**).

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO obtidos durante a carburação de MoO<sub>3</sub> empregando como temperatura final de síntese 923, 973 e 1023 K, respectivamente e com manutenção da temperatura final por um período de 2 horas. Conforme pode ser observado, independente da temperatura final de síntese empregada, o perfil de formação de H<sub>2</sub>O apresenta dois máximos e o de formação de CO, um. No entanto, é importante ressaltar que o aumento da temperatura final de síntese conduziu a um aumento da intensidade do segundo pico de formação de H<sub>2</sub>O. Conforme apresentado no Capítulo 2, sabe-se que o primeiro pico de formação de H<sub>2</sub>O está associado à transformação MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub> e, o segundo que é acompanhado da formação de CO, está associado à transformação MoO<sub>2</sub> → β-Mo<sub>2</sub>C. Assim, a observação de que a intensidade do segundo pico de formação de H<sub>2</sub>O aumenta permite concluir que o MoO<sub>2</sub> formado na primeira etapa está sendo reduzido em maior extensão implicando, em concordância com o trabalho de **CHOI et al. (2000)**, que o grau de carburação também aumenta.



**Figura 22:** Perfis de formação de H<sub>2</sub>O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC do carbeto de molibdênio a 923 K/2h.

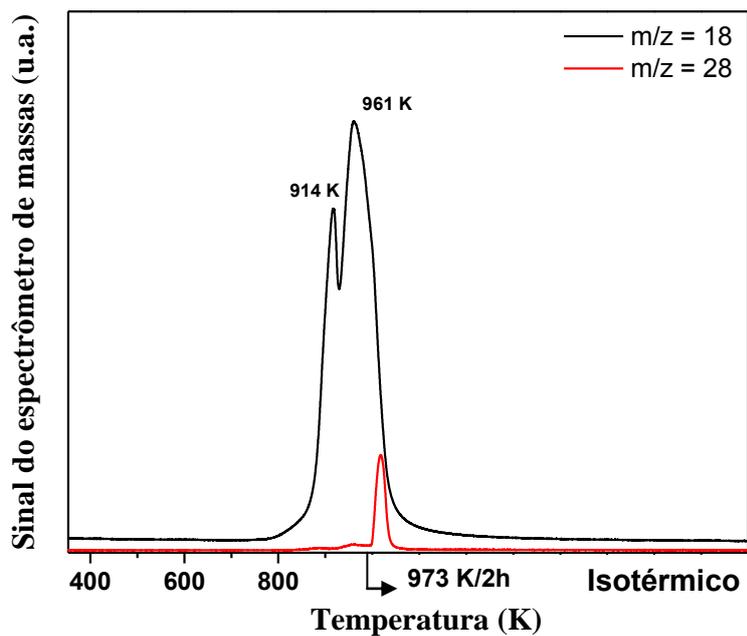


Figura 23: Perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) e  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) durante o TPC do carbeto de molibdênio a 973 K/2h.

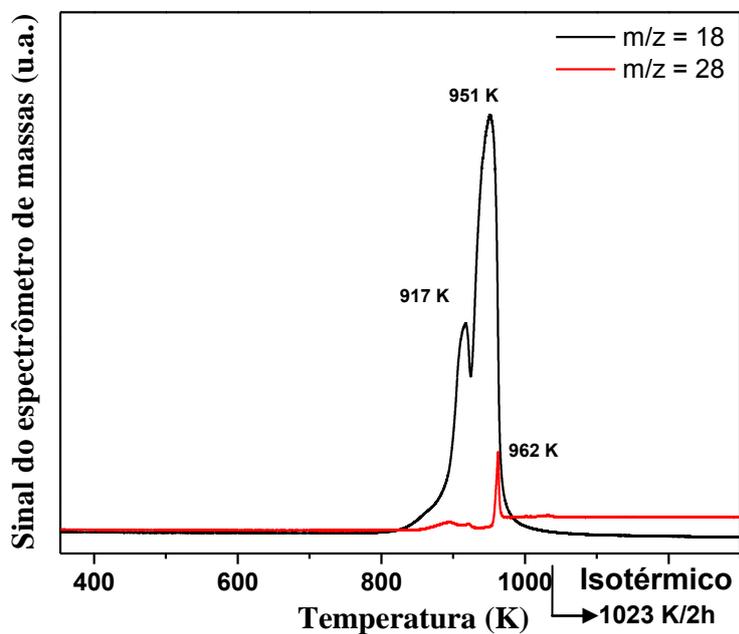


Figura 24: Perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) e  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) durante o TPC do carbeto de molibdênio a 1023 K/2h.

#### 4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EMPREGANDO-SE DIFERENTES TEMPERATURAS FINAIS E UM TEMPO FIXO DE 2 HORAS.

##### 4.1.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X, FISSORÇÃO DE N<sub>2</sub>, QUISSORÇÃO DE CO E DESSORÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA.

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas empregando temperaturas de carburação de 923, 973 e 1023 K com tempo de manutenção da temperatura final de carburação de 2 horas. A análise da figura permite concluir que independente da temperatura final de carburação empregada houve a formação da mesma fase cristalina que foi identificada como sendo o  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C (Ficha JCPDS35-0787).

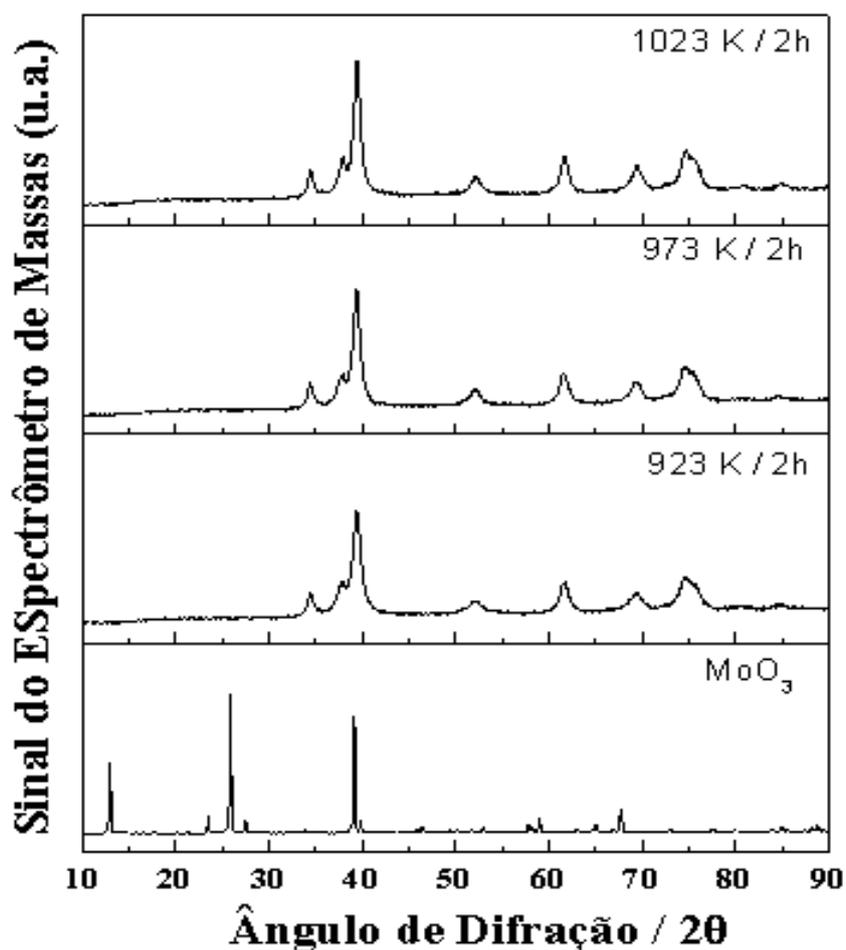


Figura 25: Difratogramas de raios-x do óxido de molibdênio e das amostras obtidas por carburação a 923 K/2h, 973 K/2h e 1023 K/2h.

Utilizando a equação de Scherrer (Equação 4) (CULLITY, 1978) foi possível calcular o diâmetro dos cristalitos, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9: Diâmetros de cristalitos calculados para as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas com tempo de manutenção de 2 horas.**

Temperatura	$d_c$ (nm)
923 K	16
973 K	18
1023 K	19

A análise da Tabela anterior revela que o aumento da temperatura de carburação foi acompanhado por um aumento do diâmetro do cristalito, o que está relacionado com fenômeno de sinterização.

Na Tabela 10 são apresentados os valores de quimissorção de CO, área específica e diâmetro de partícula dos catalisadores sintetizados utilizando tempo de manutenção na temperatura final de 2 horas,

**Tabela 10: Valores de área específica, quimissorção de CO e diâmetro da partícula das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e com tempo de manutenção na temperatura final de 2 horas.**

Condição de síntese	Área específica ( $m^2 g^{-1}$ )	Quimissorção de CO ( $\mu mol g^{-1}$ )	$d_p$ *(nm)
923 K/2h	64	216	132
973 K/2h	13	0	649
1023 K/2h	10	0	843

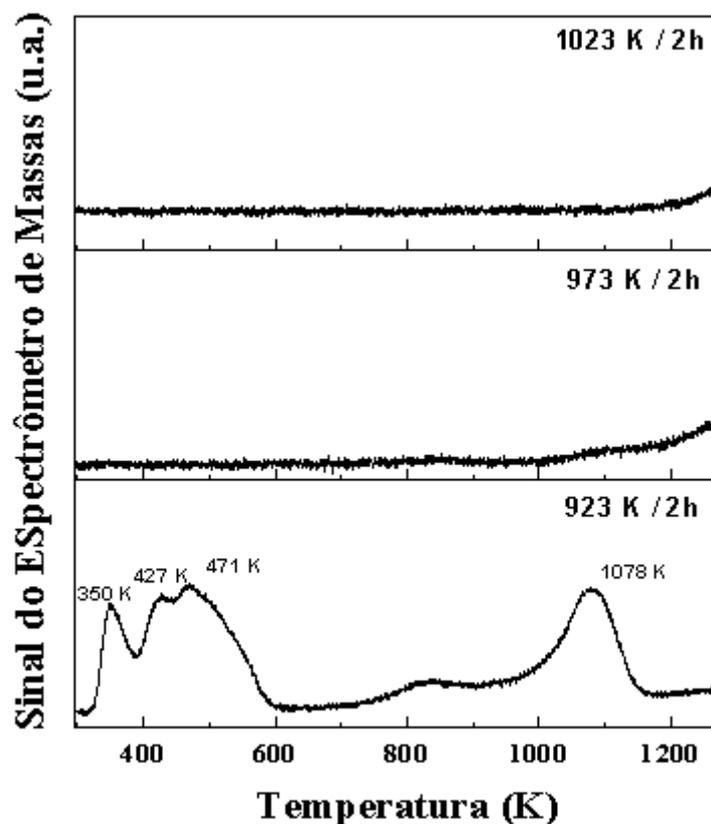
\*Calculado por  $dp = \sqrt[6]{\frac{V}{\rho \cdot S_g}}$  onde  $\rho$  é a densidade do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C e  $S_g$  é a área específica.

De acordo com a Tabela 10 pode-se observar que o aumento da temperatura de síntese conduziu a uma diminuição drástica nos valores de área específica e quimissorção de CO, enquanto que o valor de  $d_p$  aumentou, em concordância com os resultados de DRX. Enquanto que a diminuição dos valores de área específica e quimissorção de CO provavelmente estão associados à deposição de carbono pirolítico na superfície do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C proveniente da decomposição térmica do metano (**LEE et al. (1987)**, **CHOI et al. (2000)**), o aumento de  $d_p$  está relacionada à sinterização e aglomeração das partículas. Quando se comparam os valores de  $d_p$  e  $d_c$  apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente, observa-se que os primeiros são uma ordem de grandeza maior do que os segundos, sugerindo que as partículas tendem a se aglomerar durante a carburação.

Ao comparar os valores de área específica e quimissorção de CO apresentados na Tabela 10 com os resultados obtidos por **CHOI et al. (2000)**, observa-se uma enorme diferença (Tabela 6). Vale destacar que a metodologia para a síntese do catalisador foi a mesma, ou seja, a carburação com programação de temperatura. Porém dois fatores podem explicar os resultados diferentes: o primeiro é que os autores utilizaram ácido molíbdico como precursor e, o segundo, é a taxa de aquecimento utilizada de  $53 \text{ K h}^{-1}$ . De acordo com **VOLPE e BOUDART (1985 a, b)**, valores elevados de taxa de aquecimento favorecem a aglomeração das partículas.

Outro fator importante é a metodologia empregada para a determinação do valor de área específica. Conforme detalhado no capítulo de materiais e métodos, as medidas de área específica foram realizadas *in situ*, portanto a etapa de passivação não é necessária para realização desta caracterização. Diversos estudos apresentam resultados de área específica das amostras passivadas e sabe-se que amostras passivadas apresentam valores de área específica menores do que amostras não passivadas.

Na Figura 26 são apresentados os perfis de dessorção de CO das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e com tempo de manutenção na temperatura final de 2 horas.



**Figura 26: Perfil de dessorção de CO com programação de temperatura das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e com tempo de manutenção na temperatura final de 2 horas.**

Como pode ser observado na Figura 26, para a amostra sintetizada na menor temperatura de carburação a dessorção de CO ocorre em temperaturas baixas, tendo seu início em torno de 300 K. Conforme esperado, para os catalisadores que obtiveram resultados de quimissorção de CO nulos, a elevação do sinal de CO em temperaturas baixas não foi verificada, devido ao fato de nestes casos não ocorrer o fenômeno da dessorção de CO.

A análise de TPD de CO foi realizada com o objetivo de obter um melhor entendimento das propriedades químicas do carbetto de molibdênio. Esta é uma metodologia que permite não só avaliar a existência de sítios de diferentes naturezas, mas também elucidar a presença de oxigênio residual na rede cristalina do catalisador. O resultado obtido pelas análises de TPD de CO realizado para as diferentes temperaturas e tempo de manutenção na temperatura final de síntese possibilitam avaliar a extensão do grau de carburação, conforme discutido por **CHOI *et al.* (2000)** em seu trabalho.

Conforme observado no perfil de TPD de CO do catalisador sintetizado a 923 K, em temperaturas elevadas ( $> 1000$  K) ocorre a elevação do sinal referente ao CO ( $m/z = 28$ ). Porém, neste caso, esse aumento de sinal não representa dessorção e sim a formação de CO proveniente da reação do carbono carbídico com o oxigênio residual da rede, o que significa que, o material obtido é muito provavelmente um oxicarbeto com uma estrutura cristalina semelhante à do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C.

É importante salientar que para os catalisadores sintetizados a 973 e 1023 K foi observada apenas uma pequena elevação do sinal de CO a partir de 1100 K. Esse resultado pode ser explicado levando-se em consideração o fato do carbeto de molibdênio sintetizado em temperaturas mais altas apresentar baixos teores de oxigênio na rede cristalina devido a um maior grau de carburação. Nesses casos tem-se de fato, o  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C que apresenta a superfície recoberta por carbono pirolítico o qual inibe a quimissorção de CO.

Devido aos baixos valores obtidos de quimissorção de CO e área específica, o tempo de manutenção na temperatura final foi variado com o objetivo de aumentar esses valores e evitar a sinterização das partículas. Para isso, novas carburações foram realizadas empregando tempos de 0 e 1 hora. Esperava-se que quanto menor fosse o tempo de manutenção da temperatura final, menor seria o recobrimento dos sítios ativos por carbono pirolítico e, conseqüentemente, maior o valor de quimissorção de CO.

## **4.2 VARIAÇÃO DO TEMPO FINAL DE CARBURAÇÃO**

Na Tabela 11 são apresentados, os resultados das caracterizações realizadas para as amostras sintetizadas empregando tempos de manutenção de 0 e 1 hora nas temperaturas de carburação de 973 e 1023 K, de modo a se verificar a influência desta variável sobre as propriedades químicas e texturais do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C formado. A título de comparação, a Tabela 11 apresenta os resultados anteriormente mostrados na Tabela 10.

**Tabela 11: Valores de área específica, quimissorção de CO e diâmetro da partícula dos catalisadores sintetizados em diferentes temperaturas e com diferentes tempos de manutenção na temperatura final.**

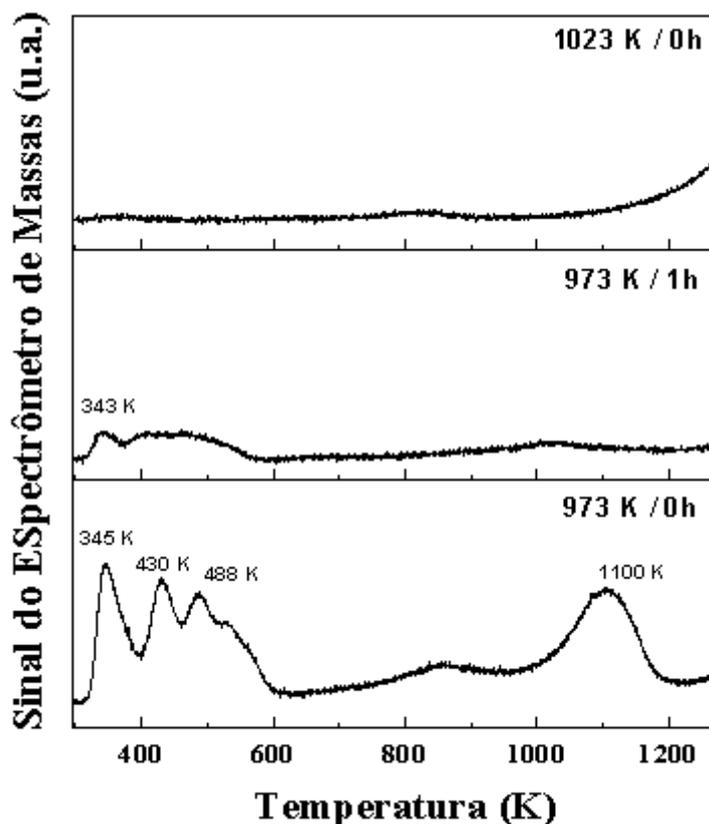
Condição de síntese	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Quimissorção de CO (μmol g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> * (nm)
923 K/2h	64	216	132
973 K/0h	44	208	192
973 K/1h	22	44	383
973 K/2h	13	0	649
1023 K/0h	11	0	767
1023 K/2h	10	0	843

\* Calculado por  $dp = \sqrt[6]{(V_g / (\rho \cdot S_g))}$  onde  $\rho$  é a densidade do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C e  $S_g$  é a área específica.

É importante ressaltar que tempos inferiores a 2 horas não foram usados para a temperatura final de síntese de 923 K, já que **ROCHA et al. (2010)** mostraram que nesse caso não se obtém o padrão de difração do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C, mas sim uma mistura dos padrões de difração de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C e MoO<sub>2</sub>.

Observa-se, na Tabela 11, que para a síntese a 973 K, o aumento do tempo de permanência nessa temperatura conduziu a um decréscimo do valor de área específica e quimissorção de CO. Isso indica que à medida que aumenta o tempo de contato entre a mistura 20 % (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> e o sólido a ser carburado, o metano se decompõe em carbono pirolítico, recobrando a superfície, entupindo os poros e causando o aumento das partículas. Nota-se que, mesmo apenas aumentando-se a temperatura até 1023 K sem manter nessa temperatura por tempo algum, a área do catalisador obtido é baixa, a superfície não é capaz de quimissorver e as partículas apresentam diâmetro elevado.

A Figura 27 representa as análises de TPD de CO para as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e diferentes tempos de manutenção na temperatura final.



**Figura 27: Perfil de dessorção de CO com programação de temperatura das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de carburação e diferentes tempos de manutenção na temperatura final.**

Conforme observado na Figura 27, ocorre a dessorção do CO para o catalisador sintetizado a 973 K/0h. Vale destacar que para 973 K/2h não houve quimissorção de CO, portanto a dessorção não foi observada, ou seja, à medida que se reduz o tempo de manutenção, o valor de quimissorção de CO aumenta e como consequência o fenômeno da dessorção é observado.

No perfil de TPD de CO do catalisador 973 K/1h também se observa a dessorção de CO a baixa temperatura (< 500 K), além de pequena evolução de CO em torno de 1000 K, atribuído à baixa quantidade de oxigênio residual. Para o catalisador obtido a 1023 K não se observa dessorção de CO, o que é compatível com

a quimissorção nula desta molécula, mas a evolução de CO acima de 1000 K indica a existência de oxigênio residual.

A partir dos resultados de quimissorção de CO foi possível selecionar a condição de carburação a ser empregada na síntese do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C como sendo 923 K/2h, já que nesta condição de carburação se obtiveram valores máximos de quimissorção de CO.

Após determinação da condição de síntese a ser utilizada, foi necessário caracterizar o catalisador após a etapa de passivação e reativação. Na Tabela 12 são apresentados os resultados de quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados a 923 K/2h antes e depois da reativação.

**Tabela 12: Valores obtidos de quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados a 923 K.**

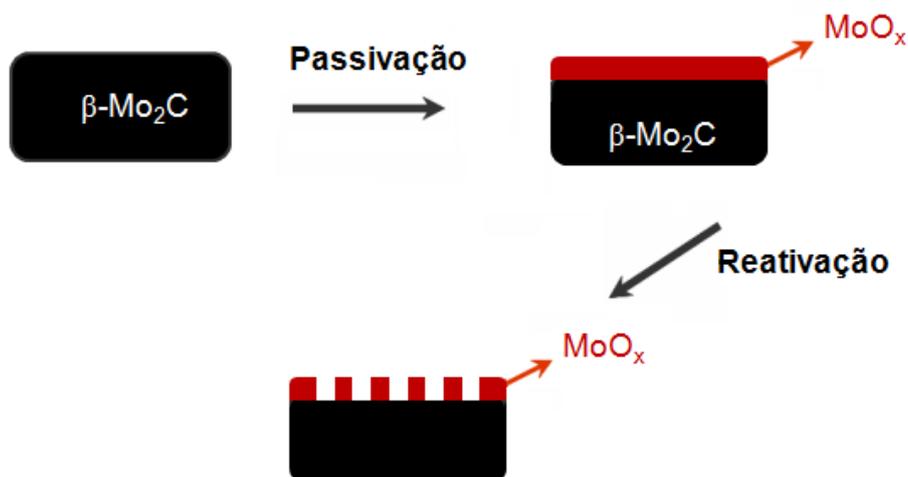
Condição de síntese	Quimissorção de CO ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
923 K/2h	216
923 K/2h – Após reativação	89

Vale destacar que a etapa de passivação do catalisador é necessária para conseguir transportá-lo de uma unidade experimental para outra sem que haja a oxidação total da amostra devido ao caráter pirofórico do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. Portanto, após carregar o catalisador no reator da unidade catalítica houve a necessidade de realizar o procedimento de reativação, procedimento que é feito sob corrente de H<sub>2</sub> a 773 K.

Segundo **SOUSA (2009)**, durante a etapa de passivação há a formação de uma camada de óxido (MoO<sub>x</sub>) na superfície do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C, camada essa que evita a difusão do oxigênio atmosférico para o interior do carbetto, evitando assim a sua oxidação total e permitindo a sua manipulação na atmosfera, conforme apresentado na Figura 28.

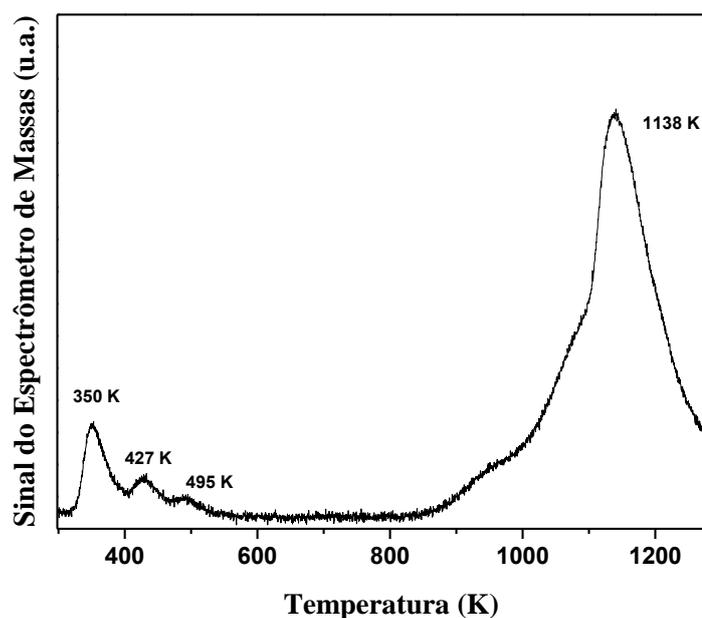
Os resultados apresentados na Tabela 12 revelam que a etapa de reativação não recuperou totalmente a capacidade de quimissorção do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. Resultados semelhantes foram encontrados por **AEGERTER et al. (1996)**.

A não recuperação dos valores de quimissorção após as etapas de passivação e reativação pode estar associada ao fato de que as condições de reativação empregadas não promovem a redução total da camada de óxido. Esquematicamente:



**Figura 28: Superfície do catalisador após as etapas de passivação e reativação (SOUSA, 2009).**

Com efeito, a Figura 29 mostra que a dessorção de CO da amostra reativada é semelhante à da amostra não passivada, na região de baixas temperaturas de dessorção. No entanto, na região de alta temperatura a amostra reativada apresenta uma intensa formação de CO que provavelmente está associada à reação entre o oxigênio no  $\text{MoO}_x$  e o carbono carbídico do  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ .

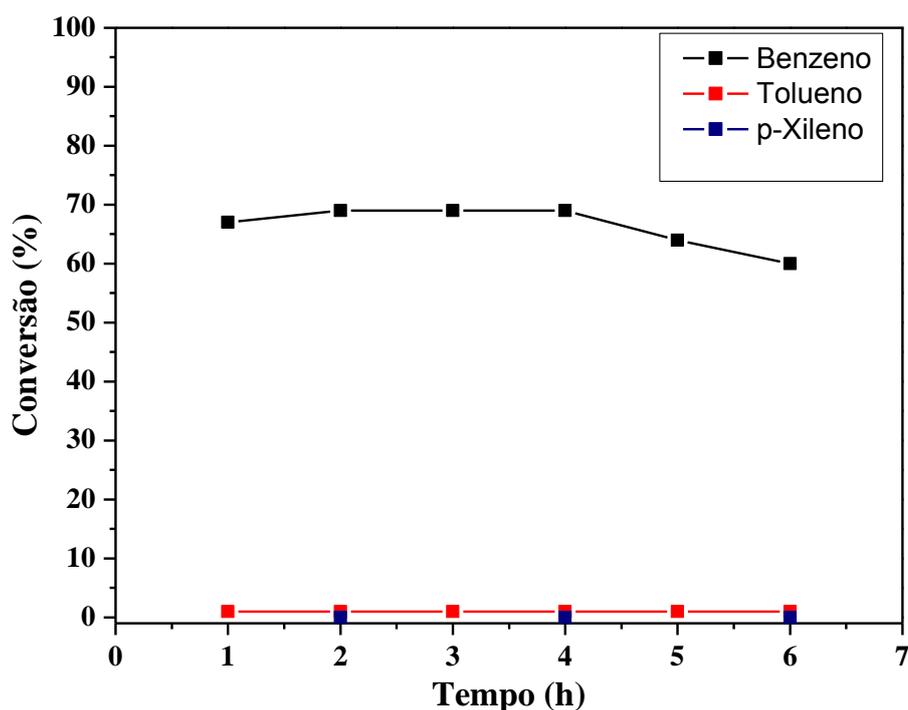


**Figura 29: Perfil de dessorção de CO da amostra sintetizada a 923 K/2h após reativação com H<sub>2</sub> puro a 773 K.**

Neste perfil verificou-se a dessorção do CO quimissorvido abaixo de 500 K e uma grande evolução de CO a altas temperaturas, acima de 900 K, indicativo de decomposição do oxycarbeto. Desta forma é possível concluir que a reativação com H<sub>2</sub> a 773 K não é capaz de recuperar a estrutura carbídica do catalisador obtido a 923 K/2h, gerando um oxycarbeto com elevada quantidade de oxigênio residual. Este resultado também é compatível com a menor capacidade de quimissorção de CO deste material reativado.

### 4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para a reação de hidrogenação do benzeno, tolueno e p-xileno, utilizando o carbeto de molibdênio sintetizado a 923 K/2h e pressão parcial de H<sub>2</sub> de 30 bar a 403 K.



**Figura 30: Conversão do benzeno, tolueno e p-xileno utilizando  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C mássico.**

Analisando a Figura 30 observa-se que o fenômeno de desativação verificado por **ROCHA *et al.* (2010)** não ocorreu, comprovando assim a hipótese sugerida pelos autores. Ao manter a superfície rica em H<sub>2</sub>, com o decorrer da reação não ocorre o esgotamento de H<sub>2</sub> superficial, impossibilitando a desativação do catalisador devido à forte adsorção do benzeno. Sendo assim, o resultado obtido por **CHOI *et al.* (2000)** também pode ser explicado pela escassez de H<sub>2</sub> superficial que conduziu a total desativação em 2 horas na reação de hidrogenação do benzeno à pressão atmosférica e temperatura ambiente.

**ROCHA *et al.* (2010)**, sintetizaram o carbeto de molibdênio mássico utilizando a mesma metodologia de carburação com programação de temperatura que a empregada neste trabalho e observaram que o catalisador foi ativo para a reação de hidrogenação do benzeno. No entanto, os autores observaram a desativação total do catalisador em 4 horas de reação e atribuíram a desativação à forte adsorção do benzeno na superfície do catalisador (Figura 13). Para investigar essa hipótese, a

reação foi realizada utilizando elevada pressão de H<sub>2</sub> (30 bar) com o objetivo de manter a superfície rica em H<sub>2</sub> e, dessa forma evitar ou minimizar a sua desativação.

**STANISLAUS e COPPER (1994)** em seu trabalho reportaram que a taxa de hidrogenação diminui à medida que grupos metílicos são adicionados ao anel benzênico quando se utilizam catalisadores metálicos. **RAHAMAN e VANNICE (1991)** observaram que a taxa de hidrogenação do tolueno e xileno tiveram um decréscimo em relação ao benzeno quando se utilizam catalisadores à base de Pd. Os autores justificaram este fenômeno devido ao efeito indutivo que ocorre pela inclusão de um grupo metílico ao anel aromático, e que conduz à uma forte adsorção do tolueno e xileno. Ao realizar as reações de hidrogenação do tolueno e p-xileno utilizando  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C mássico nas mesmas condições de temperatura e pressão empregadas para a reação do benzeno, foi verificado que não houve conversão para ambos os casos. Estes resultados comprovam que o carbeto de molibdênio apresenta comportamento similar aos catalisadores de metais nobres na hidrogenação de aromáticos.

Para avaliar a estabilidade do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C mássico na reação de hidrogenação do benzeno, foi realizado um experimento no qual a temperatura da reação foi reduzida de 523 para 443 K e a pressão foi mantida constante em 30 bar. Como pode ser visto na Figura 31, a conversão do benzeno a cicloexano a 523 K foi de 97% permanecendo neste patamar por 2 horas. Posteriormente a temperatura foi reduzida para 443 K e a conversão caiu para 84% e se estabilizou em 80% durante 6 horas de reação. Sendo assim fica comprovado que, independente da temperatura, ao manter a superfície do catalisador rica em H<sub>2</sub> não é observada a desativação apresentada por **ROCHA et al. (2010)**.

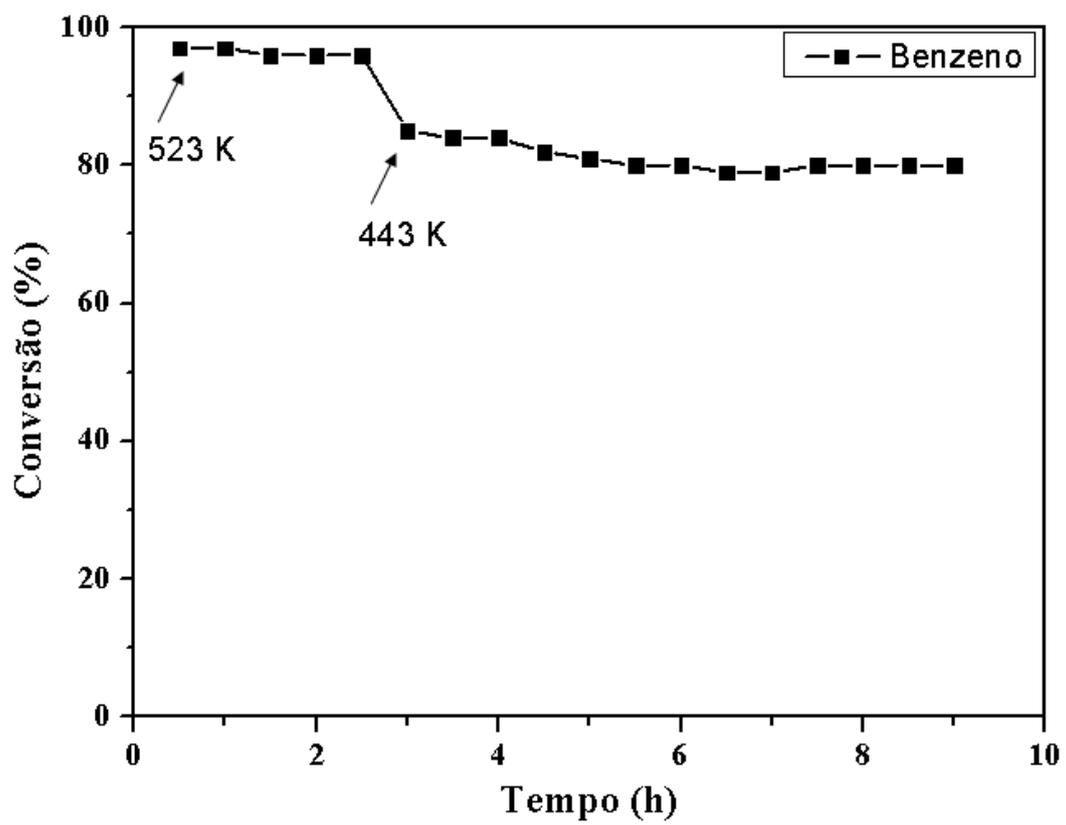


Figura 31: Conversão do benzeno utilizando  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  mássico.

# 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

## 5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante a execução da presente dissertação e apresentados no Capítulo 4, as principais conclusões foram:

Sobre a síntese do catalisador:

- Independente da temperatura final de carburação empregada houve a formação da mesma fase cristalina que foi identificada como sendo o  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ ;
- O valor de área específica sofre uma redução brusca com o aumento da temperatura e tempo de síntese, por conduzir a um aumento do tamanho das partículas;
- Valores elevados de quimissorção de CO são obtidos quando se empregam baixas temperaturas de síntese e menor tempo de manutenção nessa temperatura final;
- As análises de TPD de CO possibilitam inferir que quanto menor for a temperatura de síntese, menor será o grau de carburação.

Sobre o teste de avaliação catalítica:

- A utilização de elevada pressão parcial de  $\text{H}_2$  na reação de hidrogenação do benzeno impediu a desativação do catalisador, confirmando a hipótese levantada por **ROCHA et al. (2010)** de que a desativação de  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  ocorre devido à forte adsorção do reagente;
- A adição de grupo metílico ao anel aromático causou diminuição da atividade hidrogenante do carbeto de molibdênio, que serve como indicativo de sua semelhança com metais nobres.

## 5.2 SUGESTÕES

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar a recarburação como forma de recuperar a superfície do catalisador após a etapa de passivação, conforme metodologia descrita por **SOUSA (2009)**.
- Realizar o teste de hidrogenação do benzeno nas mesmas condições empregadas neste trabalho, porém deixar por um período maior com o objetivo de avaliar o tempo em que ocorre desativação total do catalisador;
- Realizar a reação de hidrogenação do benzeno, tolueno e p-xileno utilizando carbeto de molibdênio em temperatura superior à utilizada neste trabalho, com o objetivo de investigar o comportamento de metal nobre quando se adicionam grupos metálicos ao anel benzênico;
- Estudar a influência da presença de enxofre sobre o catalisador ( $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C) nas reações de hidrogenação dos três diferentes compostos aromáticos (benzeno, tolueno e p-xileno).

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEGERTER, P.A., QUIGLEY, W.W.C., SIMPSON, G.J., ZIEGLER, D.D. *et al.*, 1996, "Thiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide and nitride catalysts: Adsorption sites, catalytic activities, and nature of the active surface". *Journal of Catalysis*, vol. 164, pp. 109-121.
- BOUDART, M., OYAMA, S.T., LECLERQ, L., 1981, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Tokyo, T. Seiyama e K. Tanabe (Eds), p.578.
- BREWER, L., 1968, "Bonding and Structures of Transition Metals", *Science*, vol 161, pp. 115-161.
- CHOI, J. S., BUGLI, G., DJÉGA-MARIADASSOU, G., 2000, "Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides", *Journal of Catalysis*, vol. 193, pp. 238-247.
- CHOI, J. S., KRAFFT, J. M., KRZTON, A., DJÉGA-MARIADASSOU. G., 2002, "Study of Residual Oxygen Species over Molybdenum Carbide Prepared During In Situ DRIFTS Experiments". *Catalysis Letters*, vol. 81, pp. 175-180.
- CULLITY, B. D., 1978, "Elements of X-Ray Diffraction", 2 ed., Reading, MA, USA, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- DA COSTA, LEMBERTON, J.-L., P., POTVIN, C., MANOLI, J.-M., PEROT, G., BREYSSE, M. e DJÉGA-MARIADASSOU, G, 2001, "Tetralin Hydroconversion Catalyzed by Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Presence of H<sub>2</sub>S". *Catalysis. Today*, vol. 65, pp. 195-200.
- DHANDAPANI, B., CLAIR, T. St., OYAMA, S. T., 1998, "Simultaneous Hydrodesulfurization, Hydrodeoxygenation, and Hydrogenation with Molybdenum Carbide", *Applied Catalysis . A: General*, vol. 168, pp. 219-228.
- FURIMSKY, E., 1998, "Review: Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", *Applied Catalysis. A: General*, vol. 171, pp. 177-206.

- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., 1987, "Molybdenum Carbide Catalysts: I. Synthesis of Unsupported Powders", *Journal of Catalysis*, vol. 106, pp. 125-133.
- LEVY, R. B., BOUDART, M., 1973, "Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis", *Science*, vol 181, pp 547-549.
- LIN, T., JAN, C., CHANG, J., 1995, "Aromatics Reduction over Supported Platinum Catalysts. 2. Improvement in Sulfur Resistance by Addition of Palladium to Supported Platinum Catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 4284-4289.
- MAMÈDE, A.S., GIRAUDON, J. M., LOFBERG, A., LECLERQ, L., LECLERQ, G., 2002, "Hydrogenation of toluene over  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C in the presence of thiophene". *Applied Catalysis A: General*, vol. 227, pp. 73-82.
- MÁRQUEZ-ALVAREZ, C., CLARIDGE, J. B., YORK, A. P. E. *et al.*, 1997, "Benzene Hydrogenation over Transition Metal Carbides". *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 106, pp. 485-490.
- MONTEIRO, J.L.F., PINTO, J. C., BELATO, D.A.S., DAUZACKER, E.R., 2002, Metodologia para Estimar a Hidrogenação de Aromáticos em Óleo Diesel. Bol. téc.Petrobras, Rio de Janeiro, vol. 45 (3/4), pp. 330-342.
- MOREAU, C., ALBERT, C., DURANT, R. *et al.*, 1998, "Structure-activity relationships in hydroprocessing of aromatic and heteroaromatic model compounds over sulphided NiO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO-WO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; chemical evidence for the existence of two types of catalytic sites". *Catalysis Today*, vol. 4, pp. 117-131.
- NAGAI, M., TOMINAGA, H., OMI, S., 2000, "CO Adsorption on Molybdenum Carbides and Molecular Simulation", *Langmuir*, v. 16, pp. 10215-10220.
- OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", *Catalysis Today*, vol. 15, pp. 179-200.

- OYAMA, S. T., SCHLATTER, J. C., METCALFE, J. E. et al., 1988, "Catalytic Behavior of Selected Transition – Metal Carbides, Nitrides and Borides in Hydrodenitrogenation of Quinoline", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, pp. 1648-1653.
- RAHAMAN, M. V., VANNICE, M. A., 1991, "The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium II. Reaction model". *Journal of Catalysis*, vol. 127, pp. 267-275.
- ROCHA, A. S., ROCHA, A. B., TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 2010, "Benzene adsorption on Mo<sub>2</sub>C: A theoretical and experimental study" *Applied Catalysis A: General*, vol. 379: pp. 54-60.
- ROCHA, A.S., 2004, *Hidrogenação de Benzeno em Catalisadores à Base de Molibdênio Carburado Suportado em Zeólitas Y*, Tese de Doutorado, UFRJ/DFQ/IQ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUSA, L. A., 2009, *Hidrotratamento do Óleo de Girassol Utilizando Carvão de Molibdênio Suportado*, Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – Brasil.
- SPARE, A.V. e GATES, B.C., 1982, "Hydrogenation of biphenyl catalyzed by sulfided cobalt monoxide-molybdenum trioxide-aluminum trioxide. The reaction kinetics". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 21, pp. 86-94.
- STANISLAUS, A., COOPER, B. H., 1994, "Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review". *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 36, pp. 75-123.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – Brasil.
- TOTH, L. E., 1971, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, New York and London, Academic Press.

- VAN DER STEEN, P. J., SCHOLTEN, J. J. F., 1990, "Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers: II. Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexene and cyclohexane". *Applied Catalysis*, vol. 58, pp. 291-304.
- VAN MEERTEN, R. Z. C., VERHAAK, A. C. M., COENEN, J. W. E., 1976, "Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst: II. Gravimetric experiments of benzene, cyclohexene, and cyclohexane adsorption and benzene hydrogenation". *Journal of Catalysis*, vol. 44, pp. 217-225.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985 a, "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Area: I. Nitrides", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 59, pp. 332-347.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985 b, "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Area: II. Carbides", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 59, pp. 348-356.
- WILLIAMS, A.R., MORUZZI, V. L., GELATT, C. D., KUBLER, J. *Mat. Res. Soc. Symp.Proc.*, v. 19, p. 17, 1983.