

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE Mo_2C POR REAÇÃO GÁS-SÓLIDO EM REATOR DE LEITO FIXO E ROTATIVO.

C.P.B. de Araújo¹, C. P. de Souza¹, Souto, M. V.M.², Barbosa, C. M.² e Frota, A. V.V. M.¹

Avenida Senador Salgado Filho, s/n, Campus Universitário Lagoa Nova, UFRN, Caixa Postal: 1524; Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC), Natal-RN-Brasil CEP: 59078-970; E-mail: cpbaraujo@gmail.com

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química;

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais

RESUMO

A obtenção de carbeto via reação gás-sólido permite superar muitas das dificuldades de outros processos. Na reação de síntese de carbeto em reatores de leito fixo (LF) o sólido precursor é permeado pela corrente gasosa formando um leito empacotado sem mobilidade. O uso de um reator cilindro rotativo (CR) permitiria acrescentar um caráter de mistura a esse processo. Neste trabalho HMA (heptamolibdato de amônio) foi submetido à reação de carbo-redução (CH_4/H_2) em ambos os reatores sob mesma vazão (15L/h) e temperatura (660°C) por 180 minutos. Foi observada completa conversão a Mo_2C ($d_p=18.9\text{nm}$ modal) no reator de leito fixo, apesar de no CR essa conversão ter sido parcial (~80%) sendo identificadas por DRX as fases Mo_2C e MoO_3 ($d_p=34\text{nm}$ bimodal). A conversão parcial foi atribuída à necessidade de uso de maior carga de sólidos no reator CR (50% superior) para evitar centrifugação.

Palavras-chave: carbeto de molibdênio, reator de leito fixo, reator rotativo, reação gás-sólido.

1. INTRODUÇÃO

Materiais do tipo carbeto apresentam grande versatilidade. Seu uso fundamental se dá na produção de aços especiais, onde atua conferindo propriedades diferenciadas, como

maiores resistências à temperatura e à abrasão, dureza, etc.(1,2). Um segundo uso, mais recente e igualmente promissor, é em catálise heterogênea atuando em reações da indústria do refino de petróleo como hidrogenação, hidrodessulfurização (HDS) e hidrodessaromatização (HDA) de compostos leves e pesados (3–5).

As propriedades obtidas são, em grande extensão, decorrentes do processamento empregado: moagem de alta energia, plasma, deposição de vapor, etc. (1,6,7). A síntese de carbetos via gás-sólido permite superar muitas das dificuldades dos outros processos, sendo capaz de produzir pós com bom controle de tamanho das partículas, forma e estrutura cristalina (8,9) devido à interação fluido-partícula ser mais homogênea que as demais abordagens de síntese. Adicionalmente, a difusão das espécies se dá em meio gasoso, permitindo alcançar maiores velocidades de transferência de massa quando comparado com a rota metalúrgica tradicional.

Um reator de leito fixo caracteriza-se por um modo de contato no qual a fase gasosa permeia a fase sólida contida em um leito empacotado. Devido à sua simplicidade, associada a baixos custos de construção, operação e manutenção esse tipo de reator é amplamente usado na indústria química, apesar de se prestar mais adequadamente a processos em pequena escala. Para a síntese de carbetos nesse reator os sólidos são alimentados em barquetes ou cadinhos refratários, os quais são inseridos em um compartimento de forno (resistivo ou à queima de combustíveis) onde o fluxo de gases se dá. Nessas condições, as partículas de pó estão em um leito fixo, no sentido em que se encontram imobilizadas sobre o cadinho, porém não existe um empacotamento de leito em todo o volume do reator. As dificuldades usualmente relacionadas com o emprego de reatores de leito fixo em termos técnicos de processamento referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de liberação ou consumo de energia ao longo do comprimento do reator não ser uniforme.

Alternativamente, em reações gás-sólido em reator cilindro rotativo é permitido a mistura do material devido a rotação do leito, o qual é exposto ao calor da superfície interna do reator e ao fluxo de gases reagentes. Assim, a rotação permite a maior interação entre as fases gasosa e sólida, adicionando um fator fluidodinâmico importante é aos processos de transferência de calor e massa já observados no leito fixo. A utilização de reatores desse tipo almeja o aumento de escala da síntese desses materiais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Molibdato de amônio (PMA) $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ (SIGMA ALDRICH, 99%) foi manualmente cominuído em almofariz de ágata até uniformidade de coloração para produzir o material de partida para as reações gás-sólido. Esse material foi caracterizado por (Bruker – D8 Advance, Cu-K α , 40 kV, 40mA), MEV (QUANTA-200FEG) e TG/DTA (NETZSCH TG 209F3).

Para as reações em leito fixo aproximadamente 2g desse material foi adicionado a

cadinho de alumina 2g, a qual foi carregada no reator de leito fixo de alumina ($d_{ext}=35\text{mm}$, $L=80\text{cm}$) acoplado a forno resistivo (EDG Túnel FTHI-40, Brasil), conforme ilustrado na Fig. 1, onde a reação gás-sólido foi processada. O reator foi purgado com Argônio (Linde, Brasil, 99%) por aproximadamente 30 min. e em seguida, o fluxo de CH_4 (5%) e H_2 (Linde, Brasil, 95%) foi iniciado à vazão de 15 L.h^{-1} controlada por rotâmetros e controladores mássicos. As amostras foram submetidas a aquecimento sob taxa de 5°C.min^{-1} , até a temperatura de 660°C tendo sido mantidas nesse patamar por 180min, conforme metodologia estabelecida por (10). O sistema foi resfriado naturalmente para que as amostras pudessem ser retiradas e acondicionadas em porta-amostras plásticos fechados. Esses materiais foram caracterizados por DR-X (SHIMADZU XRD- 6000, $\text{Cu-K}\alpha$), MEV (SHIMADZU MEV SSX550), Granulometria a laser ((CILAS 920 Líquido, de 0.30 μm – 400.00 $\mu\text{m}/30$ classes.)e TOC (SHIMADZU TOC SSM 5000A).

Para a síntese em reator de cilindro rotativo, aproximadamente 3g de precursor foi carregada no compartimento rotativo. O uso dessa quantidade de material foi necessário devido ao risco de centrifugação do pó internamente ao leito, o que não favoreceria a fluidodinâmica desejada ao se modificar o reator. O reator ilustrado na Fig.1 (b) foi acoplado ao mesmo sistema de fluxos de gases e forno do reator de leito fixo. As mesmas condições de fluxo de mistura gasosa, temperatura de reação, taxa de aquecimento e tempo de patamar foram utilizadas. Os produtos da reação foram caracterizados por DR-X, MEV, Granulometria a laser e TOC.

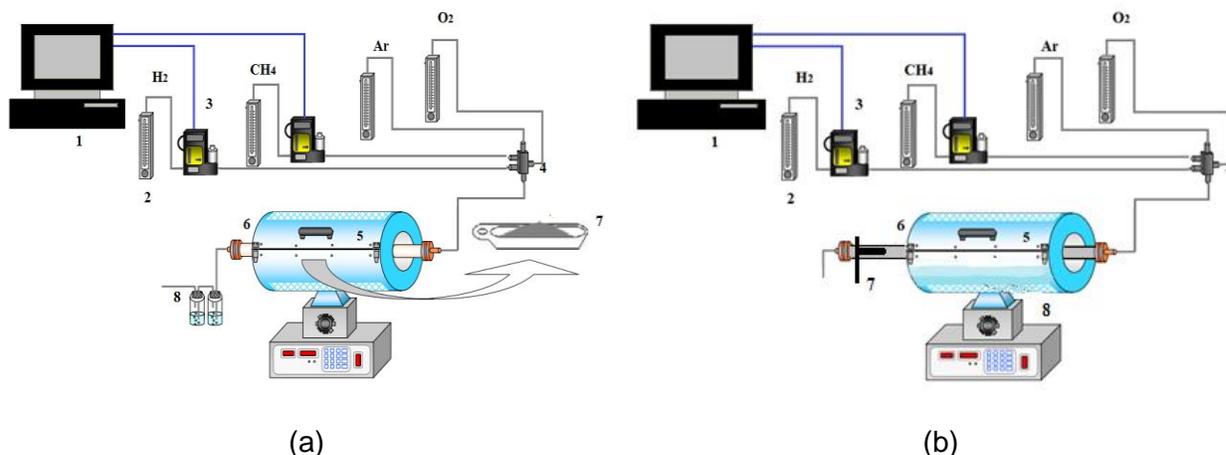


Figura 1: Sistema utilizado para reações de carboredução. Em (a) sistema de leito fixo, indicando os equipamentos de controle de fluxo. Em (b) reator cilindro rotativo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação dos precursores:

Avaliação de fases por DR-X: Para o precursor das reações de carbonetação foram observadas as seguintes fases cristalinas: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ de estrutura monoclinica (ICSD –

408750) e $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ de estrutura triclínica (ICSD – 4152). A Figura 2 apresenta o padrão de difração.

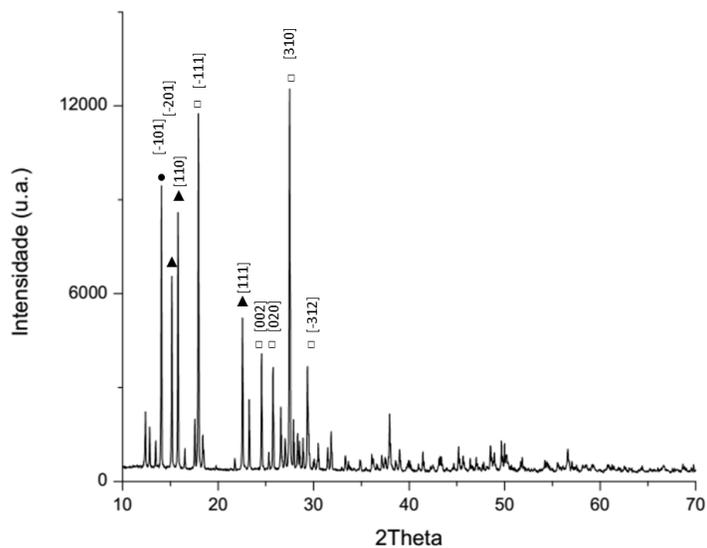
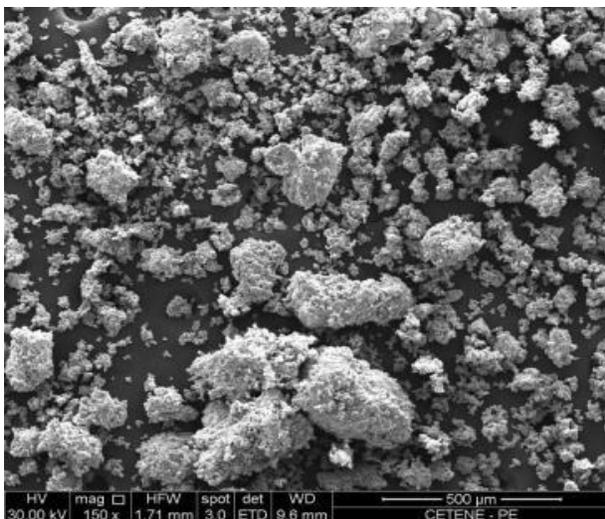
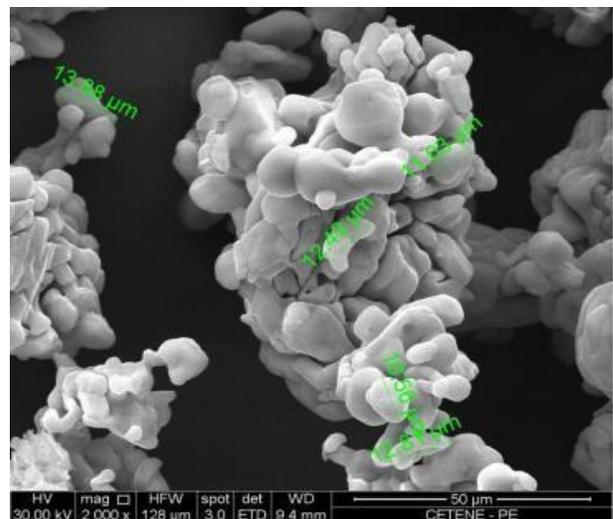


Figura 2: DRX do molibdato do amônio. Picos indicados ● por referem-se à fase $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, picos indicados por ▲ referem-se à fase $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Picos indicados por □ apresentam contribuição mista de ambas as fases. Principais planos cristalográficos destacados.

Avaliação morfológica por MEV: A Figura 3 apresenta imagens de MEV para o material de partida (PMA). Nota-se a grande variação de tamanhos de aglomerados (a) e ausência de porosidade aparente e a forma de plaquetas com contornos arredondados (b). Esse material teve seu tamanho médio de partícula estimado em 12.06 μm .



(a)



(b)

Figura 3: Microscopia eletrônica para o PMA com aumentos de 150x (a) e 2000x (b).

Avaliação de estabilidade térmica (TG/DTA): A Figura 4 apresenta o perfil de decomposição térmica para o precursor utilizado nesse estudo. A Tabela 1 indica os eventos de perda de massa e lhes quantifica. Cinco eventos de perda de massa foram observados, todos endotérmicos nos intervalos de temperatura de 90 a 160°C, 180 a 210°C, 210 a 245 °C, 250 a 310 °C e 310 a 405 °C, totalizando aproximadamente 24% de perda de massa. Esses eventos são relativos à volatilização da amônia e perda de água livre ao longo do intervalo de temperatura. Desse modo, o resultado está de acordo com a literatura se a obtenção de MoO₃ é observada após a calcinação(11,12), como foi o caso..

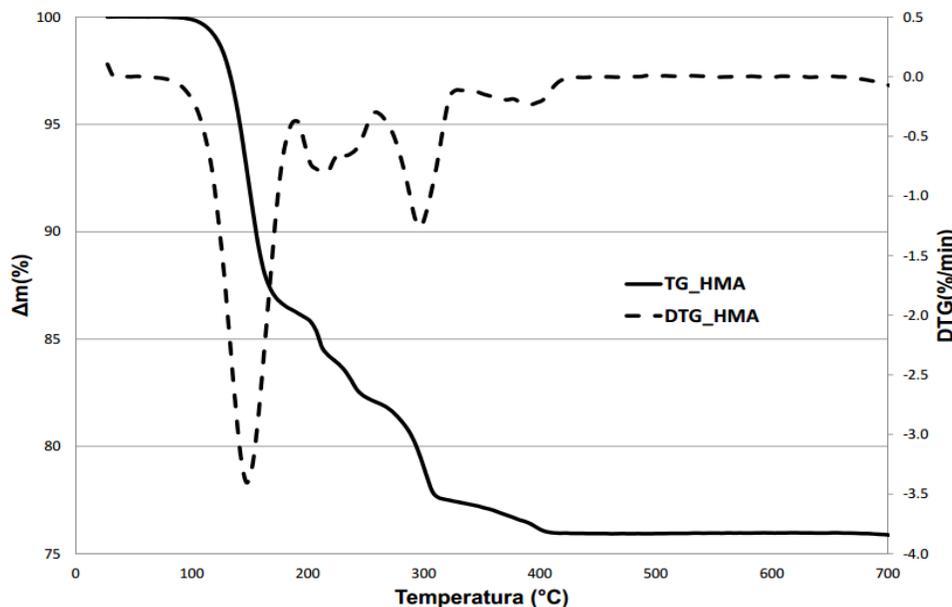


Figura 4: Perfil termogravimétrico para o PMA.

Tabela 1: Perfil de decomposição térmica do molibdato de amônio.

Eventos	Δm	$T_{início}$ (°C)	T_{final} (°C)
1	11.9	90	160
2	3.5	180	210
3	2.4	210	245
4	4.3	250	310
5	1.9	310	405
Total	24.0		

3.2. Avaliação dos produtos da reação de carboredução:

Avaliação por DR-X: Os carbetos oriundos da reação de carbonetação foram analisados por difração de raios-X. O padrão obtido encontra-se na Figura 5. Os picos que não são referentes à fase Mo₂C (ICSD: 001326 – Ortorrômbica) encontram-se destacados. Nota-se que esses picos são de baixa intensidade e se referem à fase MoO₃(ICSD: 030258

- Ortorrômica), intermediária na obtenção de carbeto por essa metodologia.

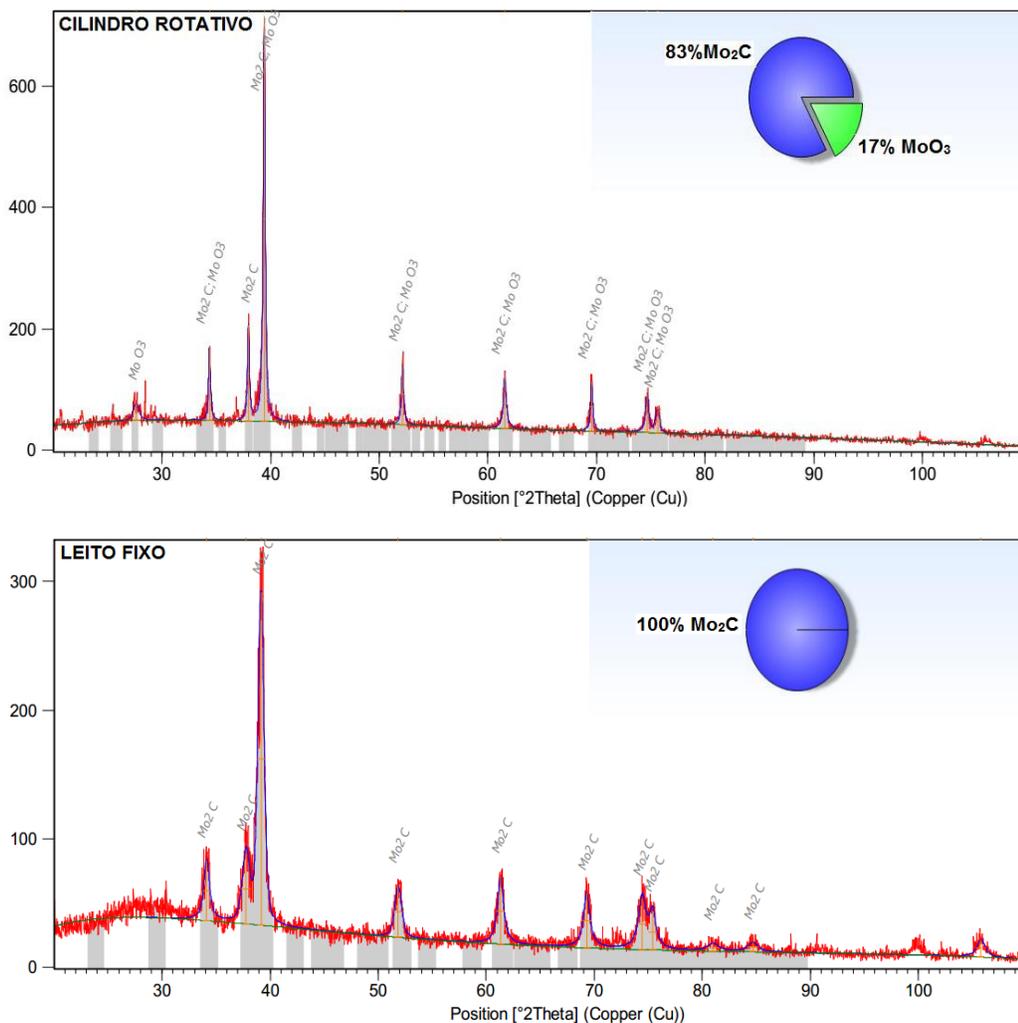


Figura 5: Padrão de difração para os produtos da reação de carbonetação.

Estimativa do tamanho de cristalito: A estimativa do tamanho de cristalito para os produtos da reação de carbo-redução foi realizada com base no perfil de difração de raios-X obtido através da metodologia de Scherrer. Para os produtos oriundos da reação em leito fixo o diâmetro médio de partícula foi estimado em 11.8 nm e para os produtos oriundos do reator rotativo o diâmetro médio foi de 32.3nm. Es

se resultado é condizente com o observado na análise de DRX, a qual indica a presença de óxido no material do cilindro rotativo, uma vez que o mecanismo de produção de carbeto passa pela quebra das partículas de óxidos intermediários produzindo material de tamanho final menor(13).

Avaliação por TOC: Análises de teor de carbono foram realizadas em ambos os produtos da reação de carbonetação. Para o material produzido em leito fixo o teor de carbono foi próximo aos teóricos 5,88% atingindo um valor de 5,67% correspondendo a uma conversão de 96,4%. Esse resultado está dentro da margem de erro experimental das

metodologias de análise. Já no reator cilindro rotativo o percentual de carbono alcançado foi de 3,45%. Esse teor corresponde a uma conversão de 41,32% do material. Esse valor difere do calculado pelo padrão de difração desse material. Essa diferença pode ser devida ao fato de a última metodologia se aplicar a picos que estão simultaneamente presentes em ambas as fases, tornando a estimativa a partir do padrão de difração menos adequada à estimativa da conversão da reação.

Análise por Granulometria a laser: A amostra do produto da reação em reator de leito fixo apresentou diâmetro de aglomerados de 15, 29 μm com uma distribuição bimodal. Por sua vez, a amostra do produto da reação em reator cilindro-rotativo, apresentou tamanho médio de aglomerados de 36,28 μm e distribuição modal. Esses resultados são concordantes com as observações de microscopia e de difração de raios-X onde se observa aglomerados maiores para o produto do reator rotativo. Além disso, indica que a rotação utilizada pode ter sido superior à adequada para a fluidização do leito conforme movimento em cascata, tendo ocorrido centrifugação do material nas paredes do reator. O que levaria a um mecanismo homogêneo de reação.

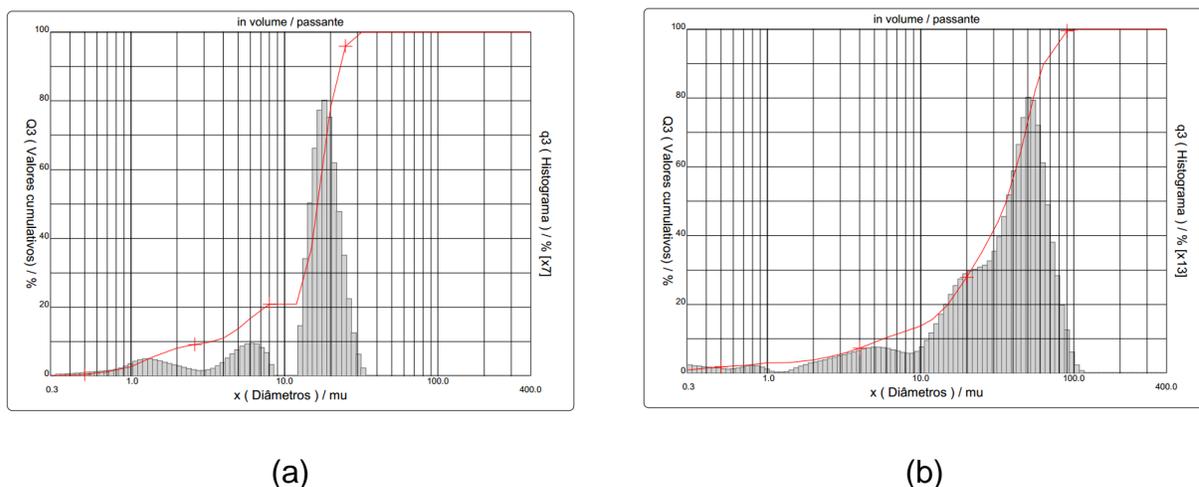


Figura 6: Distribuição granulométrica para os produtos da reação de carbo-redução. Em (a) produto do leito fixo e em (b) do cilindro rotativo.

Análise por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV): A análise morfológica para os produtos da reação de carbonetação é apresentada na Figura 6. A amostra do produto produzido em reator de leito fixo (a e c) apresentou particulado fino, de forma indefinida e aglomeradas cujo tamanho médio foi estimado em 73,15 μm . A formação de partículas de formato indefinido é característica da obtenção de carbetos de molibdênio (10,14). Por sua vez, a amostra do produto da reação no cilindro rotativo (b), apresentou-se com forte aglomeração de partículas com tamanho médio de aglomerados estimado em 186,6 μm e características mistas entre carbetos (de formato indefinido) e óxido (com semelhança a plaquetas). A presença de partículas de maior tamanho nos produtos da carbo-redução em reator cilindro rotativo, confirma o resultado obtido por difração de raios-X e a estimativa de tamanho de cristalito realizada. Após a carburização, a morfologia do carbetos se apresenta como uma aglomeração de partículas isotrópicas a partir da quebra das plaquetas de óxido

de molibdênio, o que indica um processo não-topotático devido à fonte de carbono utilizada(15).

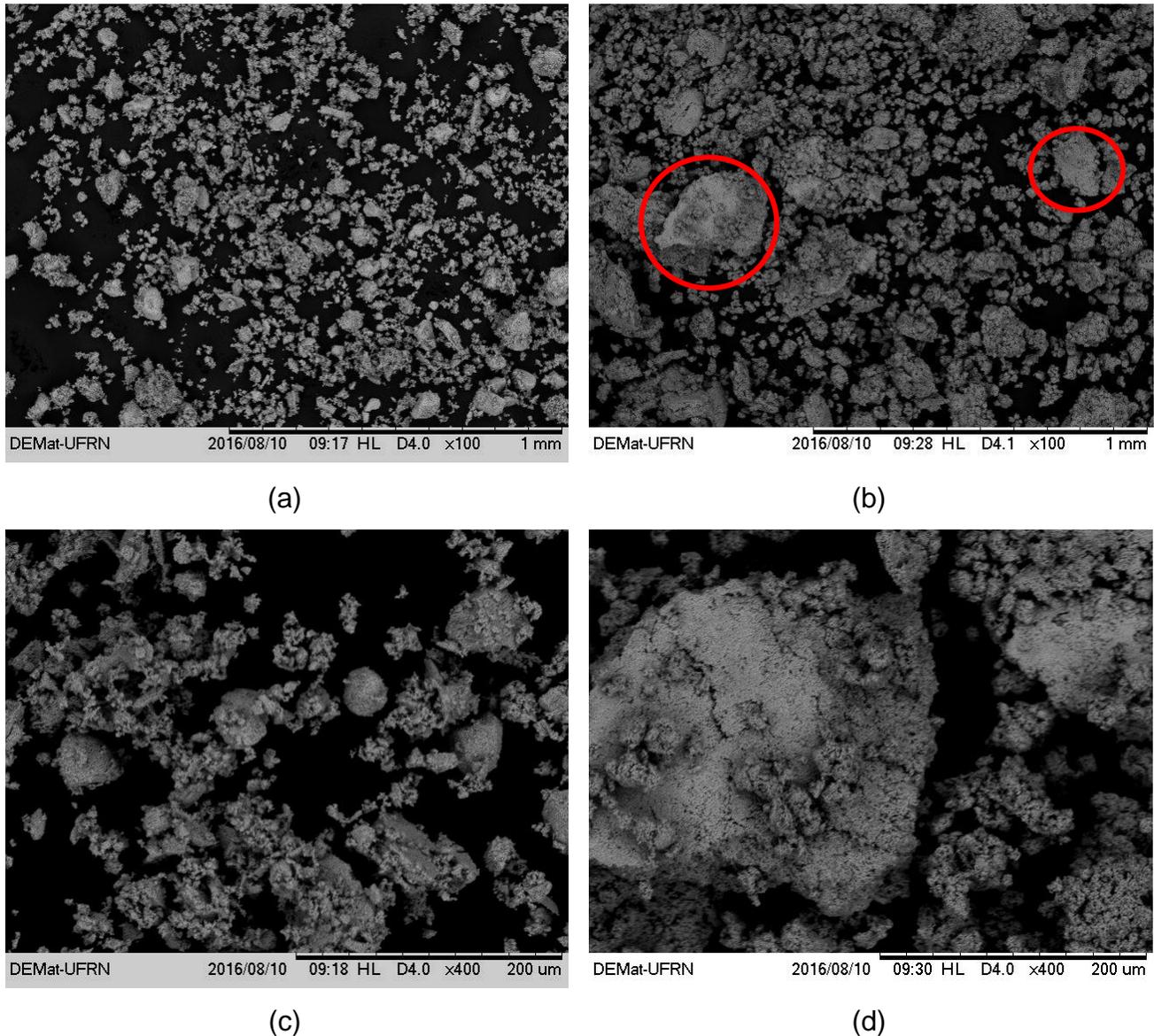


Figura 7: Imagens de microscopia para os produtos da reação de carbo-redução em reator de leito fixo (a) com aumento de 100x e (c) com aumento de 400x, e em reator cilindro rotativo (b) com aumento de 100x e (d) com aumento de 400x.

4. CONCLUSÕES

Com base no exposto, pode-se concluir que a obtenção de carbeto de molibdênio puro por meio de reação gás-sólido em atmosfera de CH_4 e H_2 com vazão de 15L/h é possível em reator de leito fixo à temperatura de 660°C, com tempo de patamar de 180min. Em reator rotativo, porém, não foi possível alcançar a completa conversão nessas condições.

As análises de DRX dos produtos da reação de carbonetação indicaram para os materiais oriundos do reator de leito fixo a obtenção de Mo_2C , para os do reator rotativo um material de composição mista de Mo_2C e MoO_3 foi obtido. A estimativa pelo software XPert Highscore indicou, a partir do padrão de difração 17% da fase óxido, e 83% de carbeto para o material produzido em reator rotativo. A avaliação, porém por teor de carbono, indicou uma conversão bastante inferior, próxima aos 50%.

As avaliações morfológicas dos produtos da reação foram concordantes com as observações de difração de raios-X. Foi possível observar a formação de produto aglomerado isotrópico de finas partículas para o material oriundo de reator de leito fixo, e de um material com particulado maior para os produtos de reator rotativo. As características apresentadas pelo material produzido em leito fixo são condizentes com o observado na literatura para o carbeto de molibdênio. Já o material produzido em reator rotativo apresentou-se com aglomerados de plaquetas, indicativo da fase óxido, com carbeto de molibdênio de pequeno tamanho de partícula ao redor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pierson HO. Handbook of refractory carbides and nitrides :properties, characteristics, processing and applications. Bunshah, Rointan F. ; McGuire, G. E.; Rossnagel SM, editor. Westwood, New Jersey: Noyes Publications; 1996. 360 p.
2. Buchel, K. H.; Moretto, H. H.; Woditsch P. Industrial Inorganic Chemistry. 2nd ed. Wiley-VCH; 2000.
3. Grange P, Vanhaeren X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. Catal Today. 1997;36(4):375–91.
4. Furimsky E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. Appl Catal A Gen. 2003;240(1–2):1–28.
5. Furimsky E. Properties of catalysts for hydroprocessing of heavy feeds. In: Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds. p. 23–41.
6. L. E. Toth. Transition Metal Carbides and Nitrides. Acad Press [Internet]. 197AD;1(13):279. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.19720841920>
7. Sarin VK. Comprehensive Hard Materials. Mari, Daniele; LLanes, Luis; Nebel CE, editor. Elsevier; 2014. 1774 p.
8. Liu K. Tungsten Carbide - Processing and applications. . Borovinskaya, T. Ignatieva, V. Vershinnikov, A.K. Nanda Kumar, Kazuya Kurokawa, Marcin Madej, Zbigniew Pędzich, Paweł Twardowski, Szymon Wojciechowski YF, editor. Intechopen.com; 2012. 146 p.
9. Fang ZZ, Wang X, Ryu T, Hwang KS, Sohn HY. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide - A review. Int J Refract Met Hard Mater [Internet]. Elsevier Ltd; 2009;27(2):288–99. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011>
10. Gomes KKP. Síntese e caracterização co carbeto de molibdênio nanoestruturado para fins catalíticos na reação de oxidação parcial do metano. Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2006.
11. Wienold J, Jentoft RE, Ressler T. Structural Investigation of the thermal decomposition pof ammonium heptamolybdate by in-situ XAFS and XRD. 2002;
12. Wienold J, Jentoft RE, Timpe O, Ressler T. Insight in the thermal decomposition of Ammonium Heptamolybdate. 2001;4–5.
13. Ma Y, Guan G, Shi C, Zhu A, Hao X, Wang Z, et al. Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts. Int J Hydrogen Energy [Internet]. Elsevier Ltd;

2014;39(1):258–66. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.150>

14. Mo T, Xu J, Yang Y, Li Y. Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation. *Catal Today* [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;261:101–15. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.014>
15. Löfberg A, Frennet A, Leclercq G, Leclercq L, Giraudon JM. Mechanism of WO₃ Reduction and Carburization in CH₄/H₂ Mixtures Leading to Bulk Tungsten Carbide Powder Catalysts. *J Catal* [Internet]. 2000;189(1):170–83. Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951799926921>
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951799926921>

ABSTRACT:

Carbides' synthesis via gas-solid reaction overcomes many of the difficulties found in other processes, requiring lower temperatures and reaction times than traditional metallurgic routes, for example. In carbides' synthesis in fixed bed reactors (FB) the solid precursor is permeated by the reducing/carburizing gas stream forming a packed bed without mobility. The use of a rotary kiln reactor (RK) adds a mixing character to this process, changing its fluid-particle dynamics. In this work ammonium molybdate was subjected to carbo-reduction reaction (CH₄ / H₂) in both reactors under the same gas flow (15L / h) and temperature (660 ° C) for 180 minutes. Complete conversion was observed Mo₂C (dp = 18.9nm modal particles sizes' distribution) in the fixed bed reactor. In the RK reactor this conversion was only partial (~ 40%) and Mo₂C and MoO₃ (34nm dp = bimodal) could be observed on the produced XRD pattern. Partial conversion was attributed to the need to use higher solids loading in the reactor CR (50% higher) to avoid solids to centrifuge.