Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Tecnologia Escola de Química

Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Mestrado Acadêmico

Síntese de Carbeto de Silício de elevada área específica e sua aplicação como suporte em catalisadores de Fischer-Tropsch

Gisele de Freitas Westphalen

Orientadores:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

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

Rio de Janeiro

Gisele de Freitas Westphalen

SÍNTESE DE CARBETO DE SILÍCIO DE ELEVADA ÁREA ESPECÍFICA E SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE EM CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

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

CIP - Catalogação na Publicação

d516s

de Freitas Westphalen, Gisele Sintese de Carbeto de Silício de elevada área específica e sua aplicação como suporte em catalisadores de Fischer-Tropsch / Gisele de Freitas Westphalen. -- Rio de Janeiro, 2018. 93 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva. Coorientadora: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Carbeto de silício. 2. Síntese de Fischer Tropsch. 3. Catalisadores de cobalto. I. Antunes Pereira da Silva, Mônica, orient. II. dos Santos Teixeira da Silva, Victor Luis, coorient. III. Titulo.

Gisele de Freitas Westphalen

SÍNTESE DE CARBETO DE SILÍCIO DE ELEVADA ÁREA ESPECÍFICA E SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE EM CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2018

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc. (orientador e presidente da banca)

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc. (orientador)

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D. Sc.

Cláudio José de Araújo Mota, D. Sc.



RESUMO

WESTPHALEN, Gisele de Freitas. **Síntese de carbeto de silício de elevada área específica e sua aplicação como suporte em catalisadores de Fischer-Tropsch**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) — Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

Pelo fato da Síntese de Fischer-Trospch (SFT) ser uma reação extremamente exotérmica, há a necessidade de um controle fino da temperatura de reação para evitar a sinterização do catalisador. Uma alternativa que vem sendo explorada na literatura é a utilização de carbeto de silício (SiC) como suporte devido à sua elevada condutividade térmica que facilita a transferência de calor e preservação do tamanho de partícula da fase ativa. Dentre as principais metodologias de síntese do SiC destaca-se a reação de redução magnésio térmica (MRR) que utiliza baixas temperaturas (600 – 700 °C) favorecendo a formação de materiais com elevados valores de área específica. O objetivo principal deste trabalho foi o de sintetizar SiC via MRR modificado e avaliá-lo como suporte na SFT, utilizando cobalto como fase ativa. A modificação do método MRR consistiu no uso de sacarose como fonte de carbono ao invés do carvão ativo tradicionalmente empregado e conduziu à obtenção de SiC* com área específica de 337 m²g⁻¹. Dois catalisadores com 10 % m/m de Co foram sintetizados por impregnação ao ponto úmido usando SiC comercial e SiC sintetizado via MRR. Os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N2, difração de raios X, redução à temperatura programada e análise termogravimétrica. Os catalisadores foram avaliados a 210 °C, 2,0 MPa, H₂/CO = 2/1 por 24 h. O catalisador 10 % Co/SiC* (sintetizado) foi estável (X_{CO} ~16%) e apresentou seletividade a compostos C₅₊ acima de 50 %. Já o catalisador 10 % Co suportado em SiC comercial apresentou uma conversão estável, ligeiramente menor (X_{CO} ~12 %), e apresentou seletividade a compostos C₅₊ acima de 74 % por 24 h. Foram também avaliadas cinco configurações: Co/SiC, zeólita Y, Co/SiC + zeólita Y, zeólita Y + Co/SiC e mistura física dos catalisadores. A configuração de leito duplo formada por Co/SiC + zeólita Y mostrou-se a mais estável e apresentou uma seletividade C₅₊ acima de 60 % e a mais promissora para obtenção de combustíveis líquidos (gasolina + diesel). O uso de uma zeólita Y em série com o catalisador de FT contribuiu para craqueamento dos produtos pesados C₁₉₊ formados sem favorecer a formação de metano.

Palavras-chave: Carbeto de silício. Síntese de Fischer-Tropsch. Catalisadores de cobalto.

ABSTRACT

WESTPHALEN, Gisele de Freitas. Synthesis of silicon carbide of high specific area and application as support in Fischer-Tropsch catalysts. Rio de Janeiro, 2018. Dissertation (Master of Science in Chemical and Biochemical Process Engineering) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

Due to extremely exothermic nature of Fischer-Tropsch Synthesis (FTS), there is a need for fine control of the reaction temperature to avoid catalyst sintering. An alternative that has been explored in the literature is the use of silicon carbide (SiC) as support due to its high thermal conductivity that facilitates heat transfer and preservation of the particle size of the active phase. The Magnesiothermic Reduction Reaction (MRR) has stands out among the main SiC methodologies and it uses low temperatures (600-700 °C), favoring the formation of materials with high specific area. The aim of this work was to synthesize SiC via modified MRR and to evaluate its use as support in FTS using cobalt as active phase. The modification of the MRR method consisted of the use of sucrose as carbon source instead of activated charcoal and led to the obtaining of the SiC specific area of 337 m² g⁻¹. Two 10 wt% Co catalysts were synthesized by wet impregnation method using commercial SiC and SiC synthesized via MRR. The catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction, temperatureprogrammed reduction and thermogravimetric analysis. The catalysts were evaluated at 210 °C, 2.0 MPa, $H_2/CO = 2/1$ for 24 h. The 10 % Co/SiC* (synthesized) catalyst was stable ($X_{CO} \sim 16\%$) and showed selectivity to C₅₊ compounds above 50 %. The 10 % Co catalyst supported on commercial SiC showed stable conversion, slightly smaller ($X_{CO} \sim 12\%$), and selectivity to C_{5+} compounds above 74 % for 24 h. Five configurations were also evaluated under the same conditions: Co/SiC, zeolite Y, Co/SiC + zeolite Y, zeolite Y + Co/SiC and physical mixture of the catalysts. The dual-bed configuration formed by Co/SiC + zeolite Y was the most stable and showed a C₅₊ selectivity above 60 % and the most promising for obtaining liquid fuels (gasoline + diesel). The use of a zeolite Y with the FT catalyst contributed to the cracking of the C_{19+} heavy products formed without favoring the formation of methane.

Keywords: Silicon carbide, Fischer-Tropsch Synthesis, Cobalt catalysts

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Rendimento do produto na síntese de FT (adaptada de PERRY, GRREN e
MALONEY, 1999)24
Figura 2.2 - Relação entre o tamanho de partícula Co ₃ O ₄ e sua redutibilidade em SiC, SiO ₂ e
Al ₂ O ₃
Figura 2.3 - Representação da formação de SiC utilizando sacarose
Figura 2.4 - Principais configurações de leito duplo (adaptada de SUN et al., 2011)39
Figura 3.1 - Representação do reator vertical utilizado na síntese de SiC
Figura 3.2 - Representação do reator horizontal utilizado na síntese de SiC
Figura 3.3 - Representação do aparato montado para realização do scale up45
Figura 3.4 – Representação esquemática da unidade de testes catalíticos
Figura 3.5 - Representação das configurações utilizadas na SFT: (A) Somente o catalisadore
Co/SiC, (B) somente a zeólita Y mesoporosa, (C) Leito duplo Co/SiC seguido por zeólita
mesoporosa, (D) Leito duplo zeólita Y seuguido por Co/SiC e (E) Mistura física dos
catalisadores50
Figura 3.6 - Esquema das condições usadas em todas as configurações51
Figura 3.7 - Esquema das condições utilizadas na avaliação da configuração A52
Figura 4.1 - Difratogramas das nanosferas de sílica sintetizadas
Figura 4.2 – Difratogramas do produto do experimento 2: antes (a) e após (b) tratamento ácido.
56
Figura 4.3 – Difratogramas dos produtos obtidos na síntese de SiC para os experimentos 5, 6 e
7 após o tratamento ácido
Figura 4.4 – Difratogramas do produto obtido a 600 °C e 15 h: após tratamento ácido a 25 °C
(a) e 70 °C (b)
Figura 4.5 – Difratogramas do produto do experimento 15: antes (a) e após (b) tratamento ácido.
60
Figura 4.6 - Difratograma do produto do experimento 22 após o tratamento ácido feito com a
rotação do reator61
Figura 4.7 - Micrografías de microscopia de varredura da sílica cabosil (a) e SiC* (b)61
Figura 4.8 - Difratogramas do suporte comercial e 10 % Co/SiC (a) e do suporte sintetizado e
10 % Co/SiC* (b)63
Figura 4.9 - Perfis de formação de H_2O (m/z = 18) e CH_4 (m/z = 16 e m/z = 15) observados
durante a redução do suporte comercial e 10 % Co/SiC

Figura 4.10 - Perfis de formação de H_2O (m/z = 18) e CH_4 (m/z = 16 e m/z = 15) observados
durante a redução do suporte sintetizado e 10 % Co/SiC
Figura 4.11 - Perfis de TG para SiC e 10 % Co/SiC antes da reação
Figura 4.12 - Conversão de CO e distribuição de produtos para diferentes configurações de
leito69
Figura 4.13 - Perfis de TG para os catalisadores após a reação
Figura 4.14 - Conversão de CO e distribuição de produtos ao longo de 72 h para configuração
A (Co/SiC)71
Figura 4.15 - Conversão de CO e distribuição de produtos ao longo de 46 h para o catalisador
10 % Co/SiC*72
Figura A.1 - Isotermas da SiO ₂ nanoesfera.
Figura A.2 - Isotermas do suporte SiC comercial e do catalisador 10 % Co/SiC88
Figura A.3 - Isotermas do suporte SiC* sintetizado e do catalisador 10 % Co/SiC*89
Figura B.1 - TG e DSC do SiC comercial90
Figura B.2 - TG e DSC do 10 % Co/SiC*90
Figura B.3 - TG e DSC da zeólita da configuração A após reação91
Figura B.4 - TG e DSC da zeólita da configuração B após reação
Figura B.5 - TG e DSC da zeólita da configuração C (Co/SiC + zeólitaY) após reação 92
Figura B.6 - TG e DSC da zeólita da configuração D (zeólitaY+Co/SiC) após reação92
Figura B.7 - TG e DSC da configuração E (mistura física) após reação93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Produção de gás natural comercializado na América Latina (adaptada de OPEP
2016)
Tabela 2.2 - Comparação dos tipos de reatores usados em FT (adaptada de DAVIS, 2005)21
Tabela 2.3 - Probabilidades de crescimento de cadeia para maximizar vários cortes de produto
e a temperatura mínima requerida (CALDWELL e VAN VUUREN, 1986)22
Tabela 2.4 - Custo relativo aproximado dos metais ativos para síntese de FT (STEYNBERG e
DRY, 2004)
Tabela 2.5 - Estudos realizados empregando carbeto de silício como suporte na Síntese de
Fischer-Tropsch
Tabela 2.6 - Principais metodologias e suas características de síntese de SiC
Tabela 2.7 - Estudos elaborados empregando configuração de leito duplo na SFT38
Tabela 3.1 - Experimentos realizados utilizando carvão ativado como fonte de carbono 43
Tabela 3.2 - Experimentos realizados utilizando sacarose como fonte de carbono
Tabela 4.1 - Fases cristalinas presentes nos produtos resultantes da síntese MRR utilizando
carvão ativado como fonte de carbono.
Tabela 4.2 - Fases cristalinas conforme ICDD e suas principais intensidades
Tabela 4.3 - Fases cristalinas encontradas nos produtos após o tratamento ácido empregando
sacarose59
Tabela 4.4 - Áreas específicas, volumes e tamanhos de poros dos suportes e dos catalisadores
62
Tabela 4.5 - Probabilidade de crescimento da cadeia obtida para as diferentes configurações de
leito.
Tabela 4.6 - Probabilidade de crescimento da cadeia para as reações de 46 e 72h74

LISTA DE SIGLAS

ASAP Accelerated Surface Area and Porosity

ASF Anderson-Schulz-Flory

BET Brunauer-Emmett-Teller

BID Detector de Ionização por Descarga de Barreira

BJH Barrett-Joyner-Halenda

CTL Coal-to-Liquids

DRX Difração de Raios X

DSC Calorimetria Diferencial de Varredura

FID Detector de Ionização de Chama

FT Fischer-Tropsch

GHSV Velocidade Espacial Horária Gasosa

GTL Gas-to-Liquids

HTFT Fischer-Tropsch de Alta Temperatura

ICDD Centro Internacional de Dados de Difração

LTFT Fischer-Tropsch de Baixa Temperatura

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MRR Reação de Redução Magnésio Térmica

OPEP Organização dos Países Exportadores de Petróleo

STF Síntese de Fischer-Tropsch

TEOS Tetraetilortosilicato

TOF Turnover Frequency

TG Termogravimetria

TPR Redução à Temperatura Programada

WGSR Reação de Deslocamento Gás-Água

NOMENCLATURA

A_{CO}	Área corrigida de monóxido de carbono	$[L^2]$
A_i	Área corrigida com i número de carbono	$[L^2]$
A_{N2}	Área corrigida de nitrogênio	$[L^2]$
$d(Co^0)$	Tamanho do cristal de Co ⁰	[L]
$d(Co_3O_4)$	Tamanho do óxido de Co ₃ O ₄	[L]
i	Número de carbono	[-]
K	Constante que depende da forma do cristal e do método de	г 1
Λ	meida de largura do pico	[-]
m	Porcentagem mássica	[-]
MM_i	Massa molar com i número de carbono	$[M N^{-1}]$
n	Número de carbonos	[-]
R_p	Taxa de propagação do crescimento da cadeia	[-]
R_t	Taxa de terminação do crescimento da cadeia	[-]
S_i	Distribuição de produtos	[-]
S_{n+}	Seletividade aos produtos	[-]
T	Temperatura	$[\theta]$
TC	Tamanho de cristalito	[L]
v_0	Vazão volumétrica de gás na alimentação	$[L^3 T^{-1}]$
X_{CO}	Conversão de monóxido de carbono	[-]
w_{cat}	Massa de catalisador	[M]
W_n	Fração mássica de produtos	[-]
α'	Probabilidade de crescimento de cadeia eficaz em números	г 1
a	de carbono baixos	[-]
α	Probabilidade de crescimento da cadeia	[-]
α"	Probabilidade de crescimento de cadeia eficaz em números	[-]
u	de carbono elevados (α " > α ')	נ־ו
β '	Probabilidade de re-adsorção descrevendo o desvio em C_2	[-]
γ'	Fator de aumento que descreve o desvio em C ₁	[-]
β	Largura do pico devido ao tamanho do cristal	[-]
μ"	Desvio em números de carbono elevados (μ '= 1- μ ")	[-]
θ	Ângulo correspondente ao plano escolhido	[-]

SUMÁRIO

1.	INT	[RO]	DUÇÃO	.15
2.	RE	VISÂ	ÃO BIBLIOGRÁFICA	.17
4	2.1	Sín	tese de Fischer-Tropsch	.17
	2.1.	.1	Histórico e atualidades	.17
	2.1.	.2	Gás de Síntese	. 19
	2.1.	.3	Características da Síntese de Fischer-Tropsch	.20
	2.1.	.4	Distribuição de Anderson-Schulz-Flory	.22
	2.1.	.5	Catalisadores empregados na Síntese de Fischer-Tropsch	.25
4	2.2	Car	beto de Silício	.29
4	2.3	Cor	nfiguração de leito duplo	.37
3.	MA	TER	RIAIS E MÉTODOS	.42
3	3.1	Sín	tese dos materiais	.42
	3.1.	.1	Nanoesferas de sílica	.42
	3.1.	.2	Carbeto de silício	.42
	3.1.	.3	Catalisador Co/SiC	.46
2	3.2	Car	acterização	.46
	3.2.	.1	Difração de raios X	.46
	3.2.	.2	Fisissorção de N ₂	.47
	3.2.	.3	Termogravimetria e Calorimetria	.47
	3.2.	.4	Redução à temperatura programada (TPR)	.48
	3.2.	.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	.48
2	3.3	Ava	aliação Catalítica	.49
2	3.4	Dis	tribuição de Anderson-Schulz-Flory	.53
4.	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÃO	.54
4	4.1	Sín	tese dos Materiais	.54
2	1.2	Car	racterização	.62

4.3	Avaliação Catalítica	67
4.4	Distribuição de Anderson-Schulz-Flory	73
5. CO	NCLUSÕES	75
6. SU	GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFER	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
APÊND	ICE	88
Apêno	dice A – Isotermas dos suportes e dos catalisadores.	88
Apêno	dice B – Termogravimetria e Calorimetria	90
ANEXO)	Erro! Indicador não definido.

1. INTRODUÇÃO

A transformação de gás de síntese empregando a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) fornece produtos estratégicos como metanol, éteres, combustíveis e lubrificantes. Nos últimos anos, o interesse pela STF cresceu em função da tentativa de monetizar as imensas reservas de gás natural situadas em regiões remotas do planeta, cujo transporte como tal para os centros consumidores, elevaria muito o seu preço.

As reações envolvidas na SFT são extremamente exotérmicas. Assim, uma das principais dificuldades em escala industrial consiste na remoção eficiente do calor de reação, que é de cerca de 25 % do calor de combustão do gás de síntese. Sabe-se que em reatores de leito fixo, os chamados "pontos quentes" são a principal causa da rápida desativação de catalisadores, devido à deposição de coque e/ou sinterização da fase ativa. Deste modo, o desenvolvimento de catalisadores que facilitem a remoção de calor é essencial para tornar essa tecnologia mais atraente do ponto de vista econômico.

Assim, nos últimos anos, o uso de carbeto de sílicio (SiC) como suporte de catalisadores SFT vem ganhando destaque, devido às suas propriedades únicas. Com efeito, o SiC apresenta elevada condutividade térmica, o que contribui para uma melhor remoção do calor gerado na reação facilitando, assim, o controle da temperatura do leito com a consequente redução dos "pontos quentes". Contudo, a principal desvantagem do SiC comercial é sua baixa área específica. Dentre as metodologias de síntese do SiC destaca-se a reação de redução magnésio térmica (MRR) entre SiO₂ e uma fonte de carbono, onde o magnésio atua como redutor da temperatura de síntese favorecendo o aumento da área específica do SiC sintetizado.

Usualmente, utiliza-se catalisadores à base de cobalto ou de ferro na STF. Os catalisadores de cobalto apresentam algumas vantagens em relação aos de ferro, como um maior rendimento em hidrocarbonetos lineares, menor temperatura de operação, além de serem menos reativos para reação de deslocamento gás-água (WGSR), apresentando uma maior estabilidade.

A SFT produz uma elevada gama de produtos parafínicos e olefínicos em uma ampla faixa de tamanho de cadeia, desde metano e gases leves, até ceras, passando por gasolina e diesel. Porém, uma elevada formação de metano e de gases leves não é desejável, pois representa uma perda de carbono, que poderia estar presente em cadeias maiores. Desta forma, uma alternativa, na tentativa de otimizar a distribuição a produtos como gasolina e diesel, vem sendo a configuração de duplo leito ou de catalisadores híbridos. Essas configurações consistem

no uso de catalisadores de craqueamento, como, por exemplo, zeólitas, e catalisadores convencionais de FT.

Inserido neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi sintetizar SiC de elevada área espécifica *via* reação de redução magnésio térmica, visando sua aplicação como suporte em catalisadores de Fischer-Tropsch. Como objetivos específicos, para otimizar a seletividade a C₅₊ e a conversão de CO, podem ser destacados o preparo e caracterização do catalisador à base de cobalto suportado em SiC bem como sua avaliação na SFT empregando configurações de leito duplo, usando zéolita Y mesoporosa e Co/SiC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Síntese de Fischer-Tropsch

2.1.1 Histórico e atualidades

A tecnologia de Fischer-Tropsch (FT) consiste, basicamente, na conversão do gás de síntese (CO + H₂) em uma mistura de hidrocarbonetos líquidos (DRY, 1996; TODIC *et al.*, 2016).

No século XX foram realizados os primeiros experimentos de hidrogenação catalítica de monóxido de carbono. Em 1902, Sabatier e Senderens realizaram a hidrogenação do CO e obtiveram metano utilizando catalisadores à base de cobalto e níquel a pressão atmosférica. Em 1922, o professor alemão Franz Fischer e o tcheco Hans Tropsch avaliaram o efeito do aumento da pressão empregando catalisadores de ferro e cobalto e, obtiveram uma mistura de hidrocarbonetos líquidos. Porém o ápice da síntese foi em 1923, quando foi constatado que uma redução da pressão empregada (7 bar) favorecia a formação de hidrocarbonetos mais pesados (KHODAKOV, CHU e FONGARLAND, 2007).

Diversos países utilizaram a tecnologia FT como Alemanha, África do Sul, Japão e França. Durante a 2ª Guerra Mundial a Alemanha fez uso intensivo da SFT para produção de combustível sintético de modo a alimentar a sua máquina de guerra. Ao final de 1944 foi obtida uma produção de combustível sintético de 6,5 milhões de barris por dia, nas 25 plantas de FT. No entanto, após este período a descoberta de grandes reservas de petróleo no que hoje em dia é o Iraque fez com que a produção de combustíveis líquidos se tornasse economicamente inviável *via* FT. As únicas instalações que continuaram a operar utilizando o processo de FT para produção de combustíveis, situavam-se na África do Sul, pertencentes a empresa Sasol.

Inicialmente, esta tecnologia era utilizada na conversão de carvão em combustível sintético, por meio da rota conhecida como *Coal-to-Liquids* (CTL), amplamente utilizada nas instalações da África do Sul. Posteriormente, o gás natural tornou-se a principal matéria-prima, em substituição ao carvão, ficando a rota conhecida como *Gas-to-Liquids* (GTL). Neste período o Estados Unidos investiu nesta tecnologia, no entanto não obteve sucesso imediato sendo praticamente abandonada quando o preço do barril de petróleo diminuiu (STEYNBERG e DRY, 2004).

O ressurgimento do interesse pela síntese de FT foi ocasionado, principalmente, pela diversificação de fontes de combustíveis fósseis e preocupações ambientais. Em geral, os

combustíveis sintéticos obtidos *via* SFT possuem um conteúdo muito baixo de enxofre e compostos aromáticos, ou seja, são reconhecidos como "combustíveis mais limpos".

Tornou-se mais atraente comissionar novas plantas baseadas na tecnologia FT, pela abundância de reservas de gás natural e, dentre outras, pode-se citar a planta da Shell em Bintulu, Malásia, que em 1993 entrou em operação produzindo 12.500 barris por dia. Outra planta é a da Sasol Chevron do ano de 2000 que é uma aliança da Sasol da África do Sul e da Chevron na Califórnia (STEYNBERG e DRY, 2004). Uma terceira é a planta da Sasol Oryx, que em 2006 teve sua produção de 34.000 barris por dia. Assim, após décadas de pesquisa e desenvolvimento, a tecnologia FT, finalmente, chegou ao palco da indústria em larga escala e da comercialização mundial (KHODAKOV, CHU e FONGARLAN, 2007). A tecnologia de FT é considerada como uma rota alternativa para a produção de combustíveis. Atualmente existem seis fábricas de FT operando no mundo. Três estão em funcionamento na África do Sul (duas pela Sasol e uma pela PetroSA), uma na Malásia (pela Shell) e duas no Qatar (pela Oryx e Pearl) (DÍAZ *et al.*, 2014).

Em 2015 houve um investimento de aproximadamente US\$ 10 bilhões no projeto de expansão da unidade de Fischer-Tropsch da Sasolburg, para melhor aproveitamento dos produtos como ceras. Até o final do primeiro semestre de 2017, a Sasol totalizou um investimento de US\$ 13 bilhões. A planta da Sasol funciona basicamente em três estágios, reforma de gás natural, conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos de cadeia longa (utilizando catalisador de cobalto) e, craqueamento de hidrocarbonetos (SASOL, 2015).

Segundo a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), a produção de gás natural no Brasil vem aumentando desde 2011. A Tabela 2.1 apresenta a produção de gás natural comercializado na América Latina.

País	2011	2012	2013	2014	2015
Argentina	38.777,0	37.640,0	35.560,0	35.530,0	36.500,0
Bolívia	15.720,0	17.910,0	20.480,0	21.094,0	22.597,0
Brasil	14.576,4	16.976,4	19.029,2	20.353,3	23.098,0
Colômbia	10.950,0	11.930,0	12.800,0	12.680,0	12.806,8
Equador	241,0	517,0	515,0	577,9	496,9
México	55.230,0	53.713,0	52.423,0	50.510,0	45.984,0
Peru	11.400,0	11.850,0	11.633,1	12.925,7	13.387,0

Tabela 2.1 - Produção de gás natural comercializado na América Latina (adaptada de OPEP, 2016).

Trinidad e	42.309,0	42.609,0	42.846,9	42.082,0	40.875,0
Tobago	42.309,0	42.007,0	42.040,7	42.002,0	40.075,0
Venezuela	20.769,0	22.276,0	21.819,8	21.878,0	26.004,4

O Brasil é o país que registrou o maior aumento na comercialização de gás natural, nos últimos anos, devido à descoberta das camadas de pré-sal (OPEP, 2016).

2.1.2 Gás de Síntese

A transformação direta de carvão, gás natural ou biomassa em combustíveis líquidos é difícil. Geralmente, é realizada a transformação de fontes de carbono primeiro em gás de síntese e, então, a sua conversão em combustíveis líquidos *via* Síntese de Fischer-Tropsch (ZHANG *et al.*, 2014; XIONG *et al.*, 2015). O gás de síntese é, basicamente, a mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Devido à sua grande disponibilidade, o gás natural é preferido para a produção de gás de síntese. Além disso, o gás natural apresenta algumas vantagens, como o menor custo de capital da planta e maior eficiência de processo (DRY, 1996; DRY, 2002).

Existem três rotas para converter o gás natural em gás de síntese: reforma a vapor, oxidação parcial ou reforma autotérmica (KHODAKOV, 2009). A reforma a vapor consiste na conversão de hidrocarbonetos leves em gás de síntese, por reação com vapor, segundo (YUEFENG, 2013).

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H = -206 \, kJ \, mol^{-1}$$
 (1)

A reação ocorre em altas temperaturas. Além de hidrogênio e monóxido de carbono, água e dióxido de carbono também podem ser formados a partir dessa reação. Esta reação é endotérmica e o gás de síntese produzido pela reforma a vapor de metano é caracterizado por uma relação H₂/CO próxima a 3 (LEVALLEY *et al.*, 2014).

O oxidação parcial, que utiliza de oxigênio na conversão de metano, conforme segue, também fornece razões H₂/CO ajustáveis que dependem das condições do processo e do tipo de catalisador (LEVALLEY *et al.*, 2014). Finalmente, a reforma autotérmica é um processo que combina as vantagens da reforma a vapor e da oxidação parcial. A energia requerida para a reação endotérmica de reforma a vapor é proveniente da reação de oxidação que é exotérmica. A razão H₂/CO produzida depende do reagente utilizado (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009)

$$CH_4 + 0.5 O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$$
 (2)

Para o processo de FT a baixas temperaturas, a razão H_2/CO tipicamente empregada é de 1,7 e, no caso de elevadas temperaturas, a razão é de aproximadamente 1,05 (DRY, 2002). Os catalisadores à base de cobalto são geralmente empregados com uma razão H_2/CO de 2 (RYTTER e HOLMEN, 2015; ROMAR *et al.*, 2015), mas geralmente a razão é muito menor, especialmente, quando o gás de síntese é obtido a partir de biomassa onde a razão é ≤ 1 (ROMAR *et al.*, 2015).

2.1.3 Características da Síntese de Fischer-Tropsch

Os principais produtos formados na síntese de Fischer-Tropsch são parafinas (alcanos) e olefinas (alcenos). Mais especificamente, este processo permite obter metano (C_1), gases leves (C_2 - C_4), gasolina (C_5 - C_{11}), diesel (C_{12} - C_{20}) e ceras ($\geq C_{21+}$). No entanto, a formação de grandes quantidades de metano e de gases leves é indesejável, pois representa uma perda de carbono que poderia estar presente em produtos líquidos (DINSE *et al.*, 2012; RANE *et al.*, 2012).

As principais reações envolvidas na síntese de FT são apresentadas a seguir:

$$CO + H_2 \rightarrow -CH_2 - +H_2O$$
 (3)

$$(2n+1)H_2 + nCO \to C_n H_{2n+2} + nH_2 O \tag{4}$$

$$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \tag{5}$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \tag{6}$$

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$$
 (7)

A Equação 3 é de alta complexidade pois seus produtos variam de C₁ até cadeias superiores a C₂₀ (ANDERSON e FRIEDEL, 1950). É vista como uma sequência de reações repetidas, na qual os átomos de hidrogênio são adicionados ao carbono (C) e oxigênio (O), a ligação C-O é quebrada e, é formada uma nova ligação C-C (LIU *et al.*, 2013a; SCHULZ, 1999). Parafinas são formadas como apresentado na Equação 4, olefinas na Equação 5 e, formação de CO₂ (dióxido de carbono) na Equação 6, conhecida como reação de deslocamento gás-água (*water gas shift* - WGSR) (TODIC *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014; KHODAKOV,

CHU e FONGARLAND, 2007). Dependendo do catalisador empregado pode ocorrer a formação de álcoois segundo a Equação 7 (XIONG *et al.*, 2015).

Devido à natureza da reação, que pode ser considerada como uma reação de polimerização superficial (PERRY, GRREN e MALONEY, 1999) a corrente do produto não apresenta um único componente, mas sim uma gama de produtos. Por ser uma reação altamente exotérmica (ΔH_{FT} = −165 kJ mol⁻¹), a remoção de calor é crítica (DÍAZ *et al.*, 2014; PHILIPPE *et al.*, 2009). Elevadas temperaturas resultam em altos rendimentos de metano, assim como o coqueamento e sinterização do catalisador. A operação do reator de síntese Fischer-Tropsch pode ser dividida em duas categorias (PERRY, GRREN e MALONEY, 1999):

- a) Quando a reação é realizada em temperaturas superiores a 270 °C denomina-se *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT) (340 °C) e,
- b) Quando a reação é conduzida na faixa de temperatura 220 270 °C é denominada Low Temperature Fischer-Tropsch (LTFT).

Devido às elevadas entalpias de reação e a vasta gama de produtos, com diferentes pressões de vapor, o projeto de reatores merece uma grande atenção. Existem três tipos de reatores comerciais para a tecnologia FT sendo que para altas temperaturas, o reator de leito fluidizado é o mais usual, enquanto para baixas temperaturas emprega-se os reatores de leito fixo ou de leito de lama (STEYNBERG e DRY, 2004).

As características críticas dos reatores usados em FT, como transferência de calor e transferência de massa, são resumidas e comparadas na Tabela 2.2 (DAVIS, 2005).

Característica	Leito fixo	Leito fluidizado	Leito de lama
Controle de temperatura	ruim	bom	bom
Máximo diâmetro do reator	<0,08 m	grande	grande
Formação de CH ₄	baixa	elevada	baixa
Efeito do catalisador	menor	maior	intermediário
Alimentação mínima de H ₂ /CO	≥ ao leito de lama	elevada	baixa
Produtos	ampla faixa	baixa massa molar	ampla faixa

Tabela 2.2 - Comparação dos tipos de reatores usados em FT (adaptada de DAVIS, 2005).

De acordo com CALDWELL e VAN VUUREN (1986), há uma temperatura mínima (*T*) na qual o reator pode funcionar para maximizar um dado corte de hidrocarboneto, que pode ser obtida conforme:

$$T \le \frac{1}{1,029807x10^{-3} - \frac{\ln\alpha}{427.218}} \tag{8}$$

sendo:

α: probabilidade de crescimento da cadeia

A Tabela 2.3 apresenta valores de temperatura mínima para vários cortes de produto e, a probabilidade de crescimento de acordo com a Equação 8 para reatores de leito fluidizado.

Tabela 2.3 - Probabilidades de crescimento de cadeia para maximizar vários cortes de produto e a temperatura mínima requerida (CALDWELL e VAN VUUREN, 1986).

Corte por fração em massa	α	Temperatura mínima (°C)
$C_2 - C_5$	0,5081	109
$C_5 - C_{11}$	0,7637	329
$C_5 - C_{18}$	0,8164	392
$C_{12}-C_{18}$	0,8728	468

Assim, para cada valor de α determina-se a extremidade inferior da faixa de temperatura viável. Deste modo, os reatores de leito fluidizado não podem ser utilizados para maximizar a produção de produtos mais pesados que o corte de gasolina/nafta (CALDWELL e VAN VUUREN, 1986).

Segundo RYTTER, TSAKOUMIS e HOLMEN (2016), em um reator de leito fixo comercial o diâmetro do tubo é tipicamente de 2,5 a 5 cm e, o tamanho dos grânulos de catalisador ou dos extrudados é de cerca de 1-3 mm. O tamanho é importante para garantir uma boa mistura radial, minimizar as limitações difusionais e garantir uma queda de pressão mínima.

2.1.4 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory

Um modelo matemático para reações de polimerização homogênea foi proposto por SCHULZ (1935) e FLORY (1936). Anos depois, o mesmo foi ampliado para reações de polimerização de FT por ANDERSON e FRIEDEL (1950). Assim, os tipos de hidrocarbonetos

formados seguem a clássica distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), exposta a seguir (RYTTER, TSAKOUMIS e HOLMEN, 2016; FORTSCH, PABST, GROB-HARDT e 2015).

$$W_n = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1} \tag{9}$$

com:

 W_n : fração mássica de produtos,

n: número de carbonos e,

 α : probabilidade de crescimento da cadeia dada por (FORTSCH, PABST e GROB-HARDT, 2015).

tal que:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \tag{10}$$

e:

 R_n : taxa de propagação e

 R_t : taxa de terminação do crescimento da cadeia.

Em geral, α é dependente de temperatura, pressão e composição do catalisador. Quando α aumenta, o número médio de carbonos do produto também aumenta. Assim, quando α é próximo de zero há a formação de metano e quando é próximo de um, o produto predominantemente é cera. A Figura 2.1 fornece uma representação gráfica da Equação 9 mostrando a fração mássica de algumas faixas de produtos em função do parâmetro de crescimento de cadeia (α). Pode-se observar que existe um valor de α que maximiza o rendimento de um determinado produto que seja desejado (ZHANG *et al.*, 2014; PERRY, GRREN e MALONEY, 1999).

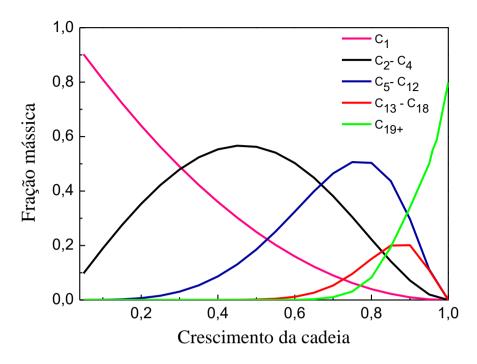


Figura 2.1 - Rendimento do produto na síntese de FT (adaptada de PERRY, GRREN e MALONEY, 1999).

Segundo PUSKAS e HURLBUT (2003), as Equações de Anderson Schulz e Flory (9, 10) quando aplicadas aos produtos de FT geram desvios das distribuições previstas. Isto pode ser atribuído ao fato de que foram originalmente desenvolvidas para descrever os produtos de polimerização por um único parâmetro (α). Estes desvios podem ser quase quantitativamente explicados por considerações cinéticas, contabilizando as várias reações secundárias. Cineticamente, a equação só é válida se o ambiente cinético for mantido idêntico e constante em cada sítio catalítico da síntese. Deste modo, existe uma multiplicidade de fatores de crescimento, já que tais condições não podem ser alcançadas.

Alguns estudos interpretaram os desvios atribuídos a diferenças na natureza e tipo de sítios. Por outro lado, a readsorção das olefinas formadas na superfície do catalisador também pode ser atribuída aos desvios. Há uma competição entre as parafinas e as olefinas formadas pelos sítios catalíticos, modificando a probabilidade de crescimento da cadeia, resultando, portanto, na formação de hidrocarbonetos superiores e um desvio da distribuição de ASF típica (BHATELIA *et al.*, 2014). No caso de catalisadores à base de Co suportados em Al₂O₃, a probabilidade de crescimento da cadeia é de aproximadamente 0,85 e para suportados com SiC é de 0,90 (LACROIX *et al.*, 2011). Contudo, além dos aspectos já mencionados, a distribuição e seletividade do produto também são afetados pelas condições de operação como temperatura, pressão e razão H₂/CO (BHATELIA *et al.*, 2014).

FORTSCH, PABST e GROB-HARDT (2015) propuseram uma extensão da distribuição clássica ideal de ASF para os produtos de FT. A extensão é capaz de descrever distribuições reais com desvios conhecidos da distribuição ASF para componentes C_1 e C_2 a componentes C_{10+} . O modelo apresentado a seguir está de acordo com a seletividade a produtos (S_{n+}).

$$S_{n+} = n \frac{\left(1 - \mu''\right) \frac{\left(n(1 - \alpha \prime) + \alpha \prime\right) \left(\alpha \prime'\right)^{n-1} (1 - \gamma \prime)}{1 - \beta' (1 - \alpha \prime) (1 - (\alpha')^2) - \gamma \prime \alpha \prime (1 - \beta \prime (1 - \alpha \prime)^2)} + \mu'' (n(1 - \alpha'') + \alpha'') (\alpha'')^{n-1}}{\frac{1 - \mu''}{1 - \alpha \prime}} \frac{1 - \mu''}{1 - \alpha'} \left(1 - \gamma' \alpha' + \beta' \frac{\left(\alpha'\right)^2 (1 - \alpha')}{1 - \beta' (1 - \alpha')} (1 - \gamma')\right) + \frac{\mu''}{1 + \alpha''}}$$
(11)

O modelo é descrito por cinco parâmetros, e cada um deles está associado a uma determinada característica da distribuição do produto, sendo:

α': probabilidade de crescimento de cadeia eficaz em números de carbono baixos;

β': probabilidade de re-adsorção descrevendo o desvio em C₂;

 γ ': fator de aumento que descreve o desvio em C_1 ;

 μ ": desvio em números de carbono elevados (μ '= 1- μ ") e,

 α ": probabilidade de crescimento de cadeia eficaz em números de carbono elevados $(\alpha$ " > α ").

Deste modo, o modelo ASF estendido pode caracterizar as distribuições reais de carbono, mostrando desvios comuns com um número mínimo de parâmetros e assim permite uma redução significativa de dados (FORTSCH; PABST e GROB-HARDT, 2015).

2.1.5 Catalisadores empregados na Síntese de Fischer-Tropsch

Todos os metais do grupo 8 possuem atividade na hidrogenação de monóxido de carbono para hidrocarbonetos. VANNICE (1975) evidenciou que a massa molecular dos hidrocarbonetos produzidos a partir da reação de FT aumenta na seguinte sequência: Pd < Pt < Ir < Ni < Rh < Co < Fe < Ru. Desta forma, apenas rutênio (Ru), ferro (Fe) cobalto (Co) (KHODAKOV, CHU e FONGARLAND, 2007) e níquel (Ni) (STEYNBERG e DRY, 2004) possuem características para uma produção comercial.

A Tabela 2.4 apresenta o custo relativo desses quatro metais, no ano de 2004, de acordo com STEYNBERG e DRY (2004).

•	•
Ferro	1
Níquel	250
Cobalto	1000
Rutênio	48000

Tabela 2.4 - Custo relativo aproximado dos metais ativos para síntese de FT (STEYNBERG e DRY, 2004).

A matéria-prima utilizada na preparação de catalisadores à base de ferro é a sucata de ferro ou o minério de ferro de pureza adequada. Isto significa que a fonte de ferro é barata em relação aos demais metais. Embora o níquel tenha sido utilizado nas primeiras investigações alemãs em que se produzia grandes quantidades de metano a baixas pressões de síntese, o seu uso foi abandonado. O preço do rutênio é muito alto e sua quantidade disponível é insuficiente para a aplicação industrial em larga escala, tornando-se uma opção inviável (STEYNBERG e DRY, 2004). Assim, apenas o cobalto e o ferro se apresentam como catalisadores viáveis comercialmente (DÍAZ et al., 2014; STEYNBERG e DRY, 2004).

Apesar dos vários estudos empregando catalisadores à base de ferro, os catalisadores à base de cobalto são mais resistente à desativação por água, uma vez que há um efeito menos significativo da água na taxa de conversão de monóxido de carbono. Em contraste, a água tem um forte efeito negativo sobre a taxa de conversão de CO no catalisador de ferro, além de formar mais olefinas (DÍAZ *et al.*, 2014; KHODAKOV, CHU e FONGARLAND, 2007).

STORSAETER, CHEN e HOLMEN (2006) propuseram um mecanismo de inserção de CO para a formação de compostos C₁ e C₂, usando catalisadores à base de Co, apresentado a seguir:

$$CO_{(g)} + * \leftrightarrows CO^* \tag{12}$$

$$H_2^* + 2^* \, \leftrightarrows \, 2H^* \tag{13}$$

$$CO^* + H^* \leftrightarrows C^* + OH^* \tag{14}$$

$$C^* + H^* \leftrightarrows CH^* + * \tag{15}$$

$$CH^* + H^* \leftrightarrows CH_2^* + * \tag{16}$$

$$CH_2^* + H^* \leftrightarrows CH_3^* + * \tag{17}$$

A maioria dos monômeros gerados na superfície do cobalto está sob a forma de CH₂*, que é facilmente introduzido na cadeia durante a polimerização (STORSAETER *et al.*, 2006).

A cadeia pode terminar e deixar a superfície como uma olefina ocorrendo, assim, a hidrogenação das olefinas que é uma reação secundária (RYTTER *et al.*, 2016).

De acordo com ZHANG *et al* (2014), os parâmetros que podem influenciar o comportamento catalítico são divididos em duas categorias: fatores de engenharia e do catalisador. Em relação aos fatores do catalisador a dimensão das partículas de cobalto (RANE *et al.*, 2012; BEZEMER *et al.*, 2006), a composição da fase de cobalto, o tipo de suporte e a sua textura (CHENG *et al.*, 2015; BORG *et al.*, 2007) são parâmetros fundamentais e que impactam no desempenho final do catalisador. Assim, todos eles devem ser cuidadosamente controlados de modo a se obter catalisadores de cobalto eficientes na síntese de FT. O principal objetivo de qualquer preparação de catalisador para a síntese de FT é produzir uma concentração significativa de sítios metálicos de Co estáveis. A dispersão do cobalto e a localização dos sítios ativos nos catalisadores de FT podem ser aprimoradas, por exemplo, usando-se um suporte para catalisador com poros mais estreitos (KHODAKOV, 2009).

A ativação de catalisadores à base de cobalto ocorre pela sua redução sob atmosfera redutora, em geral de H₂. Assume-se que a redução do óxido de cobalto Co₃O₄ é um processo de dois estágios que pode ser atribuído à redução sucessiva de Co₃O₄ a CoO e, em seguida, de CoO a Co⁰ (POTOCZNA-PETRU e KĘPIŃSKI, 2001; BORG *et al.*, 2007), como mostrado a seguir.

$$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$$
 (18)

$$3CoO + 3H_2 \rightarrow 3Co + 3H_2O$$
 (19)

O tamanho de partícula é um fator determinante no processo de redução de catalisadores à base de cobalto. Espera-se um aumento da interação partícula-suporte com diminuição do tamanho de partícula e, portanto, as espécies resultantes podem ser reduzidas somente a temperaturas elevadas. Assim, para catalisadores suportados apresentando elevada dispersão de cobalto o processo de redução é mais difícil (POTOCZNA-PETRU e KEPIŃSKI, 2001). YU et al. (2013) estudaram a relação entre o tamanho de partículas do óxido Co₃O₄ e sua redução em suportes distintos (SiC, SiO₂ e Al₂O₃). A Figura 2.2 apresenta a redutibilidade do Co em função do tamanho de partícula do Co₃O₄. Conforme esperado, observa-se que para todos os catalisadores o aumento do tamanho de partícula aumenta a redutibilidade. O catalisador

Co/SiC apresentou os maiores graus de redução independentemente do tamanho de partícula do óxido de cobalto em comparação com a SiO₂ e a Al₂O_{3.}

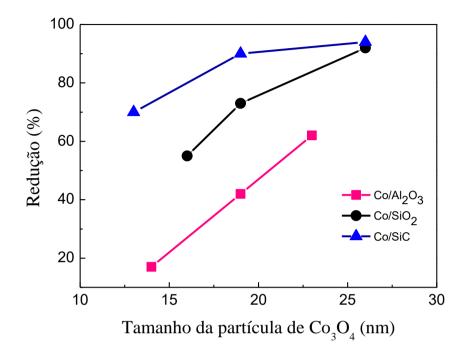


Figura 2.2 - Relação entre o tamanho de partícula Co₃O₄ e sua redutibilidade em SiC, SiO₂ e Al₂O₃ (adaptada de Yu *et al.*, 2013).

Segundo LACROIX *et al.* (2011), a baixa redutibilidade da fase de cobalto em Al₂O₃ pode ser atribuída à presença de uma forte interação metal-suporte que dificulta sua completa redução. Esta forte interação interfere diretamente no tamanho de partícula de cobalto obtido quando se emprega Al₂O₃ como suporte quando comparado com os catalisadores suportados em SiC. A redução do óxido de cobalto suportado em SiC foi alcançada a uma temperatura relativamente baixa (380 °C), sugerindo uma baixa interação do metal-suporte. Por outro lado, o catalisador Co/Al₂O₃ só foi reduzido completamente a elevada temperatura (600 °C).

De acordo com SOLOMONIK *et al.* (2015), na redução do óxido de cobalto ocorre a liberação de H₂O, quando se emprega nitrato de Co como precursor. A redução observada em torno de 360 a 380 °C bem como na faixa de 450 a 550 °C corresponde a redução gradual de diferentes aglomerados da fase Co₃O₄. O estudo ainda revelou que temperaturas de calcinação excessivamente elevadas levam a estruturas maiores em função da sinterização. Já para YU *et al.* (2013) e DE LA OSA *et al.* (2016), a redução observada na faixa de 306 a 350 °C corresponde a transformação de Co₃O₄ para CoO, enquanto a redução entre 355 a 650 °C é atribuída à redução do CoO para Co, dependendo do tamanho de partícula e da interação com o suporte.

O aumento do tamanho de cristalito de Co conduz a um aumento da seletividade a C₅₊ (RANE *et al.*, 2012; BEZEMER *et al.*, 2006). Para cristalitos de Co inferiores a 7 nm a seletividade a C₅₊ diminui, enquanto para cristalitos maiores tende a um valor constante. Desta forma, IGLESIA (1997) admitiu que a SFT pode ser considerada como uma reação catalítica insensível à estrutura, para diâmetros de cristalitos maiores do que 10 nm. Do mesmo modo, BEZEMER *et al.* (2006) observaram que a frequência de reação (TOF) apresenta um valor constante em cristalitos maiores do que 10 nm. Porém para cristalitos menores (< 6 nm), os tempos de residência de superfície dos intermediários CHx e OHx aumentaram, enquanto para o CO diminuiu. Assim, devido a uma maior cobertura de hidrogênio há uma maior seletividade a metano e, consequentemente, uma diminuição da taxa de terminação da cadeia para parafinas (TAVASOLI *et al.*, 2006). LEE *et al.* (2015) também observaram um aumento de seletividade a metano para cristalitos menores e uma seletividade constante para cristalitos maiores que 15 nm.

2.2 Carbeto de Silício

Carbetos constituem uma classe de compostos e, em geral, apresentam propriedades semelhantes às de cerâmicas, com destaque para a dureza. Possuem excelentes propriedades químicas devido a ligações fortes entre átomos de carbono e cátions como silício, boro e titânio. Entre esses compostos, o carbeto de silício possui aplicações industriais sob a forma de pó (NAJAFI *et al.*, 2012), como semicondutores (CASADY; JOHNSON, 1996), reforços de materiais (ARURI *et al.*, 2013) e suporte de catalisador (LABUSCHAGNE *et al.*, 2016; DE LA OSA *et al.*, 2016).

Carbeto de silício (SiC) faz parte de uma família de materiais que exibem polimorfismo, capacidade de uma mesma composição apresentar diferentes estruturas cristalinas. São chamados de politipos, os quais diferem pela sequência de empilhamento ao longo de uma direção. É um dos poucos compostos, que forma modificações muito estáveis e de longo alcance. Além disso, é o único naturalmente estável do grupo 14. Mais de 200 politipos de SiC já foram determinados (BECHSTEDT *et al.*, 1997; CASADY e JOHNSON, 1996). Os politipos são divididos em três categorias cristalográficas básicas: cúbica, hexagonal e romboédrica, as quais possuem locais com diferentes números de coordenação (BECHSTEDT *et al.*, 1997). Desta maneira, estas sequências conferem diferentes reatividades e atividades dos sítios correspondentes (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

Recentemente, o SiC foi proposto como sendo um suporte eficiente para catalisadores de SFT, por favorecer elevadas conversões e seletividades de CO e C₅₊, respectivamente (LIU *et al.*, 2013b; LACROIX *et al.*, 2011). Também, de acordo com SOLOMONIK *et al.* (2015), o SiC é bastante estável a oxidação nas condições empregadas na SFT. A Tabela 2.5 resume vários estudos utilizando catalisadores suportados em SiC na SFT.

PHILIPPE *et al.* (2009) avaliaram a excelente condutividade térmica do SiC, realizando experimentos em escala laboratorial e industrial. Para experimentos em escala de laboratório em que geralmente a velocidade superficial do fluido é muito baixa (na faixa de 10⁻⁴ a 10⁻³ m s⁻¹) a condutividade térmica desempenha um importante papel. Há um melhor controle de calor e uma maior seletividade a C₅₊, do que industrialmente. DE TYMOWSKI *et al.* (2012) também observaram uma seletividade C₅₊ relativamente alta obtida empregando-se catalisadores suportados em SiC (> 90 %), que pode ser atribuída à melhor remoção do calor de reação facilitando, assim, o controle de temperatura do leito catalítico.

DE LA OSA *et al.* (2011) também observaram um deslocamento da distribuição de hidrocarbonetos da faixa da gasolina (C₅-C₁₂) para a faixa de querosene (C₁₁-C₁₃), empregando o SiC como suporte, em comparação com suportes tradicionais como, por exemplo, alumina.

Porém, uma das principais desvantagens do SiC está relacionada à sua baixa área específica, o que limita a sua aplicação à catálise (DÍAZ *et al.*, 2014; MOENE, MAKKEE e MOULIJN, 1998). De modo a contornar essa limitação, nos últimos anos muitos estudos foram realizados visando o desenvolvimento de metodologias de síntese que permitam a obtenção de SiC com elevados valores de área específica e, portanto, que permitam a sua aplicação como suporte de catalisadores (HAO *et al.*, 2015). O SiC com elevada área específica é produzido em baixa escala e com um elevado custo. O método de produção de SiC depende da estrutura desejada, da forma do produto final e de suas aplicações (MUKASYAN *et al.*, 2013).

Tabela 2.5 - Estudos realizados empregando carbeto de silício como suporte na Síntese de Fischer-Tropsch.

Referência	Catalisador	Temperatura	Razão	Pressão	GHSV
Referencia	Catansauoi	de reação (°C)	H ₂ /CO	(bar)	$(Ncm^3 g^{-1} h^{-1})$
PHILIPPE et al. (2009)	10 a 30 % Co/SiC	200 e 250	2	20	n.i
LACROIX et al. (2011)	30 % Co suportado em SiC/Al ₂ O ₃	210	2	40	n.i
NGUYEN e PHAM (2011)	15 % Fe suportado em SiC/Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /ZrO ₂	210	2	40	n.i
DE LA OSA et al. (2011)	10 % Co suportado em Al ₂ O ₃ /SiC/TiO ₂	220 e 230	2	20	n.i
DE LA OSA <i>et al.</i> (2012a)	5, 12,5 e 20 % Co/SiC	220,235 e 250	2	20	6000
DE LA OSA et al. (2012b)	5, 12,5 e 20 Co/SiC	220 e 250	2	20	6000
DE TYMOWSKI et al. (2012)	30 % Co e 0,1 % Ru/ SiC	220 e 250	2	40	n.i
LILLEBØ et al. (2013)	12,5 % Co suportado em SiC/Al ₂ O ₃	210	2	20	n.i
LIU et al. (2013a)	30 % Co e 0,1 % Ru/ SiC	220	2	10	n.i
LIU et al. (2013b)	10 % Co suportado em SiC/TiO ₂ -SiC	215 e 230	2	40	n.i
YU et al. (2013)	20 % Co suportado em SiC/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	220	2	20	4000
DÍAZ et al. (2014)	13,1, 13,6, 14,7 e 16 % Co/SiC	220	2	20	3000
LEE, JUNG e MOON (2015)	5, 10, 15, 20 e 30 % Co/SiC	230	2	20	n.i
LIU et al. (2015)	10 % Co suportado em SiC/TiO ₂ -SiC	225	2	40	3600 e 4800
SOLOMONIK et al. (2015)	20 % Co/SiC	170	2	20	n.i
DE LA OSA et al. (2016)	9,9; 7,2; 10,9; 8,9 Co/SiC	220 e 250	2	20	6000
LABUSCHAGNE et al. (2016)	20 % Co/Al ₂ O ₃ e 13 % Co/SiC	230	2	30	n.i

n.i: não informado.

As principais metodologias de síntese de SiC são reação gás-sólido, combustão direta, o método sol-gel e reação de redução magnésio térmica. A Tabela 2.6 apresenta as principais metodologias de síntese e a área específica do SiC obtido.

Tabela 2.6 - Principais metodologias e suas características de síntese de SiC.

Referência	Temperatura de redução (°C)	Área específica (m² g-¹)	Metodologia
LEDOUX et al. (1988)	1800	37	
LACROIX <i>et al.</i> (2011)	1500	30	Reação gás-
NGUYEN e PHAM (2011)	1360	35	sólido
HAO et al. (2015)	1300	81	Sondo
ZHONG et al. (2010)	1550	n.i	
MUKASYAN <i>et al.</i> (2013)	n.i	20	Combustão direta
HOFFMANN <i>et al.</i> (2015)	1500	328	
JIN, LIANG e GUO (2003)	1300	40	
QIAN et al. (2004)	1600		
` ,		n.i	
RAMAN et al. (2005)	1400 1400	n.i n.i	
SHARMA, RAO e			
VANKAR (2008)			Sol-gel
CLARK et al. (2011)	1100	n.i	
NAJAFI et al. (2012)	1500	n.i	
YU et al. (2013)	1250	60	
NAJAFI, GOLESTANI-	1600	142	
FARD e REZAIE (2015)			
SHI et al. (2010)	700	410	
ZHAO et al. (2011)	700	328 e 217	
CHEN et al. (2012)	700	232	Reação de
DASOG et al. (2013)	600	n.i	redução
SAEEDIFAR et al. (2013)	700	331	magnésio
JIANG et al. (2013)	650	656	térmica
AHN et al. (2016)	650	223	
ATASOY e SAKA (2016)	900	n.i	

n.i: não informado.

Algumas dessas metodologias, *e.g.* sol-gel, são processos intensivos em termos de custos e demorados devido ao uso de polímeros especiais e elevadas temperaturas (SHI *et al.*, 2010). Dentre os estudos mencionados na Tabela 2.6 apenas LACROIX *et al.* (2011), NGUYEN e PHAM (2011) e YU *et al.* (2013) realizaram avaliação catalítica na SFT empregando o SiC como suporte.

A reação gás-sólido foi desenvolvida na década de 90 e compreende, basicamente, a sequência de reações mostradas a seguir. O gás SiO gerado reage com uma fonte de carbono formando o SiC (LACROIX *et al.*, 2011).

$$Si_{(s)} + SiO_{2(s)} \leftrightarrow SiO_{(g)}$$
 (20)

$$SiO_{(g)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)}$$
 (21)

Já a síntese por combustão direta, também conhecida como auto-propagação de síntese de alta temperatura, é representada por:

$$Si_{(s,l)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)}$$
 (22)

e apresenta como vantagens o baixo tempo de reação, aparato simples e, principalmente, a produção de SiC com alta pureza (MUKASYAN *et al.*, 2013).

O método sol-gel possui uma única vantagem sobre os métodos, não apenas por favorecer a homogeneização da mistura em escala atômica, mas também pela possibilidade de formar filmes ou fibras de géis (NAJAFI *et al.*, 2012). Consiste, basicamente, na etapa de hidrólise, adição de dispersante, tratamento ácido, secagem, carburação e redução.

A grande desvantagem de todas as metodologias mencionadas é a elevada temperatura empregada na etapa de redução, como mostrado na Tabela 2.6. O uso de elevadas temperaturas contribui para a obtenção de SiC com baixa área específica (LEDOUX *et al.*, 1988; MOENE *et al.*, 1998).

A reação de redução magnésio térmica (MRR) permite a obtenção de SiC mesoporoso e consiste numa reação em que o metal magnésio (Mg) é vaporizado ou liquefeito, promovendo, assim, a redução de óxidos como SiO₂ (AHN *et al.*, 2016), ZrO₂ (PARK *et al.*, 2011) e TiO₂ (NERSISYAN *et al.*, 2014).

Embora o Mg não seja um reagente, é indispensável para que a reação ocorra em temperaturas mais baixas, devido ao elevado calor de reação (ATASOY e SAKA, 2016). O SiC só pode ser sintetizado empregando carbono e silício a partir de 1200 °C (SHI *et al.*, 2010). A reação global de MRR é apresentada a seguir (SAEEDIFAR *et al.*, 2013).

$$SiO_{2(s)} + C_{(s)} + 2Mg_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + 2MgO_{(s)}$$
 (23)

Porém, SAEEDIFAR *et al.* (2013) propuseram possíveis reações químicas entre SiO₂, Mg e C, conforme segue.

$$SiO_{2(s)} + 2Mg_{(s)} \rightarrow Si_{(l)} + 2MgO_{(s)}$$
 (24)

$$Si_{(l)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)}$$
 (25)

$$2MgO_{(s)} + SiO_{2(s)} \to Mg_2SiO_{4(s)}$$
 (26)

$$2Mg_{(g)} + Si_{(s)} \to Mg_2Si_{(s)}$$
 (27)

O Mg em pó sublima a 450 °C e reduz preferencialmente a SiO₂ formando Si e MgO gerando calor. Esse calor gerado permite que o silício difunda pelo carbono por ação capilar e, desta forma, há a ocorrência de uma reação sólido-líquido entre os dois reagentes e que leva à formação do SiC (Equação 25). Contudo, a presença de Mg₂SiO₄ indica uma redução incompleta da SiO₂, enquanto a formação de Mg₂Si é atribuída ao uso de um excesso significativo de Mg na mistura reacional de acordo com SAEEDIFAR *et al.* (2013). Segundo ABDISY *et al.* (2014), os compostos Mg₂SiO₄ e MgO são removidos totalmente empregando-se solução de ácido clorídrico (4:1 de HCl:CH₃COOH). No entanto, os autores não obtiveram a remoção completa do Mg₂Si. Contrariamente, CHEN *et al.* (2012) reportaram que é possível a remoção completa do composto Mg₂Si utilizando uma solução de HCl (0,7:4,7:8,9 de HCl:H₂O:EtOH) a temperatura ambiente. Esta diferença de comportamento na eliminação dos compostos de Mg formados deve estar relacionada à composição da solução ácida de HCl empregada.

Fatores como temperatura, distribuição de tamanhos de partícula e a eficiência na mistura, isto é, maior superfície de contato entre os sólidos são responsáveis por modificar a sua reatividade (CABRELON *et al.*, 2007). Assim, de acordo com ATASOY e SAKA (2016), o mecanismo de redução da SiO₂ em SiC é um processo complexo, podendo levar a várias rotas de reação, como mostrado a seguir.

$$Mg_{(s)} \to Mg_{(l)} \tag{28}$$

$$SiO_{2(s)} + 2Mg_{(l)} \rightarrow Si_{(s)} + 2MgO_{(s)}$$
 (29)

$$SiO_{2(s)} + Mg_{(l)} \to SiO_{(g)} + MgO_{(s)}$$
 (30)

$$SiO_{2(s)} + 2C_{(s)} \to SiC_{(s)} + CO_{2(a)}$$
 (31)

$$SiO_{2(s)} + 2Mg_{(g)} \to Mg_2SiO_{4(s)}$$
 (32)

$$SiO_{2(s)} + C_{(s)} \to Si_{(s)} + CO_{2(a)}$$
 (33)

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)} \tag{34}$$

ATASOY e SAKA (2016) afirmam que o ponto de fusão do Mg e SiO₂ é 650 e 1200 °C, respectivamente e, que as reações descritas acima iniciam a uma temperatura mais baixa que o ponto de fusão da mistura. Com base em dados de análise termogravimétrica, os autores concluíram que a redução da sílica se inicia abaixo do ponto de fusão do Mg. Em contrapartida, em uma temperatura superior a 700 °C e na presença de carbono, qualquer CO₂ formado no sistema gera 2 mols de CO, que atua também como agente redutor.

Adotando a mesma metodologia de síntese, DASOG *et al.* (2013) também propuseram o seguinte mecanismo para formação do SiC.

$$2Mg + 3C \rightarrow Mg_2C_3 \tag{35}$$

$$Mg_2C_3 + SiO_2 \rightarrow SiC + 2MgO + 2C \tag{36}$$

O trabalho de DASOG *et al.* (2013) revelou que o SiC é formado a partir do composto Mg₂C₃, produzido abaixo de 500 °C por reação entre magnésio e carbono. Subsequentemente, o Mg₂C₃ reage com a sílica formando o carbeto. Os referidos autores observaram que a morfologia da sílica original (esferas ou fibras) era mantida no carbeto.

A fim de compreender melhor este mecanismo de formação do SiC, ZHAO *et al.* (2011) avaliaram várias razões molares SiO₂/C, utilizando sacarose como fonte de carbono. Os autores verificaram a formação de SiC dentre os produtos, principalmente quando maiores razões molares SiO₂/C foram empregadas. Com o aumento da razão molar os picos de difração do silício são gradualmente reduzidos após a reação, até desaparecerem. Assim, sugeriram que o magnésio se funde e vaporiza a aproximandamente 650 °C, como mencionado por ATASOY e SAKA (2016), reduzindo

primeiramente a sílica a silício. Em seguida, o silício obtido reage com o carbono, formado pela carbonização da sacarose, para formar o SiC. No entanto, ZHAO *et al.* (2011) não observaram a preservação da estrutura mesoporosa ordenada da sílica (SBA-15), que é diferente da estrutura de SiC convertida a partir do composto SiO₂/C, contrariando o observado por DASOG *et al.* (2013).

Na Figura 2.3 é apresentado um esquema da formação de SiC utilizando sacarose como fonte de carbono.

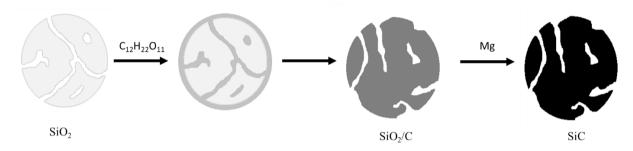


Figura 2.3 - Representação da formação de SiC utilizando sacarose.

AHN *et al.* (2016) também empregaram nanocompósitos de SiO₂/C para formação de SiC. Os autores admitem que a formação de intermediários de silício, como Mg₂Si, facilita a redução do compósito. Esta hipótese deve-se ao fato de que o Si, geralmente, forma-se longe da superfície de carbono e com a formação de um intermediário essa distância seria menor, aumentando, assim, a interação sólido-sólido.

Ainda segundo AHN et al. (2016), a superfície de contato é o fator decisivo na fase cristalina resultante. Por difração de raios X os autores verificaram a presença de difrações de baixa intensidade atribuídas ao Si quando, a área de contato entre os reagentes foi pequena. Além disso, foi visto que a temperatura de redução do compósito SiO₂/C, assim como a proporção entre os reagentes são fatores importantes. A quantidade de calor gerada variou em função da proporção entre os reagentes, influenciando diretamente na temperatura local. Por fim, os autores concluíram que todos os parâmetros da síntese avaliados afetam fortemente o contato entre os intermediários de silício e carbono, controlando a formação de produtos termodinamicamente favorecidos de SiC.

2.3 Configuração de leito duplo

A otimização da seletividade a C₅₊ e a conversão de CO são governadas pelo estado químico das espécies ativas, tamanho de partícula e incorporação de promotores adequados. Todavia, para se obter distribuições controladas de produtos, particularmente maior seletividade a hidrocarbonetos de destilação média, como gasolina, são necessárias novas estratégias (ZHANG *et al.*, 2014). Uma dessas estratégias consiste no uso de configuração de leito duplo, ou seja, compreendendo o catalisador FT convencional e um catalisador contendo funcionalidades de craqueamento/isomerização, em um único estágio (MARTÍNEZ *et al.*, 2007).

Poucos trabalhos na literatura investigaram o uso de configuração de leito duplo na SFT, como apresentado na Tabela 2.7. No entanto, essa configuração oferece vantagens como (CORSARO, WILTOWSKI e JUCHELOV, 2014):

- a) nenhuma alteração na atividade do catalisador de FT;
- b) maior conversão de CO se comparado às reações em um único leito;
- c) aumento do rendimento a parafinas e,
- d) maior seletividade em relação às iso-parafinas.

Por apresentarem características bem definidas como, por exemplo, porosidade controlada, acidez, elevada área específica, etc., as zeólitas são materiais indicados para se obter o craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa de modo a favorecer a fração gasolina, se usadas a jusante do catalisador FT convencional ou como catalisadores híbridos (SUN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2014). Desta forma, pode-se destacar algumas vantagens na utilização de leitos sequenciais contendo catalisadores de FT seguido de zeólita ou de catalisadores híbridos (mistura física do catalisador de FT e a zeólita) em um único leito (SUN *et al.*, 2011):

- a) seletividade de forma devido às dimensões regulares dos poros que auxilia na discriminação dos produtos por forma e tamanho. A isomerização dos produtos FT lineares é favorecida, levando a um maior rendimento de hidrocarbonetos ramificados e,
- b) propriedades ácidas promovem a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia média por craqueamento de hidrocarbonetos pesados nos sítios ácidos.

Tabela 2.7 - Estudos elaborados empregando configuração de leito duplo na SFT.

Referência	Configuração do leito	Zeólita	Catalisador FT	
	dois leitos fixos:		10 % Co sobre	
VARMA et al. (1987)	1°- catalisador FT	HZSM-5	5 % de	
	2°- zeólita		Ni/ZrO ₂	
	dois leitos fixos:	77 - 2114 -	20 % Co/SiO ₂	
LIU et al. (2005)	1°- catalisador FT	Zeólita		
	2°- zeólita	Beta		
		USY-500		
		USY-720		
MARTÍNEZ et al. (2007)	mistura física	HBeta	20 % Co/SiO ₂	
		HMOR		
		HZSM-5		
		ZSM-5		
	mistura física	MCM-22	20 0/ 0 /0:0	
MARTÍNEZ et al. (2008)		IM-5	20 % Co/SiO ₂	
		ITQ-2		
	dois leitos fixos:			
CORSARO et al. (2014)	1°- catalisador FT	HZSM-5	n.i	
	2°- zeólita			
CORSARO,	dois leitos fixos:			
WILTOWSKI e	1°- catalisador FT	HZSM-5	Co/Al ₂ O ₃	
JUCHELOV (2014)	2°- zeólita			
	dois leitos fixos:			
DELL 001 1 (2017)	1° - mistura física	HZSM-5	140, 6, 6;6	
DE LA OSA <i>et al.</i> (2017)	2° catalisador FT +	H-Beta	14 % Co/SiC	
	zeólita			
n i: não informado				

n.i: não informado.

Segundo MARTÍNEZ *et al.* (2008), o rendimento inicial de hidrocarbonetos ramificados está mais relacionado à acidez externa do que à totalidade de sítios ácidos de Brönsted. Ressaltando a existência de limitações difusionais das n-parafinas de cadeia longa dentro dos canais da zeólita. Desta forma, quando comparados aos microporos, os

mesoporos permitem uma rápida difusão de moléculas através da estrutura zeolítica (TAO et al., 2006).

Há dois tipos principais de configuração de leito duplo para acondicionar esses catalisadores (ZHANG *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2011), conforme exibido na Figura 2.4. Isolados separadamente, em que o efluente do primeiro leito é a carga de alimentação do segundo que é responsável pelas reações de isomerização e craqueamento dos produtos. Na segunda configuração, um único leito constituído por uma mistura física dos catalisadores, pode conduzir a efeito sinérgico entre o catalisador FT convencional e a zeólita (SUN *et al.*, 2011). Porém uma desvantagem referente ao uso de tais sistemas híbridos é a desativação gradual do componente ácido devido ao depósito de coque (MARTÍNEZ *et al.*, 2008).

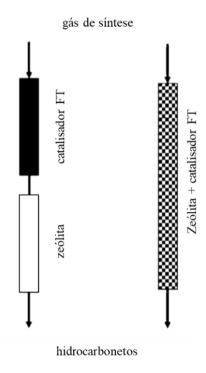


Figura 2.4 - Principais configurações de leito duplo (adaptada de SUN et al., 2011).

LEE *et al.* (2015) avaliaram o efeito do teor de Co em catalisadores suportados em SiC tendo verificado que as principais causas da desativação do catalisador foram a sinterização da partícula de cobalto e a incrustação das ceras formadas, dificultando a tranferência de massa. A água produzida na reação também pode colaborar para a desativação da zeólita (VARMA *et al.*, 1987; POUR *et al.*, 2009).

MARTÍNEZ et al. (2008) ratificaram que a extensão da desativação depende das características da zeólita. Em geral, a quantidade de coque formada aumenta com o

aumento de microporos da zeólita que pode ser identificada pela técnica de TGA *via* oxidação do coque formado.

BOTES e BÖHRINGER (2004) investigaram a viabilidade de um processo bifuncional empregando uma configuração de leito duplo. Foram avaliados um catalisador de ferro com baixo teor de álcali e duas zeólitas ZSM-5 de alta e baixa acidez. Como esperado, HZSM-5 de baixa acidez apresentou um desempenho muito mais estável ao longo da reação FT, quando comparada à HZSM-5 de alta acidez. Os autores também reportaram uma possível migração do álcali usado como promotor do catalisador FT convencional para a zeólita durante o processo de redução. Esta migração causou uma mudança severa na seletividade a metano e um declínio na conversão de CO. A distância entre os sítios ativos do catalisador convencional FT e do catalisador ácido dentro do leito também interfere na seletividade a produtos, conforme POUR *et al.* (2009). A proximidade entre os leitos catalíticos, até a mistura física dos catalisadores, promove a redução dos sítios de Brönsted e, assim, o aumento da seletividade a gasolina.

A adição de um catalisador ácido em um leito com catalisador FT convencional causou um aumento da conversão de CO, bem como uma redução de 26,3 e 20,6 % dos valores de seletividade a CO₂ e CH₄, respectivamente, conforme CORSARO *et al.* (2014). Esse aumento na conversão de CO também foi verificado por MARTÍNEZ *et al.* (2007) que obtiveram uma seletividade a C₅-C₁₂ de 41 % empregando o catalisador de FT, enquanto para a mistura física e usando a configuração de leito duplo, a seletividade a C₅-C₁₂ foi de 62 % e 65 %, respectivamente. De forma contrária, LIU *et al.* (2005) observaram um aumento de seletividade a hidrocarbonetos inferiores quando uma configuração de leito duplo foi empregada. A adição de 20 % em massa de zeólita Beta aumentou a seletividade de iso-parafinas e olefinas. Além disso, houve a produção adicional de hidrocarbonetos na faixa C₁-C₃ devido às reações de craqueamento.

Segundo TAVASOLI *et al.* (2006), o aumento da seletividade a hidrocarbonetos de maior massa molecular pode ser explicado pelo aumento da concentração das olefinas e sua readsorção, o que favorece a formação de produtos de cadeia maiores.

DE LA OSA *et al.* (2017) avaliaram a produção seletiva de gasolina, querosene e diesel na STF usando configurações de leito duplo empregando Co/SiC e zeólitas HZSM-5 e H-Beta. Os autores observaram um aumento na produção de diesel a partir do craqueamento de ceras para os sistemas de leito duplo em comparação com o catalisador de Co/SiC.

A velocidade espacial é outro fator que influencia diretamente na conversão de CO bem como na seletividade do produto desejado. Como esperado, a conversão de CO aumenta com o aumento do tempo de residência e as seletividades a metano e a gases leves (C₂-C₄) diminuem à medida que o tempo de residência aumenta, o que corrobora os resultados encontrados para o parâmetro da distribuição ASF. O emprego de menores tempos de residência favorece a remoção das olefinas formadas nos sítios ativos, diminuindo, assim, sua concentração, levando a taxas mais baixas de reações secundárias de readsorção (TAVASOLI *et al.*, 2006).

Diante do exposto, a metodologia de reação de redução magnésio térmica foi adotada para a síntese de SiC de elevada área. Assim, o catalisador de Co/SiC sintetizado foi avaliado na STF, bem como configurações de leito duplo, visando otimizar a seletividade a C_{5+} e a conversão de CO.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos materiais

Para avaliar se a morfologia da sílica é mantida no processo de síntese de SiC, conforme reportado por DASOG *et al.* (2013), foram sintetizadas nanosferas de sílica pelo método de Stöber.

3.1.1 Nanoesferas de sílica

Nanoesferas de sílica foram sintetizadas pelo método de Stöber seguindo a metodologia proposta por LIU *et al.* (2015). Sucintamente, preparou-se uma solução contendo 18 mL de tetraetilortosilicato (TEOS – 99 %, Sigma Aldrich) e que foram dissolvidos em 182 mL de etanol (C₂H₆O 99 %, Merck). Essa solução foi adicionada rapidamente a uma mistura contendo 65 mL de C₂H₆O, 100 mL de H₂O destilada e 36 mL de NH₄OH (32 %, Vetec), a temperatura ambiente. A reação ocorreu inicialmente sob agitação de 4000 rpm por 1 min e, em seguida, a 1000 rpm durante 2 h. Posteriormente, o material resultante foi disposto em centrífuga operada a 3000 rpm durante 14 min e o sobrenadante foi retirado e adicionadas algumas gotas de C₂H₆O (até cobertura total do sólido) e disposto em banho de ultrassom durante 1 h. Por fim, o sólido foi levado a estufa mantida a 60 °C e sob vácuo por aproximadamente 15 h.

Quatro sínteses foram realizadas totalizando 18 gramas de SiO_2 . O rendimento foi de 98 %.

3.1.2 Carbeto de silício

Fonte de carbono: carvão ativado

A síntese de nanosesferas de carbeto de silício foi baseada na metodologia de DASOG *et al.* (2013). Nesta preparação foram misturados manualmente 0,25 g de SiO₂, 0,22 g Mg (99 %, Sigma Aldrich 4 - 325 mesh) e 0,05 ou 0,10 g de C (99 %, Merck - granulometria < 100 μm). A mistura foi transferida para um reator vertical ou para uma barquinha de cerâmica a qual foi inserida em um reator tubular horizontal. A mistura foi aquecida sob corrente de argônio (Ar - 99,99 %, Air Products) até 600 ou 650 °C a uma taxa de 16 °C min⁻¹ variando o tempo de permanência de 5 a 15 h. Após ser resfriada até

temperatura ambiente, a mistura foi aquecida a 500 °C com taxa de 16 °C min⁻¹ empregando vazão de ar de 25 mL min⁻¹, permanecendo por 0,5 h. Em seguida, o sólido resultante foi submetido a um tratamento ácido. O sólido foi colocado em contato com uma solução 5 M de HCl (35,5 %, PA Vetec) durante 1 h ou à temperatura ambiente ou a 70 °C. Dado por encerrado o tratamento com o ácido, a suspensão foi filtrada utilizando funil de buchner e o sólido lavado com 1 L de água destilada (pH 5). Posteriormente, o sólido foi seco em estufa a 100 °C durante a noite. Na Tabela 3.1 são apresentados os ensaios realizados, utilizando carvão ativado, empregando a metodologia proposta por DASOG *et al.* (2013).

Tabela 3.1 - Experimentos realizados utilizando carvão ativado como fonte de carbono.

		N° de		Vazão a			d _p b	Tácido c
Exp.	Reator	etapas	Barquinha	(mL min ⁻¹)	T (°C)	t (h)	(μm)	(°C)
1	vertical	1	não	25	600	15	190	25
2	vertical	1	não	50	600	15	190	25
3	horizontal	1	não	25	600	15	190	25
4	horizontal (dobro de C)	1	sim	25	600	15	111	25
5	horizontal (cabosil)	1	sim	25	600	15	111	25
6	horizontal	1	sim	25	650	6	111	25
7	horizontal	1	sim	25	600	5	111	25
8	horizontal	1	sim	25	600	15	111	70
9	horizontal	2	sim	25	600	15	111	n.a
10	horizontal	2	sim	25	600	15	43	25
11	horizontal	1	sim	25	600	15	43	25
12	vertical	1	não	25	600	15	43	25
13	horizontal (pastilha)	1	sim	25	600	15	43	25
14	horizontal	1	sim	25	600	15	43	25

a: vazão de Ar e ar.

b: diâmetro de partícula do magnésio.

c: temperatura de tratamento ácido.

n.a: não avaliado.

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam os esquemas das unidades empregadas na síntese de SiC.

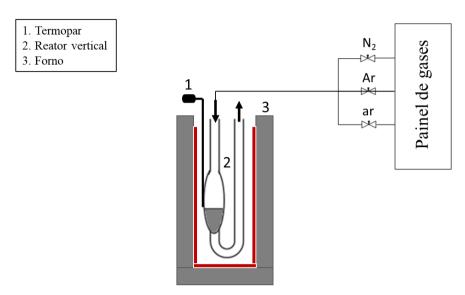


Figura 3.1 - Representação do reator vertical utilizado na síntese de SiC.

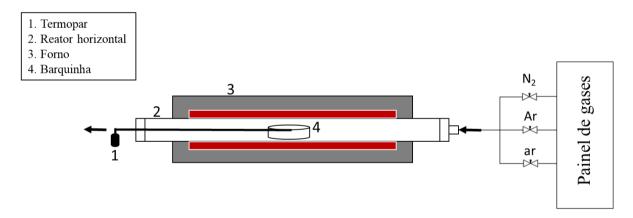


Figura 3.2 - Representação do reator horizontal utilizado na síntese de SiC.

Fonte de carbono: sacarose

A reação usando sacarose como fonte de carbono foi realizada em duas etapas. A primeira consistiu na mistura física de 3 g de SiO_2 (nanosferas, cabosil e lã de vidro), 2,13 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), 0,24 g de H_2SO_4 (51 %, Vetec) e 9 g de água destilada. A mistura foi colocada em estufa a 100 °C por 6 h e, em seguida, a 160 °C por 6 h. Terminada essa etapa, a mistura foi colocada em barquinha de cerâmica e, feita a carbonização em reator horizontal (Figura 3.2) a 700 °C empregando vazão de 25 mL min⁻¹ de nitrogênio (N_2 - 99,99 %, Air Products). Na segunda etapa misturou-se o pó de

magnésio (granulometria <_43 μm) na proporção mássica de 1:2 e a mistura sólida foi aquecida no retor horizontal a 650 °C por 6 h empregando vazão de argônio de 25 mL min⁻¹ (Ar). Finalmente, a amostra resultante foi submetida a um tratamento ácido empregando uma solução com 10 % (m/m) de ácido fluorídrico (HF – 40 %, Vetec) e 4 M de HNO₃ (65 %, Vetec) por 5 h. Na Tabela 3.2 são mostrados os ensaios realizados.

Tabela 3.2 - Experimentos realiz	

Exp.	Objetivo	SiO ₂
15	-	nanoesferas
16	réplica	nanoesferas
17	scale up	cabosil
18	mudança de morfologia	lã de vidro
19	scale up	nanoesferas
20	scale up	nanoesferas
21	scale up	cabosil
22	scale up ^a	cabosil

a: com rotação do reator.

Para promover um melhor contato entre os reagentes sólidos, foi montado um novo aparato com reator horizontal ilustrado na Figura 3.3. A mistura dos sólidos foi colocada entre duas camadas de lã de quartzo. O experimento 22 foi realizado neste reator com uma velocidade de rotação de 115 rpm e o diâmetro de partícula do magnésio empregado foi < 43 μm, tal como descrito.

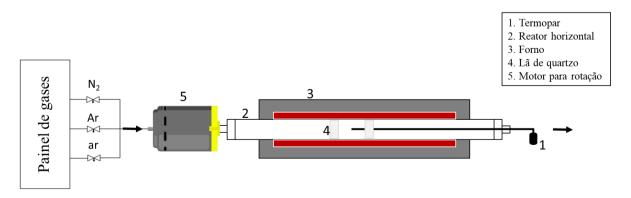


Figura 3.3 - Representação do aparato montado para realização do scale up.

3.1.3 Catalisador Co/SiC

Dois catalisadores de cobalto suportado em SiC foram sintetizados empregando-se a metodologia de impregnação ao ponto úmido. Em cada um deles empregou-se, como suporte, ou SiC comercial (99 % - Sigma Aldrich, granulometria < 0,1 μm) ou SiC sintetizado *via* MRR e doravante denominado SiC*. A massa do nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂.6H₂O – 98 %, Sigma Aldrich) e dos suportes (SiC comercial e sintetizado) foram previamente calculadas de modo a que o teor de cobalto metálico no catalisador final fosse de 10 % (m/m). A metodologia empregada resume-se então, no gotejamento da solução (5 g de Co(NO₃)₂.6H₂O dissolvidos em água destilada) sobre o SiC até umidade incipiente. Após a adição de toda a solução de cobalto foi realizada secagem em estufa a 110 °C por 24 h e, em seguida, calcinação do sólido resultante em mufla a 400 °C por 3 h.

Para a preparação do catalisador utilizando SiC comercial foram empregadas 9 g, enquanto para SiC*, sintetizado *via* MRR, foi usada uma massa de 1 g.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios X

Para identificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores calcinados e suportes, usou-se a técnica de difração de raios X (DRX) em um equipamento Rigaku, modelo Miniflex, operado a 30 kV e 15 mA com radiação de CuK α (λ = 1,5418 Å). Os difratogramas foram obtidos na faixa de $10^{\circ} \le 2\theta \le 90^{\circ}$, com incrementos de 0,05° a cada 2 segundos e identificados com auxílio do programa Jade 5.0 com fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

O tamanho de cristalito (*TC*) do óxido Co₃O₄ foi determinado pela equação de Scherrer (CULLITY, 1956), conforme segue:

$$TC = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{37}$$

em que:

K: constante que depende da forma do cristal e do método de medida da largura do pico;

- λ: comprimento de onda da radiação usada;
- β : largura do pico devido ao tamanho do cristal e,
- θ : ângulo correspondente ao plano escolhido.

O tamanho do cristal de Co⁰ foi estimado a partir do tamanho do óxido Co₃O₄, conforme apresentado a seguir (LACROIX *et al.*, 2011; LILLEBØ *et al.*, 2013; KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007; DE LA OSA *et al.*, 2016).

$$d(Co^0) = 0.75 d(Co_3O_4) (38)$$

3.2.2 Fisissorção de N₂

Para avaliação das propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores calcinados foi utilizada a técnica de fisissorção de N₂ à temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) empregando um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 da Micromeritcs[®]. As amostras foram pré-tratadas a 200 °C a vácuo por 16 h a fim de remover água e gases fisissorvidos.

A área específica foi determinada pelo método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), para valores de pressão relativa (P_A/P_{A0}) entre 0,05 e 0,3 (faixa linear). O volume e o tamanho de poros foram obtidos pelo método BJH (Barrett, Joyner e Hallenda) por meio da isoterma de dessorção (SING *et al.*, 1985).

3.2.3 Termogravimetria e Calorimetria

A termogravimetria (TG) foi utilizada para quantificar a variação de massa de uma determinada amostra em função do aumento de temperatura e objetivou avaliar a estabilidade térmica das amostras sintetizadas. As análises termogravimétrica foram realizadas empregando-se em um aparelho termogravimétrico da Hitachi modelo STA 7300 para os suportes e para os catalisadores após calcinação e após reação. Cerca de 4 mg de amostra foram aquecidas até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ e vazão de nitrogênio de 80 mL min⁻¹ e oxigênio de 20 mL min⁻¹. A análise de DSC foi realizada concomitantemente.

3.2.4 Redução à temperatura programada (TPR)

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas em uma unidade multipropósito. O suporte (SiC comercial) e o catalisador (10 % Co/SiC) calcinado foram previamente tratados a 300 °C por 30 min usando uma vazão de hélio (Air Products – 99,999 %) de 50 mL min⁻¹ para remoção de umidade e possíveis gases fisissorvidos. Ao final do pré-tratamento, o sistema foi resfriado até à temperatura ambiente utilizando a mesma corrente de hélio. A etapa de redução foi realizada partindo-se da temperatura ambiente até 800 °C para o suporte e o catalisador, respectivamente. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ e a vazão de hidrogênio puro (Air Products – 99,99 %) foi de 100 mL min⁻¹. O monitoramento foi contínuo por espectrometria de massas, dos sinais referentes à H₂O (m/z = 18) e CH₄ (m/z = 16 e m/z = 15).

O consumo de hidrogênio foi determinado por calibração prévia da redução de um padrão de CuO acompanhando a formação de H₂O. Foram injetados pulsos de nitrogênio até a obtenção de cinco picos semelhantes para calibração do sinal do espectrômetro e quantificação de água formada.

Desta forma, com a determinação do fator de correção foi possível obter o grau de redução das amostras segundo:

$$Grau\ de\ redução = \frac{N^{\circ}\ mols\ de\ H_{2}O_{an\'alise}}{N^{\circ}\ mols\ de\ H_{2}O_{te\'orico}} \tag{39}$$

Para o cálculo do número de mols teórico foi admitido a estequiometria de redução do óxido de cobalto apresentada nas Equações 18 e 19.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento MEV/Inspect S/FEI com filamento de tugstênio, a 20 kV de tensão. As amostras de sílica (cabosil) e de SiC* (sintetizado *via* MRR) foram fixadas em fita condutora dupla face e antes da análise foram metalizadas com platina, a fim de tornálas condutoras.

3.3 Avaliação Catalítica

Os testes catalíticos foram realizados na unidade apresentada na Figura 3.4.

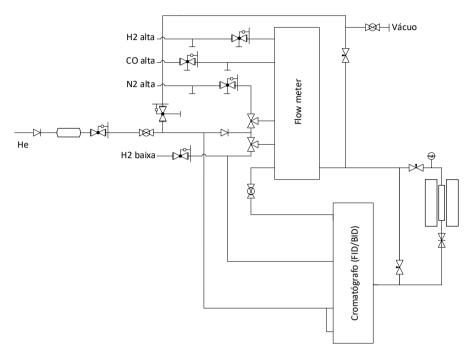


Figura 3.4 – Representação esquemática da unidade de testes catalíticos.

A unidade consiste basicamente de um reator tubular de leito fixo, alojado em um forno de cerâmica, de medidores/controladores de vazão de gases e de um cromatógrafo. A temperatura do forno foi controlada por um programador digital ligado a um termopar do tipo K. Os gases CO, H₂ e He foram alimentados ao reator a partir de medidores/controladores de vazão mássica (Bronkhorst). A unidade possui um cromatógrafo a gás (Shimadzu 2010) acoplado em linha com o reator e um computador para aquisição e análise de dados. O cromatógrafo possui dois detectores que operam em paralelo, um FID (Detector de Ionização de Chama) e um BID (Detector de Ionização por Descarga de Barreira).

As condições empregadas nas análises cromatográficas foram distintas para cada detector. Para o FID, a coluna cromatográfica empregada foi CP-Sil 5 CB. A temperatura do injetor era de 285 °C e a programação de temperatura adotada -25 a 300 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, usando He como gás de arraste (1,8 mL min⁻¹). A injeção e análise no detector FID foram efetuadas até que não fosse verificada a saída de produtos. Já o BID emprega chama de plasma de He para ionização dos compostos, no qual a coluna empregada foi uma peneira molecular 5A. A temperatura do injetor era de 250 °C e a

programação de temperatura consisitu de uma isoterma a 40 °C por 5 min e em seguida até 300 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹.

O reator foi preparado inserindo o catalisador de 10 % Co/SiC ou zeólita Y a serem avaliados. Também foram avaliadas configurações de leito duplo constituídas por 10 % Co/SiC e zeólita Y mesoporosa (CORTEZ, 2016) e mistura física dos dois catalisadores. Para obtenção da zeólita Y mesoporosa teve-se como partida NaY, onde foi realizado uma sequência de tratamentos ácido-alcalino em presença de direcionador orgânico, conforme CORTEZ (2016).

Na Figura 3.5 está a representação das diversas configurações avaliadas.

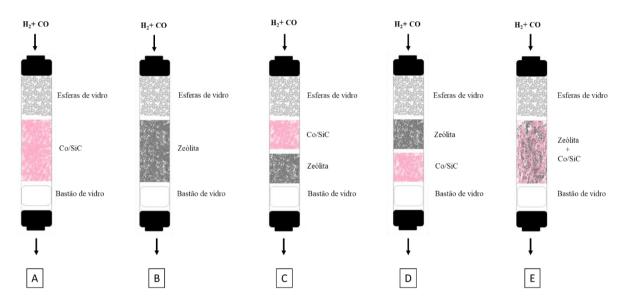


Figura 3.5 - Representação das configurações utilizadas na SFT: (A) Somente o catalisadore Co/SiC, (B) somente a zeólita Y mesoporosa, (C) Leito duplo Co/SiC seguido por zeólita mesoporosa, (D) Leito duplo zeólita Y seuguido por Co/SiC e (E) Mistura física dos catalisadores.

Para preparar os leitos catalíticos, nas configurações C, D e E, adicionou-se de lã de quartzo ao fundo do reator a fim de evitar a passagem de finos que viessem a causar entupimento da tubulação a jusante do reator. Em seguida, adicionou-se bastões de vidro, inserindo mais uma camada de lã de quartzo na parte superior do leito de bastões de vidro. Depois, foi adicionado o primeiro catalisador, inserindo mais uma camada de lã de quartzo e então o segundo catalisador ou ainda a mistura física dos catalisadores. Por fim foi adicionada uma camada de lã de quartzo e, esferas de vidro para completar leito. Nas disposições A e B foram feitas avaliações dos catalisadores individuais. Em seu preparo também foram adicionadas lã de quartzo, bastão de vidro, lã de quartzo, catalisador (zeólita Y mesoporosa ou 10 % Co/SiC), lã de quartzo e esferas de vidro, respectivamente.

Antes do teste de avaliação catalítica as amostras (0,150 ou 0,300 g) foram reduzidas, sob atmosfera de H₂ puro (25 ou 50 mL min⁻¹), a 365 °C por 10 h. A redução foi realizada sob taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 365 °C permanecendo por 10 h. Após a redução, o sistema foi resfriado até a temperatura de reação (210 °C), sob atmosfera de H₂ e, ao atingir a temperatura de 210 °C o reator foi purgado sob atmosfera de He (24 ou 50 mL min⁻¹) por 30 min. A reação de FT foi realizada a 2,0 MPa de pressão, razão H₂/CO = 2 e vazão de mistura CO/H₂/N₂ de 15 ou 30 mL min⁻¹ dependendo da massa de catalisador presente no reator. O nitrogênio foi utilizado como padrão interno. Em todas as avaliações foram feitas duas injeções no FID, uma em 5 min e outra em 24 h de reação para avaliar a distribuição de produtos em função do tempo de reação. As condições da avaliação são apresentadas de forma esquemática na Figura 3.6. A estabilidade do catalisador foi avaliada por injeções periódicas (de 2 em 2 horas) do efluente do reator no detector BID de modo a se quantificar a conversão de CO.

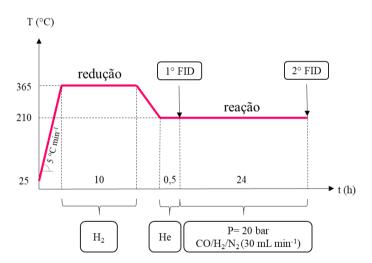


Figura 3.6 - Esquema das condições usadas em todas as configurações.

A configuração A também foi avaliada sob as mesmas condições operacionais de redução e reação porém, após as 24 h de reação a amostra foi submetida a atmosfera inerte (He, 50 mL min⁻¹) por 24 h. Em seguida deu-se continuidade ao teste por mais 24 h de reação, conforme representado na Figura 3.7. O objetivo desse experimento foi avaliar a estabilidade se o tratamento sob inerte promovia a retirada dos hidrocarbonetos pesados que se formam e passam a entupir os poros do catalisador.

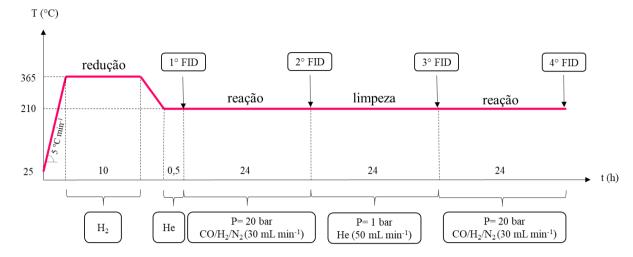


Figura 3.7 - Esquema das condições utilizadas na avaliação da configuração A.

O catalisador 10 % Co/SiC* (sintetizado *via* MRR) também foi avaliado sob as mesmas condições da Figura 3.6 empregando-se a configuração A, porém o tempo de reação foi de 46 h.

A distribuição de produtos (S_i) foi determinada à medida que segue.

$$m (\%) = 100 \times \left(\frac{A_i}{\sum A_i}\right) \tag{40}$$

$$S_i(\%) = 100 \times \left[\frac{\left(\frac{m i}{M M_i}\right)}{\sum \left(\frac{m i}{M M_i}\right)} \right]$$
(41)

tal que:

i: número de carbono;

 A_i : área corrigida com *i* número de carbono;

m: porcentagem mássica e,

 MM_i : massa molar do alcano com i número de carbono.

A fim de determinar a relação entre as áreas iniciais para o cálculo da conversão de CO, a carga foi injetada no cromatógrafo e analisada no BID. O reator foi colocado em *by-pass* e o gás alterado para a mistura contendo 63 % (v/v) $H_2 / 27$ % (v/v) CO / 10 % (v/v) N_2 . Desta forma, obteve-se a conversão de CO (X_{CO}) conforme segue.

$$X_{CO}(\%) = 100 \text{ x} \left(\frac{1 - \frac{A_{CO}}{A_{N2}}}{razão \frac{CO}{N2}} \right)$$
 (42)

sendo:

 A_{CO} : área corrigida de monóxido de carbono e,

 A_{N2} : área corrigida de nitrogênio.

A velocidade espacial horária gasosa (GHSV) foi mantida em todas as avaliações em $6000~\rm cm^3~g^{-1}~h^{-1}$, e definida como:

$$GHSV = \frac{v_0}{w_{cat}} \tag{43}$$

em que:

 v_0 : vazão volumétrica de gás na alimentação e,

 w_{cat} : massa de catalisador.

3.4 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory

A determinação da probabilidade de crescimento da cadeia da distribuição ASF foi conforme as Equações 9 e 10. O parâmetro mencionado (α) foi determinado com auxílio do programa Mathematica 11.1 Student Edition para todas as avaliações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos Materiais

Os difratogramas dos quatro lotes sintetizados de nanoesferas de sílica são apresentados na Figura 4.1.

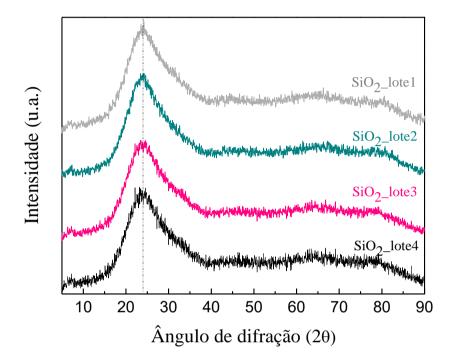


Figura 4.1 - Difratogramas das nanosferas de sílica sintetizadas.

Observa-se a partir dos difratogramas que as amostras não possuem uma cristalinidade elevada. O pico localizado em $2\theta = 23^{\circ}$ é atribuído ao plano cristalográfico 111 da sílica de acordo com a ficha do banco de dados ICDD 27-0605.

A SiO₂ sintetizada apresentou uma área específica de 10 m² g⁻¹. As isotermas de adsorção e dessorção (APÊNDICE A) são típicas de sólidos não porosos, o que confirma sua baixa área específica. Assim, os resultados indicam que a síntese foi realizada com sucesso e estão de acordo com LIU *et al.* (2015).

Síntese de SiC empregando carvão ativado como fonte de carbono

A primeira tentativa de síntese do SiC empregou a metodologia proposta por DASOG *et al.* (2013) já que no seu trabalho os autores reportam a síntese do composto. Entretanto, conforme se pode observar na Tabela 4.1, a reprodução do método de síntese

não levou à produção de apenas SiC já que por DRX fases de Mg₂SiO₄ e Si foram identificadas. Assim, pelo fato da metodologia descrita por DASOG *et al.* (2013) e DASOG (2014) não ser detalhada o suficiente, procurou-se estudar os parâmetros que poderiam ter conduzido a esse resultado indesejado sendo, cada um dos parâmetros avaliados listado na Tabela 3.1. Desta forma, treze experimentos adicionais foram efetuados, sem sucesso na síntese de apenas SiC.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as fases cristalinas encontradas, segundo análises de DRX, antes e após o tratamento ácido dos experimentos utilizando carvão ativado.

Tabela 4.1 - Fases cristalinas presentes nos produtos resultantes da síntese MRR utilizando carvão ativado como fonte de carbono.

Fases cristalinas presentes			
Exp.	Antes do tratamento ácido	Após tratamento ácido	
1	n.a	SiC, Mg ₂ SiO ₄ e Si	
2	SiC, Si, MgO e Mg ₂ Si	SiC, Mg ₂ SiO ₄ e Si	
3	n.a	Mg ₂ SiO ₄ , SiC e Si	
4	SiC, Si, Mg ₂ SiO ₄ e MgO	C, Si, Mg ₂ SiO ₄ e SiC	
5	SiC, Si, Mg ₂ SiO ₄ e MgO	Si, Mg ₂ SiO ₄ e SiC	
6	n.a	Si, Mg ₂ SiO ₄ e SiC	
7	SiC, Si, Mg ₂ SiO ₄ e MgO	Si, Mg ₂ SiO ₄ e SiC	
8	MgO, Si e Mg ₂ SiO ₄ , SiC	Si e Mg ₂ SiO ₄ , SiC	
9	MgO	n.a	
10	n.a	${ m SiO}_2$	
11	n.a	SiO_2	
12	n.a	Si	
13	n.a	Mg ₂ SiO ₄ , Si e MgO	
14	n.a	Si e SiC	

n.a - não avaliado.

As fases cristalinas listadas na Tabela 4.1 foram determinadas por comparação com as fichas do banco de dados ICDD cujos números e picos principais são apresentados na Tabela 4.2.

		1 1
Fase cristalina	ICDD	2θ (°)
Mg ₂ SiO ₄	34-0189	32,3, 35,74 e 36,54
C	06-0675	43,9, 75,3 e 91,49
SiC	29-1129	35,5, 59,97 e 71,7
${ m SiO_2}$	27-0605	23
MgO	45-0946	42,9, 62,3 e 78,6
Si	27-1402	28,44, 47,3 e 56,1
MgC_2	03-0748	32, 35,7 e 48,9

Tabela 4.2 - Fases cristalinas conforme ICDD e suas principais intensidades.

Os difratogramas apresentados na Figura 4.2 referem-se ao produto do experimento 2 antes e após o tratamento ácido.

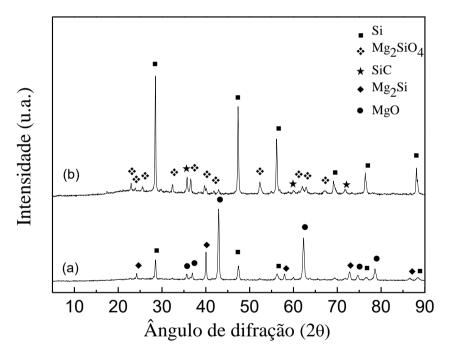


Figura 4.2 – Difratogramas do produto do experimento 2: antes (a) e após (b) tratamento ácido.

A análise dos difratogramas da Figura 4.2 revela a presença de uma fase de Mg₂SiO₄ após o tratamento ácido e que não foi reportada por DASOG *et al.* (2013). Notase, também, que a fase cristalina Mg₂Si foi eliminada após o tratamento ácido à temperatura ambiente, conforme mencionado por CHEN *et al.* (2012) e SAEEDIFAR *et al.* (2013). Contrariamente, ABDISY *et al.* (2014) realizaram tratamento ácido a 70 °C e não verificaram a eliminação da fase Mg₂Si. A formação da fase Mg₂Si é atribuída por

SAEEDIFAR *et al.* (2013) à uma estequiometria inadequada dos reagentes sólidos. No entanto, após o tratamento ácido a cristalinidade do Si aumentou e não foi possível sua remoção completa.

Comparando-se os difratogramas dos produtos obtidos nos experimentos 2 e 3 constatou-se que não houve diferença significativa entre as fases cristalinas encontradas nos sólidos resultantes empregando-se os reatores vertical ou horizontal. Desta forma, devido à sua disponibilidade, optou-se por empregar o reator horizontal nos experimentos subsequentes.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas dos produtos obtidos nos experimentos 5, 6 e 7 após o tratamento ácido.

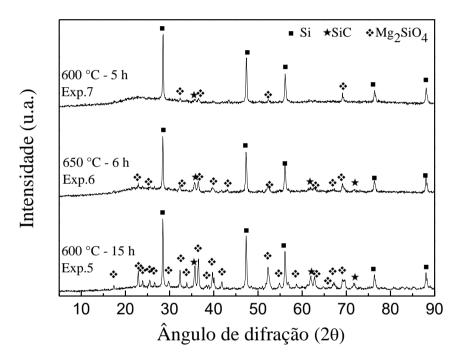


Figura 4.3 – Difratogramas dos produtos obtidos na síntese de SiC para os experimentos 5, 6 e 7 após o tratamento ácido.

Inicialmente foi realizada a síntese de SiC (Exp. 5) empregando 600 °C por 15 h, condição reportada por DASOG *et al.* (2013). Esse resultado difere significativamente do apresentado pelos autores que só observaram a presença de SiC (difrações principais localizadas em 36, 60 e 72°). Por esta razão foram avaliados os efeitos do tempo de reação e da temperatura, baseados nas condições reportadas por ZHAO *et al.* (2011). A diminuição do tempo de reação conduziu a uma redução não só da intensidade dos picos característicos de SiC, mas também dos picos de Mg₂SiO₄. A elevação da temperatura (Exp. 6) para 650 °C favoreceu a formação de SiC, Si e da fase indesejada de Mg₂SiO₄ em relação à síntese realizada a 600 °C por 5 h (Exp. 7).

Como não foi possível a eliminação da fase de Mg₂SiO₄ utilizando tratamento ácido à temperatura ambiente, foram adotadas as condições de SAEEDIFAR *et al.* (2013). Desta forma, são apresentados na Figura 4.4 os difratogramas dos produtos referentes aos experimentos 3 e 8 variando-se a temperatura empregada no tratamento ácido onde é possível constatar que o aumento da temperatura do tratamento ácido favoreceu a remoção de praticamente toda a fase indesejada Mg₂SiO₄ e MgO. No entanto, o aumento da temperatura do tratamento ácido favoreceu a eliminação do SiC formado durante a síntese e o aparecimento de uma fase de SiO₂.

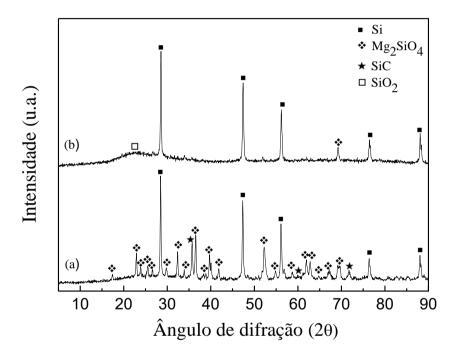


Figura 4.4 – Difratogramas do produto obtido a 600 °C e 15 h: após tratamento ácido a 25 °C (a) e 70 °C (b).

A formação de fases indesejadas, provavelmente deve-se à fraca interação sólidosólido. Vale ressaltar que houve uma tentativa, sem sucesso, de promover um maior contato entre as partículas dos reagentes no experimento 13, no qual foram prensados. Assim, para contornar esse problema fez-se uma modificação da MRR, substituindo o carvão ativado por uma solução de sacarose como fonte de carbono.

Síntese de SiC empregando sacarose como fonte de carbono

Como não foi possível reproduzir a metodologia proposta por DASOG *et al.* (2013) mudou-se a fonte de carbono de carvão ativo para sacarose e adotou-se a metodologia de mistura reportada na seção experimental. Quando há a adição de água, H₂SO₄ e aquecimento forma-se um compósito onde as partículas de SiO₂ provavelmente estão encapsuladas ou totalmente recobertas pelo polímero que se forma. Em seguida, quando promove-se a carbonização, há a formação de um compósito SiO₂/C onde a interação é maior. Desta forma, são exibidas na Tabela 4.3 as fases cristalinas encontradas após tratamento ácido.

Tabela 4.3 - Fases cristalinas encontradas nos produtos após o tratamento ácido empregando sacarose.

Exp.	Fases encontradas		
15	SiC		
16	n.a		
17	SiO ₂ e SiC		
18	n.a		
19	Si e SiC		
20	Si, SiC e MgO		
21	Si, SiC e MgO		
22	SiC		

n.a: não avaliado.

Conforme ilustrado na Tabela 4.3, o sólido resultante do experimento 15 apresentou, após o tratamento ácido, apenas a fase cristalina desejada de SiC. A Figura 4.5 apresenta os difratogramas antes e após tratamento ácido referente ao experimento 15.

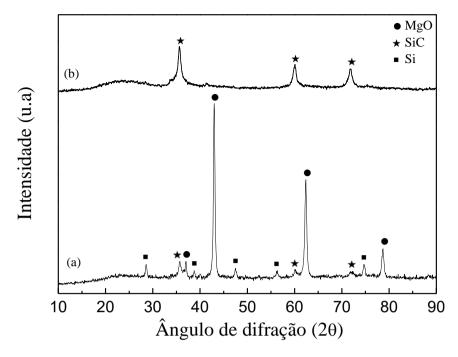


Figura 4.5 – Difratogramas do produto do experimento 15: antes (a) e após (b) tratamento ácido.

É possível observar que as intensidades dos picos característicos de Si são menos intensas do que as obtidas quando a fonte de carbono foi o carvão ativo. Segundo AHN *et al.* (2016), essa redução dos picos é atribuída à maior área de contato entre os sólidos reagentes. Desta forma, foram observados três picos de difração correspondentes aos planos 111, 220 e 311 do β-SiC cúbico, em conformidade com ZHAO *et al.* (2011) e YU *et al.* (2013). Por essa razão, as condições empregadas no experimento 15 mostram-se adequadas para a síntese de SiC e, portanto, foram adotadas para o aumento de escala e para um possível estudo empregando sílicas de morfologias diversas.

Nos Exp. 17, 19, 20 e 21, realizados visando o aumento da escala, não foi observada a formação de SiC como constatado no experimento 15. A não formação do SiC nesses experimentos também pode estar relacionada às variações de temperatura ao longo do leito.

Face ao exposto, foi desenvolvido um aparato que promovesse um maior contato entre os reagentes, isto é, uma maior mistura, por meio da rotação do reator, conforme Figura 3.3. Neste aparato foi realizado o experimento 22 e foi possível sintetizar dois gramas de SiC, com rendimento de 73 %. O êxito da síntese foi comprovado pela análise

de DRX. A Figura 4.6 apresenta o difratograma do produto do experimento 22 após o tratamento ácido.

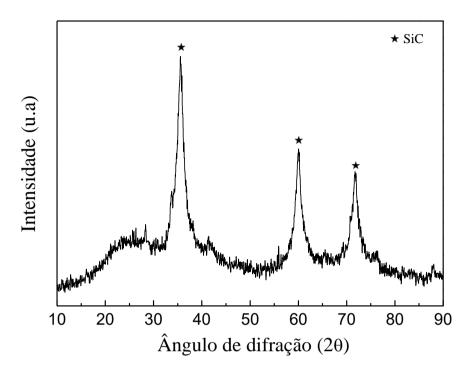


Figura 4.6 – Difratograma do produto do experimento 22 após o tratamento ácido feito com a rotação do reator.

A Figura 4.7 mostra, ao contrário do reportado por DASOG *et al.* (2013) que a morfologia das partículas de sílica não é preservada após a reação, já que de esferas (SiO₂) chega-se a aglomerados de partículas que não apresentam uma geometria definida.

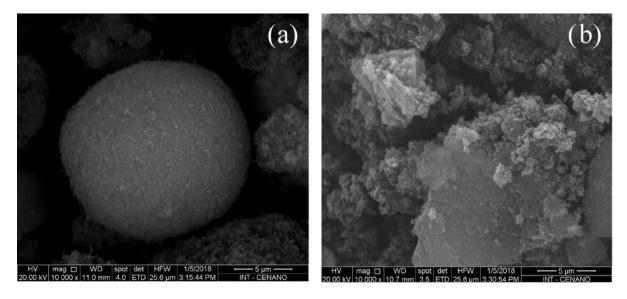


Figura 4.7 - Micrografias de microscopia de varredura da sílica cabosil (a) e SiC* (b).

4.2 Caracterização

As propriedades texturais dos suportes (SiC comercial e SiC* sintetizado) e dos catalisadores (10 % Co/SiC e 10 % Co/SiC*) calcinados são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Áreas específicas, volumes e tamanhos de poros dos suportes e dos catalisadores.

Amagatus	Área específica Volume de por		s Tamanho de poros	
Amostra	$(m^2 g^{-1})$	$(cm^3 g^{-1})$	(Å)	
SiC comercial	41	0,31	207	
10 % Co/SiC	40	0,25	206	
SiC*	337	0,79	142	
10 % Co/SiC*	191	0,88	163	

^{*}sintetizado via MRR

Pode ser verificado na Tabela 4.4 que as propriedades texturais do suporte comercial e do catalisador 10 % Co/SiC são similares. Com isto, pode-se supor que não houve entupimento e/ou bloqueios relevantes dos poros após a impregnação do cobalto. No entanto, para o suporte sintetizado *via* MRR e o catalisador 10 % Co/SiC* a diminuição da área específica foi significativa. As isotermas de adsorção e dessorção dos suportes e dos catalisadores (APÊNDICE A) apresentam perfis do tipo II, conforme DÍAZ *et al.* (2014) e LEE *et al.* (2015).

A área específica do SiC sintetizado *via* MRR foi de 337 m² g⁻¹, valor semelhante ao reportado por ZHAO *et al.* (2011).

A Figura 4.8. ilustra os difratogramas do suporte comercial e do catalisador 10 % Co/SiC e do suporte sintetizado e do catalisador 10 % Co/SiC*.

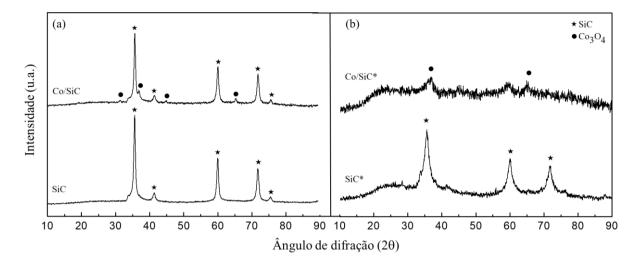


Figura 4.8 - Difratogramas do suporte comercial e 10 % Co/SiC (a) e do suporte sintetizado e 10 % Co/SiC* (b).

Nos difratogramas dos catalisadores observa-se os picos de difração em $2\theta = 31,2^{\circ}$, $36,8^{\circ}$, $44,8^{\circ}$ e $65,2^{\circ}$ atribuídos ao Co_3O_4 além dos picos característicos do SiC. Pela Equação de Scherrer (Equação 37) foram determinados os diâmetros médios dos cristalitos de Co_3O_4 de 7,1 e 9,8 nm para o 10 % Co/SiC e 10 % Co/SiC^* , respectivamente, utilizando o ângulo de difração mais intenso $36,8^{\circ}$. Esses diâmetros encontram-se dentro da faixa de tamanhos sensíveis à estrutura para FT, como proposto por IGLESIA (1997). Desta maneira, foi possível estimar os tamanhos dos cristalitos de Co, pela Equação 38, em 5,3 e 7,3 nm, respectivamente.

Na análise da Figura 4.8 (b) chama à atenção o fato da acentuada redução da intensidade dos picos de difração do SiC* após a impregnação do cobalto. Como o SiC* não foi submetido a nenhum outro tratamento que não a impregnação da solução de nitrato de cobalto, então a diminuição da cristalinidade só pode estar relacionada a esta etapa. Não foi possível levantar nenhuma hipótese lógica que explique a diminuição da intensidade das linhas de difração relacionadas ao SiC*.

A formação de sítios ativos para catalisadores de FT requer a redução das partículas de Co₃O₄ em cobalto metálico. Assim, foi realizada a análise de redução à temperatura programada para se avaliar a redutibilidade dos catalisadores sintetizados e poder determinar a temperatura de redução a ser empregada. Os perfis de redução do SiC comercial e 10 % Co/SiC e, do SiC sintetizado e 10 % Co/SiC* são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.

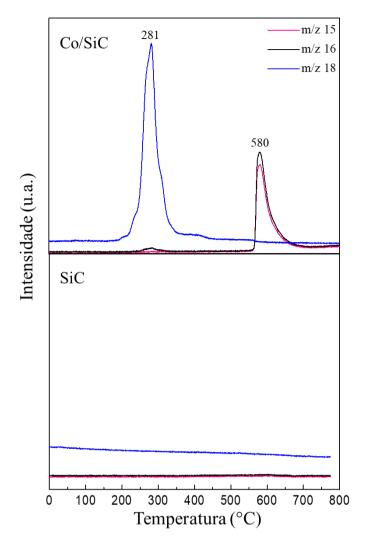


Figura 4.9 - Perfis de formação de H_2O (m/z = 18) e CH_4 (m/z = 16 e m/z = 15) observados durante a redução do suporte comercial e 10 % Co/SiC.

Não foi observada a formação de H₂O e CH₄ em toda a faixa de temperaturas empregada no suporte comercial, conforme visto na Figura 4.9. Porém, verifica-se para o 10 % Co/SiC a presença de apenas um pico em 281 °C de formação de H₂O, que foi associado à redução de Co₃O₄ a Co. Esta temperatura é inferior a observada por LACROIX *et al.* (2011). Essa menor temperatura foi atribuída ao uso de hidrogênio puro na análise de TPR, enquanto os referidos autores empregaram uma corrente com 10 % de H₂ em argônio.

O grau de redução (Equação 39) calculado para o catalisador 10 % Co/SiC foi de 70 % adotando-se a estequiometria das Equações 18 e 19. DE LA OSA *et al.* (2016) obtiveram um resultado similar para o grau de redução de um catalisador 10 % Co/SiC preparado a partir de nitrato de cobalto, cerca de 74%. No entanto, o tamanho de cristalito foi cerca de 4,6 vezes maior do que o obtido neste trabalho. O maior tamanho de cristalito

pode estar relacionado a maior temperatura de calcinação empregada (550 °C), o que corrobora com os resultados de SOLOMONIK *et al.* (2015). O pico a 580 °C referente à formação de metano (Figura 4.9) está relacionado à ativação e derramamento de hidrogênio (*hydrogen spillover*) que ocorre nas partículas de cobalto metálico. Como o hidrogênio ativado apresenta uma reatividade superior à do hidrogênio molecular, é possível que reaja com o carbono do SiC comercial levando à formação do metano observado.

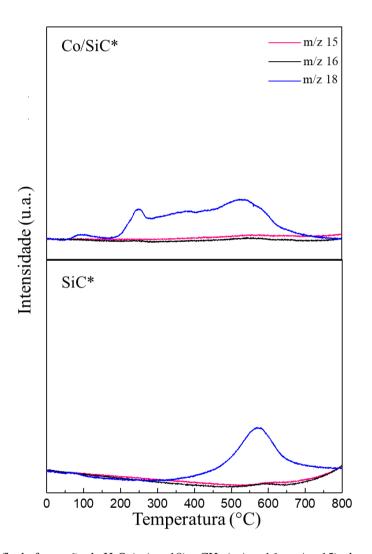


Figura 4.10 - Perfis de formação de H_2O (m/z = 18) e CH_4 (m/z = 16 e m/z =15) observados durante a redução do suporte sintetizado e 10 % Co/SiC.

Diferentemente do que foi observado para o SiC comercial, verifica-se para o SiC* (Figura 4.10) a formação de água a partir de 350 °C com um máximo em torno de 550 °C. A formação deste pico de água só pode ser explicada se for considerado que o SiC*

apresenta algum contaminante não identificado por DRX e que sofre redução nesta temperatura. A natureza desse provável contaminante não foi determinada, por exemplo por FRX, devido à pouca massa sintetizada.

O catalisador 10 % Co/SiC* não apresentou picos bem definidos de formação de água durante o TPR. O grau de redução determinado foi de 11,5 %, empregou-se a diferença entre as áreas do perfis de formação de água do catalisador e do SiC*. Este valor é cerca de 6 vezes menor do que o observado com o catalisador Co/SiC, sugerindo que o cobalto apresenta uma forte interação com o suporte sintetizado (SiC*).

A Figura 4.11 apresenta os perfis das análises termogravimétricas do SiC comercial e do catalisador (10 % Co/SiC) antes da reação.

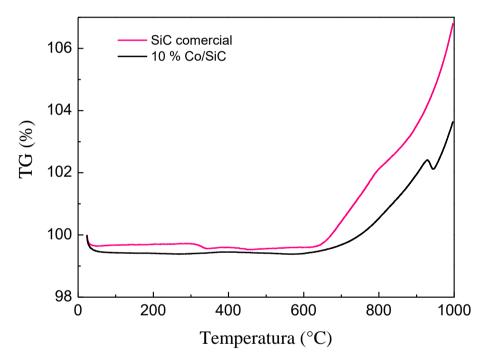


Figura 4.11 - Perfis de TG para SiC e 10 % Co/SiC antes da reação.

A análise dos perfis de TG revela que a baixas temperaturas há uma pequena perda de massa que pode ser atribuída à água adsorvida nas amostras. Acima de 600 °C, verificou-se um aumento de massa atribuído à oxidação do SiC a silicatos superficiais (SOLOMONIK *et al.*, 2015, DE LA OSA *et al.*, 2017). Esta oxidação é caracterizada pelo aumento de massa e, confirma-se o fenômeno (acima de 600 °C) por uma reação exotérmica (APÊNDICE B). Entretanto, os perfis obtidos indicam que tanto o suporte como o catalisador são estáveis na faixa de temperaturas empregada na SFT (redução a 365 °C e reação a 210 °C).

4.3 Avaliação Catalítica

Na Figura 4.12 são apresentados os perfis de conversão de CO, bem como as distribuições de produtos ao longo do tempo de reação para cada configuração de leito avaliada. As distribuições de produtos são apresentadas por faixas, leves compõem-se de C₂-C₄, gasolina em C₅-C₁₂, diesel em C₁₃-C₁₈ e, ceras em C₁₉₊. As condições operacionais foram idênticas (2,0 MPa; 210 °C; H₂/CO =2; GHSV= 6000 cm³ g⁻¹ h⁻¹) para todas as configurações apresentadas visando obter conversões de CO em torno de 10 % para se considerar o reator diferencial e comparar as distribuições de produtos a isoconversão.

As configurações A, C e E (Co/SiC, Co/SiC + zeólita Y e mistura física) apresentaram perfis de conversão de CO estáveis ao longo do tempo de reação. Essa maior estabilidade pode estar relacionada à ordem dos catalisadores no reator. Como a STF é extremamente exotérmica quando a reação de hidrogenação do CO ocorre primeiramente no catalisador Co/SiC há um maior controle da temperatura do leito, devido à elevada condutividade térmica do SiC, que contribuiu para a redução de formação de pontos quentes (PHILIPPE et al., 2009; DE TYMOWSKI et al., 2012). Contrariamente, para as configurações B e D (zeólita Y e zeólita Y + Co/SiC) observa-se uma diminuição da conversão de CO ao longo do tempo de reação. Essa desativação pode estar relacionada à formação de coque (MARTÍNEZ et al., 2008) ou atribuída à formação de H2O (VARMA et al., 1987). Cabe ressaltar que a zeólita Y possui 0,2 % m/m de ferro em sua composição, o que pode contribuir para o favorecimento da reação de deslocamento gáságua (DÍAZ et al., 2014; KHODAKOV, CHU e FONGARLAND, 2007). Desse modo, foram realizadas análises termogravimétricas dos catalisadores pós-reação para todas as configurações avaliadas na SFT, apresentadas na Figura 4.13. No entanto, para as configurações C e D as análises foram realizadas apenas com as amostras da zeólita Y mesoporosa, após a reação de FT. As análises de TG após a reação confirmam a perda de massa por oxidação do coque formado, conforme observado na Figura 4.13.

Todas as amostras apresentaram uma perda de massa significativa, principalmente até 600 °C (Figura 4.13). Segundo MARTÍNEZ *et al.* (2008), a perda de massa está associada à queima do coque depositado durante a reação de FT. Foi observado um percentual de massa residual eliminado de 44 % (configuração A), 22 % (configuração B), 24 % (configuração C), 23 % (configuração D) e 18 % (configuração E, mistura física), equivalente ao coque depositado nos poros catalisador (FT e/ou zeólita Y). Como

esperado, a deposição de coque foi mais pronunciada para o catalisador Co/SiC (configuração A), já nas demais configurações a zéolita Y está presente e, é responsável pelas reações de craqueamento.

Na Figura 4.12 apenas as configurações A e C (Co/SiC, Co/SiC + zeólita Y, respectivamente) podem ser comparadas quanto à distribuição de produtos, pois apresentam conversões próximas a 10 %.

Em relação a seletividade a metano nos primeiros 5 min de reação, a maior produção foi obtida para configuração (E), mistura física dos catalisadores, atribuída à proximidade entre os sítios metálicos (Co/SiC) e ácidos (zeólita Y mesoporosa), como sugerido por POUR *et al.* (2009). Assim, admite-se que a hidrogenação de CO ocorre nos sítios de cobalto, e em seguida, os produtos formados podem ser adsorvidos nos sítios ácidos da zeólita Y e craqueados, o que justifica a maior concentração de metano. Portanto, pela proximidade dos sítios não há tempo hábil para que ocorra a formação sequencial do monômero CH₂ como mencionado por LIU *et al.* (2013).

Já a menor seletividade a metano foi obtida para a configuração D (zeólita Y + Co/SiC) nos primeiros 5 min para conversão de CO de 20 %. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato que os produtos formados no primeiro leito (zeólita Y) podem continuar o crescimento da cadeia no leito Co/SiC. A significativa desativação observada pode estar relacionada ao bloqueio dos sítios ativos devido à formação de produtos C₁₉₊.

Outro ponto que merece destaque é a diminuição na seletividade a produtos C₁₉₊ na comparação das duas configurações (A e C). Os sítios ácidos da zeólita Y são responsáveis pelo craqueamento dos produtos C₁₉₊ (DE LA OSA *et al.*, 2017). Além disso, a zeólita Y empregada é mesoporosa, o que favorece a difusão de grandes moléculas reagentes e a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (TAO *et al.*, 2006).

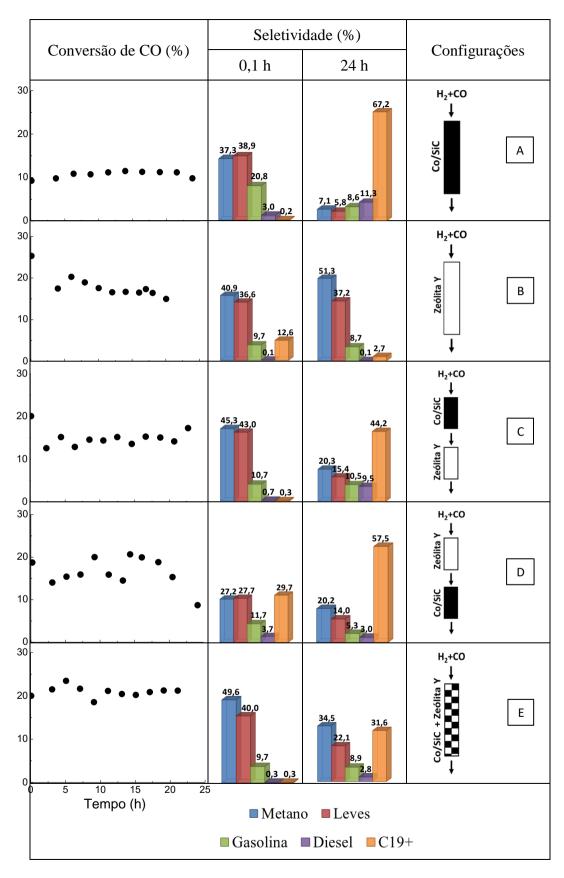


Figura 4.12 - Conversão de CO e distribuição de produtos para diferentes configurações de leito.

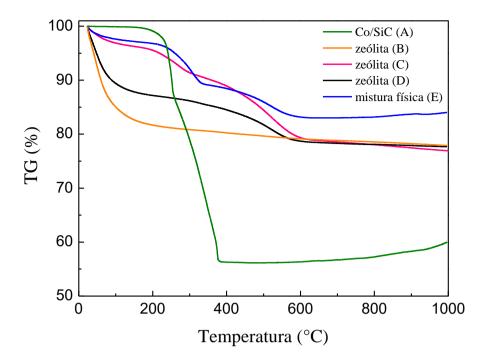


Figura 4.13 - Perfis de TG para os catalisadores após a reação.

A seletividade a diesel (C₁₃-C₁₈), apesar de baixa em comparação com os outros produtos, aumentou ao longo do tempo de reação para as configurações A e C que apresentaram isoconversão em torno de 10 %. Esse aumento de seletividade também foi observado por MARTÍNEZ *et al.* (2007). No entanto, para as configurações B e D (zeólita Y e zeólita Y + Co/SiC, respectivamente), que apresentaram maiores conversões em torno de 20 %, foi observada uma diminuição da seletividade a diesel em função do tempo de reação, a qual pode estar relacionada à formação de coque. Essa comparação entre as seletividades fica comprometida, pois as conversões de CO diferem para os tempos 0,1 h e 24 h.

Além disso, a comparação entre as configurações A e C (isoconversão ~10 %) em 24 h mostra um aumento de seletividade a gasolina e diesel com o emprego da zeólita Y (DE LA OSA *et al.*, 2017). Nota-se que a seletividade a gasolina e diesel da configuração A (Co/SiC) é de apenas 8,6 e 11,3 %, respectivamente. Na configuração C (Co/SiC + zeólita Y) houve um aumento de 22 % para gasolina e uma redução de 16 % para diesel. Ao aumento da seletividade a gasolina pode ser atribuído ao craqueamento dos produtos de maior comprimento de cadeia formados que ocorre nos sítios ácidos da zeólita Y.

Dentre as cinco configurações avaliadas, a configuração C (Co/SiC + zeólita Y) mostrou-se estável e apresentou uma seletividade C₅₊ acima de 60 % e, foi a mais promissora para obtenção de combustíveis líquidos (gasolina + diesel) após 24 h de

reação. Ainda, sua principal vantagem sobre as configurações é a menor seletividade a C₁₉₊. O uso de uma zeólita Y mesoporosa em série com o catalisador de FT contribuiu para o craqueamento dos produtos pesados C₁₉₊ formados sem favorecer a formação de metano. Resultado similar foi obtido por DE LA OSA *et al.* (2017) empregando Co/SiC + HBeta em série visando a produção de destilados médios.

Na Figura 4.14 é exibido o perfil de conversão de CO e a distribuição de produtos para a avaliação realizada com configuração A (Co/SiC), nas condições mencionadas na Figura 3.7.

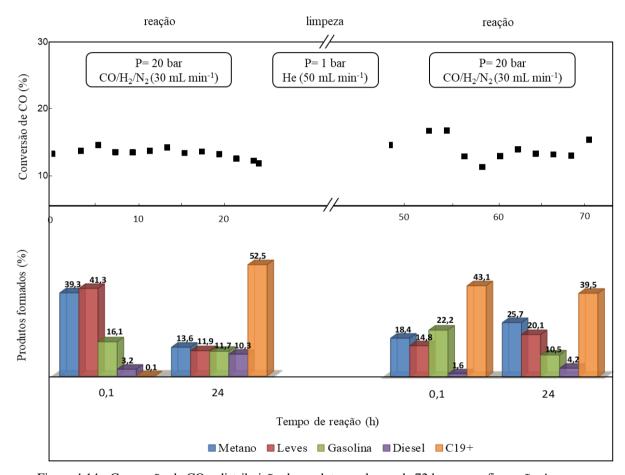


Figura 4.14 - Conversão de CO e distribuição de produtos ao longo de 72 h para configuração A (Co/SiC).

A conversão manteve-se bem estável nas primeiras 24 h de reação. No entanto, a distribuição de produtos apresentou uma significativa redução na seletividade a metano e um aumento expressivo da formação de produtos C₁₉₊. A análise realizada após a limpeza do catalisador com He apresentou uma distribuição de produtos muito diferente da observada após 24 h reação. A seletividade a gasolina aumentou 90 %, enquanto a

seletividade a diesel diminuiu 85%. Verificou-se também uma diminuição dos compostos C_{19+} e um aumento na formação de metano.

O resultado sugere que a remoção das espécies adsorvidas não foi completa nas condições adotadas. Cabe ressaltar que o tempo e a pressão empregada (0,1 MPa) podem não ter sido adequados. Um aumento da temperatura na etapa de limpeza poderia ter contribuído para uma dessorção mais eficiente das espécies adsorvidas. Após 72 h verificou-se uma redução na seletividade a gasolina e diesel, quando comparada a 24 h de reação, de 10,2 e 59,2 %, respectivamente.

A Figura 4.15 apresenta o perfil de conversão de CO e a distribuição de produtos para o catalisador 10 % Co/SiC*. As condições empregadas foram 2,0 MPa de pressão, razão H₂/CO = 2 e vazão de CO/H₂/N₂: 30 mL min⁻¹ (Figura 3.6).

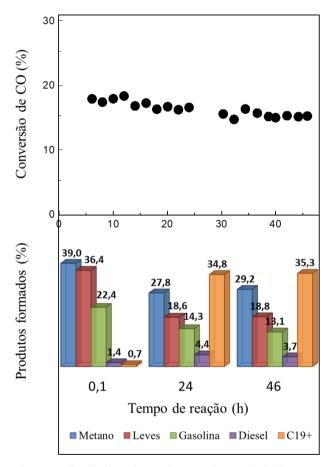


Figura 4.15 - Conversão de CO e distribuição de produtos ao longo de 46 h para o catalisador 10 % Co/SiC*.

A conversão de CO se manteve estável em torno de 16 % ao longo das 46 h de reação. A partir das análises de 0,1 e 24 h observa-se uma redução na formação dos produtos mais leves e aumento na formação de C₁₉₊. A pequena variação na distribuição

de produtos após 24 h de reação indica a elevada estabilidade do catalisador nas condições empregadas possivelmente pelo melhor controle de temperatura do leito catalítico (PHILIPPE *et al.*, 2009, LACROIX *et al.*, 2011 e DE TYMOWSKI *et al.* 2012).

O catalisador Co/SiC* apresentou uma conversão de CO ligeiramente superior à do catalisador Co/SiC em 0,1 e 24 h. Em relação à distribuição de produtos, o catalisador Co/SiC* apresentou uma maior formação de metano, de leves e gasolina e uma diminuição na formação de diesel e C₁₉₊. Vale destacar que embora os catalisadores apresentem o mesmo teor de Co, suas propriedades texturais e de redutibilidade do Co são bem distintas e, portanto, a comparação da atividade catalítica fica comprometida.

4.4 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory

A probabilidade de crescimento cadeia (α) foi determinada para as diferentes configurações de leito, nos tempos de 0,1 e 24 h de reação e apresentadas na Tabela 4.5. Cabe ressaltar que foram mantidas as mesmas condições operacionais (2,0 MPa; 210 °C; $H_2/CO = 2$; GHSV= 6000 cm³ g⁻¹ h⁻¹) para todas as configurações avaliadas.

H₂+CO H₂+CO H₂+CO H₂+CO Zeólita Y Configurações Α В С D Ε 1ª injeção FID 0,39 0,37 0,34 0,51 0,27 2ª injeção FID 0,94 0,91 0,93 0,90 0,27

Tabela 4.5 - Probabilidade de crescimento da cadeia obtida para as diferentes configurações de leito.

Os valores de α estimados corroboram com as distribuições de produtos exibidas na Figura 4.13. Há uma formação maior de metano em todas as primeiras injeções, como confirmado pelo baixo valor de α e, observa-se ainda um crescimento da cadeia após 24 h de reação fazendo com que o α aproxime-se de 1 em todas as configurações com Co/SiC. Assim, os valores encontrados para o parâmetro da distribuição ASF, na segunda

injeção, estão de acordo com BHATELIA et al. (2014), LACROIX et al. (2011) e TAVASOLI et al. (2006).

As configurações A e C (Co/SiC, Co/SiC + zeólita Y) podem ser comparadas, pois apresentam isoconversão. Pode-se observar que os valores de α são próximos entre si nas duas injeções.

A probabilidade de crescimento da cadeia para tempos de reação maiores foi avaliada para os catalisadores Co/SiC e Co/SiC* e apresentada na Tabela 4.6.

H₂+CO H₂+CO Co/SiC Configuração 1ª injeção 0,40 0,41 2ª injeção 0,92 0,55 3ª injeção 0,54 0,92 4ª injeção 0,57 n.a

Tabela 4.6 - Probabilidade de crescimento da cadeia para as reações de 46 e 72h.

n.a – não avaliado.

Os valores de α para a avaliação do catalisador 10 % Co/SiC, nas duas primeiras injeções, estão de acordo com a distribuição de produtos da Figura 4.14 (LACROIX *et al.*, 2011). No entanto, após a limpeza do catalisador Co/SiC (Figura 4.14) observa-se que a distribuição de produtos não foi mantida, embora o valor de α (3ª injeção) seja igual ao da injeção 2. Após 72 h constata-se a diminuição do α na 4ª injeção, o que está de acordo com o aumento da seletividade a metano.

Para o catalisador 10 % Co/SiC*, os valores de α encontrados na 2^a e 3^a injeção são similares, bem como a distribuição de produtos. Os valores de α indicam a menor formação de produtos $C_{19}+$.

5. CONCLUSÕES

Com base no estudo realizado, foi possível concluir que:

A síntese do SiC *via* MRR utilizando carvão ativado como fonte de carbono não foi realizada com sucesso, indicando que a metodologia reportada na literatura não é reprodutível. Todavia, SiC com área específica de 337 m² g⁻¹ foi obtido *via* MRR modificado empregando sacarose como fonte de carbono.

A morfologia das partículas de sílica não foi preservada, visto que de esferas (SiO₂) chega-se a aglomerados de partículas que não apresentam uma geometria definida.

O emprego do SiC sintetizado como suporte em catalisador de Fischer-Trospch se mostrou eficaz. Nas condições de reação empregadas (210 °C, 2,0 MPa, $H_2/CO = 2/1$) o catalisador 10 % Co/SiC* foi estável ($X_{CO} \sim 16$ %) e apresentou seletividade a compostos C_{5+} acima de 50 % por 24 h.

Já o catalisador 10 % Co suportado em SiC comercial apresentou uma conversão estável, ligeiramente menor ($X_{CO} \sim 12$ %), e apresentou seletividade a compostos C_{5+} acima de 74 % por 24 h. Porém, cabe destacar que essa maior seletividade a compostos C_{5+} pode estar relacionada à maior quantidade de sítios de cobalto metálico, já que este catalisador apresentou um grau de redução cerca de 6 vezes maior do que o suportado em SiC sintetizado. Para comprovar essa hipótese, será necessário realizar outras análises de caracterização como titulação com O_2 para se avaliar a extensão da redução do Co_3O_4 nas condições de redução empregadas antes da STF e quimissorção de H_2 .

Assim, os resultados sugerem que o catalisador suportado no SiC sintetizado *via* MRR modificado se apresenta como uma alternativa interessante aos catalisadores clássicos para a síntese de Fischer-Trospch.

Dentre as cinco configurações avaliadas, a configuração C (Co/SiC + zeólita Y em série) mostrou-se mais estável, com seletividade C₅₊ acima de 60 % e a mais promissora para obtenção de combustíveis líquidos (gasolina + diesel). O uso de uma zeólita Y mesoporosa em série com o catalisador de FT contribuiu para craqueamento dos produtos pesados C₁₉₊ formados sem favorecer a formação de metano.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões que se seguem visam complementar a investigação deste trabalho.

- Realizar uma etapa de oxidação antes do tratamento ácido, na síntese do SiC para remoção de carbono livre;
- Sintetizar carbeto de silício com diferentes morfologias, *via* MRR modificado utilizando sacarose como fonte de carbono visando avaliar os efeitos da morfologia sobre atividade/seletividade de catalisadores à base de Co na SFT;
- Caracterizar o SiC sintetizado por fluorescência de raios X, análise termogravimétrica;
- Caracterizar os catalisadores à base de cobalto sintetizados empregando fluorescência de raios X, análise de quimissorção de H₂, titulação de O₂, microscopia eletrônica de transmissão;
- Caracterizar os catalisadores após a reação por análise termogravimétrica,
 difração de raios X, adsorção de N₂;
- Caracterizar a zeólita Y mesoporosa por dessorção de amônia à temperatura programada e espectroscopia no infravermelho;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores por longos tempos de reação;
- Investigar os efeitos das variáveis de processo (composição da alimentação, temperatura, velocidade espacial, pressão) bem como o uso de diferentes configurações de leito duplo formados por Co/SiC (SiC sintetizado *via* MRR) e zeólita Y mesoporosa na distribuição de produtos obtidos na SFT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDISY, M.; AL, S.; SETIAWAN, L. P.; UTAMI, M.; TRISUNARYANTI, W. Study of acid leaching in the preparation of silicon from lapindo mud. **International Journal of Academic and Scientific Research**, v. 2, n. 4, p. 31–36, 2014.

AHN, J.; KIM, H. S.; PYO, J.; LEE, J. K.; YOO, W. C. Variation in crystalline phases: controlling the selectivity between silicon and silicon carbide via magnesiothermic reduction using silica/carbon composites. **Chemistry of Materials**, v. 28, p. 1526–1536, 2016.

ANDERSON, R. B.; FRIEDEL, R. A. Composition of synthetic liquid fuels: product distribution and analysis of C₅-C₈ paraffin isomers from cobalt catalyst. **Journal American Chemical Society**, v. 72, n. 1940, p. 1212–1215, 1950.

ARURI, D.; ADEPU, K.; ADEPU, K.; BAZAVADA, K. Wear and mechanical properties of 6061-T6 aluminum alloy surface hybrid composites [(SiC+Gr) and (SiC+Al₂O₃)] fabricated by friction stir processing. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 4, p. 362–369, 2013.

ATASOY, A.; SAKA, E. An investigation on the processing of SiC by magnesiothermic process. Chamber of Metallurgical & Materials Engineers, p. 106–109, 2016.

BECHSTEDT, F.; KACKELL, P.; ZYWIETZ, A.; KARCH, K.; ADOLPH, B.; TENELSEN, K.; FURTHMLLER, J. Polytypism and properties of silicon carbide. **Physica Status Solid (B)**, v. 202, n. 1, p. 35–62, 1997.

BEZEMER, G. L.; BITTER, J. H.; KUIPERS, H. P. C. E.; OOSTERBEEK, H.; HOLEWIJN, J. E.; XU, X.; KAPTEIJN, F.; VAN DIILEN, A. J.; DE JONG, K. P. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 3956–3964, 2006.

BHATELIA, T.; LI, C.; SUN, Y.; HAZEWINKEL, P.; BURKE, N.; SAGE, V. Chain length dependent olefin re-adsorption model for Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃ catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 277–289, 2014.

BORG, O.; ERI, S.; BLEKKAN, E. A.; STORSAETER, S.; WIGUM, H.; RYTTER, E.;

HOLMEN, A. Fischer-Tropsch synthesis over alpha-alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. **Journal of Catalysis**, v. 248, n. 1, p. 89–100, 2007.

BOTES, F. G.; BÖHRINGER, W. The addition of HZSM-5 to the Fischer-Tropsch process for improved gasoline production. **Applied Catalysis A: General**, v. 267, n. 1–2, p. 217–225, 2004.

CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO4 via reação em estado sólido. **Cerâmica**, v. 53, p. 83–88, 2007.

CALDWELL, L.; VAN VUUREN, D. S. On the formation and composition of the liquid phase in Fischer-Tropsch reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 41, p. 89–96, 1986.

CASADY, J. B.; JOHNSON, R. W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications. **Solid-State Electronics**, v. 39, n. 10, p. 1409–1422, 1996.

CHEN, K.; BAO, Z.; DU, A.; ZHU, X.; WU, G.; SHEN, J.; ZHOU, B. Synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, n. 1, p. 16–24, 2012.

CHENG, K.; VIRGINIE, M.; ORDOMSKY, V. V.; CORDIER, C.; CHERNAVSKII, P. A.; IVANTSOV, M. I.; PAUL, S.; WANG, Y.; KHODAKOV, A. Y. Pore size effects in high-temperature Fischer–Tropsch synthesis over supported iron catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 139–150, 2015.

CLARK, M. D.; WALKER, L. S.; HADJIEV, V. G.; KHABASHESKU, V.; CORRAL, E. L.; KRISHNAMOORTI, R. Fast sol-gel preparation of silicon carbide-silicon oxycarbide nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 12, p. 4444–4452, 2011.

CORSARO, A.; WILTOWSKI, T.; JUCHELKOVA, D.; HONUS, S. Conversion of syngas to LPG and aromatics over commercial Fischer-Tropsch catalyst and HZSM-5 in a dual bed reactor. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 20, p. 2497–2505, 2014.

CORSARO, A.; WILTOWSKI, T.; JUCHELOV, D. The conversion of syngas to liquid fuels in a dual-bed single reactor process. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 22, p. 2722–2729, 2014.

CORTEZ, K. A., Zeólitas com maior acessibilidade para a conversão de cargas pesadas de petróleo, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2° ed. Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.

DASOG, M., Syntheses and optical properties of silicon based nanomaterials, Tese de Doutorado. University of Alberta, 2014.

DASOG, M.; SMITH, L. F.; PURKAIT, T. K.; VEINOT, J. G. C. Low temperature synthesis of silicon carbide nanomaterials using a solid-state method. **Chemical Communications**, v. 49, p. 7004–7006, 2013.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities. **Topics in Catalysis**, v. 32, n. 3–4, p. 143–168, 2005.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2009. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

DÍAZ, J. A.; CALVO-SERRANO, M.; DE LA OSA, A. R.; GARCÍA-MINGUILLÁN, A. M.; ROMERO, A.; GIROIR-FENDLER, A.; VALVERDE, J. L. B-Silicon carbide as a catalyst support in the Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of the modification of the support by a pore agent and acidic treatment. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 82–89, 2014.

DINSE, A.; AIGNER, M.; ULBRICH, M.; JOHNSON, G. R.; BELL, A. T. Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 288, p. 104–114, 2012.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 319–344, 1996.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3–4, p. 227–241, 2002.

FLORY, P. J. Molecular size distribution in linear condensation polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 58, n. 10, p. 1877–1885, 1936.

FORTSCH, D.; PABST, K.; GROB-HARDT, E. The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations. Chemical Engineering Science, v. 138, p. 333–346, 2015.

HAO, J. Y.; WANG, Y. Y.; GONG, C. W.; TIAN, Y. M.; LIANG, L. P. Novel synthesis of high surface area SiC by carbothermal reduction process. **Materials Research Innovations**, v. 19, n. 2, p. 155–159, 2015.

HOFFMANN, C.; PLATE, P.; STEINBRÜCK, A.; KASKEL, S. Nanoporous silicon carbide as nickel support for the carbon dioxide reforming of methane. **Catalysis Science** & **Technology**, v. 5, n. 8, p. 4174–4183, 2015.

IGLESIA, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 161, n. 1–2, p. 59–78, 1997.

JIANG, Z.; MA, Y.; ZHOU, Y.; HU, S.; HAN, C.; PEI, C. Facile fabrication of three-dimensional mesoporous Si/SiC composites via one-step magnesiothermic reduction at relative low temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 4139–4145, 2013.

JIN, G.; LIANG, P.; GUO, X. Novel method for synthesis of silicon carbide nanowires. **Journal of Materials Science Letters**, v. 22, p. 767–770, 2003.

KHODAKOV, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 144, n. 3–4, p. 251–257, 2009.

KHODAKOV, A. Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer – Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 5, p. 1692–1744, 2007.

DE LA OSA, A. R.; DE LUCAS, A.; DÍAZ-MAROTO, J.; ROMERO, A.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ., P. FTS fuels production over different Co/SiC catalysts. **Catalysis Today**, v. 187, n. 1, p. 173–182, 2012.

DE LA OSA, A. R.; DE LUCAS, A.; ROMERO, A.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ, P. Influence of the catalytic support on the industrial Fischer-Tropsch synthetic diesel

production. Catalysis Today, v. 176, n. 1, p. 298–302, 2011.

DE LA OSA, A. R.; DE LUCAS, A.; SÁNCHEZ-SILVA, L.; DÍAZ-MAROTO, J.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ, P. Performing the best composition of supported Co/SiC catalyst for selective FTS diesel production. **Fuel**, v. 95, p. 587–598, 2012.

DE LA OSA, A. R.; ROMERO, A.; DÍEZ-RAMÍREZ, J.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ, P. Influence of a zeolite-based cascade layer on Fischer–Tropsch fuels production over silicon carbide supported cobalt catalyst. **Topics in Catalysis**, v. 60, n. 15–16, p. 1082–1093, 2017.

DE LA OSA, A. R.; ROMERO, A.; DORADO, F.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ, P. Influence of cobalt precursor on efficient production of commercial fuels over FTS Co/SiC catalyst. **Catalysts**, v. 6, n. 7, p. 98–116, 2016.

LABUSCHAGNE, J.; MEYER, R.; CHONCO, Z. H.; BOTHA, J. M.; MOODLEY, D. J. Application of water-tolerant Co/B-SiC catalysts in slurry phase Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 275, p. 2–10, 2016.

LACROIX, M.; DREIBINE, L.; DE TYMOWSKI, B. et al. Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1–2, p. 62–72, 2011.

LEDOUX, M. J.; HANTZER, S.; HUU, P. C.; JEAN, G.; DESANEAUX, M. P. New synthesis and uses of high specific surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance. **Journal of Catalysis**, v. 114, p. 176–185, 1988.

LEE, J. S.; JUNG, J. S.; MOON, D. J. The effect of cobalt loading on Fischer Tropsch Synthesis over silicon carbide supported catalyst. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 1, p. 396–399, 2015.

LEVALLEY, T. L.; RICHARD, A. R.; FAN, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies - A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16983–17000, 2014.

LILLEBØ, A.; HÅVIK, S.; BLEKKAN, E. A.; HOLMEN, A. Fischer-Tropsch Synthesis on SiC-supported cobalt catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 9–10, p. 730–736, 2013.

LIU, W.; ZHU, F.; LIU, Y.; XU, Y.; LIU, S. One-pot synthesis of hollow mesoporous

carbon materials and their drug release properties. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 2, p. 717–724, 2015.

LIU, Y.; EDOUARD, D.; NGUYEN, L. D.; BEGIN, D.; NGUYEN, P.; PHAM, C.; PHAM-HUU, C. High performance structured platelet milli-reactor filled with supported cobalt open cell SiC foam catalyst for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 265–273, 2013.

LIU, Y.; FLOREA, I.; ERSEN, O.; PHAM-HUU, C.; MENY, C. Silicon carbide coated with TiO2 with enhanced cobalt active phase dispersion for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemical Communications**, v. 51, n. 1, p. 145–148, 2015.

LIU, Y.; DE TYMOWSKI, B.; VIGNERON, F. et al. Titania-decorated silicon carbide-containing cobalt catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 393–404, 2013.

LIU, Z. W.; LI, X.; ASAMI, K.; FUJIMOTO, K. Iso-paraffins synthesis from modified Fischer-Tropsch reaction - Insights into Pd/beta and Pt/beta catalysts. **Catalysis Today**, v. 104, n. 1, p. 41–47, 2005.

MARTÍNEZ, A.; ROLLÁN, J.; ARRIBAS, M. A.; CERQUEIRA, H. S.; COSTA, A. F.; EDUARDO, E. F. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO2-zeolite Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 162–173, 2007.

MARTÍNEZ, A.; VALENCIA, S.; MURCIANO, R.; CERQUEIRA, H. S.; COSTA, A. F.; EDUARDO, E. F. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1–2, p. 117–125, 2008.

MOENE, R.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. High surface area silicon carbide as catalyst support characterization and stability. **Applied Catalysis A: General**, v. 167, p. 321–330, 1998.

MUKASYAN, A. S.; LIN, Y. C.; ROGACHEV, A. S.; MOSKOVSKIKH, D. O. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 1, p. 111–117, 2013.

NAJAFI, A.; FARD, F. G.; REZAIE, H. R.; EHSANI, N. Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol-gel method. **Powder Technology**, v. 219, p. 202–210, 2012.

NAJAFI, A.; GOLESTANI-FARD, F.; REZAIE, H. R. Improvement of SiC nanopowder synthesis by sol-gel method via TEOS/resin phenolic precursors. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, n. 2, p. 255–263, 2015.

NERSISYAN, H. H.; WON, H. I.; WON, C. W.; JO, A.; KIM, J. H. Direct magnesiothermic reduction of titanium dioxide to titanium powder through combustion synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 67–74, 2014.

NGUYEN, P.; PHAM, C. Innovative porous SiC-based materials: From nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1–2, p. 443–454, 2011.

OPEP. **Annual Statistical Bulletin 2016**. Disponível em:<hr/>http://www.opec.org/opec_web/flipbook/ASB2016/ASB2016.html>. Acesso em 9 de março de 2017, 106 p.

PARK, K.-T.; NERSISYAN, H. H.; CHUN, B.-S.; LEE, J.-H. Preparation of porous zirconium microspheres by magnesiothermic reduction and their microstructural characteristics. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 16, p. 2117–2122, 2011.

PERRY, R.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O., Perry's Chemical Engineers's Handbook, 1999.

PHILIPPE, R.; LACROIX, M.; DREIBINE, L.; PHAM-HUU, C.; EDOUARD, D.; SAVIN, S.; LUCK, F.; SCHWEICH, D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed. **Catalysis Today**, v. 147, p. 305–312, 2009.

POTOCZNA-PETRU, D.; KĘPIŃSKI, L. Reduction study of Co₃O₄ model catalyst by electron microscopy. **Catalysis Letters**, v. 73, n. 1, p. 41–46, 2001.

POUR, A. N.; ZARE, M.; KAMALI SHAHRI, S. M.; ZAMANI, Y.; ALAEI, M. R. Catalytic behaviors of bifunctional Fe-HZSM-5 catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 1, n. 6, p. 183–189, 2009.

PUSKAS, I.; HURLBUT, R. S. Comments about the causes of deviations from the

Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products. **Catalysis Today**, v. 84, p. 99–109, 2003.

QIAN, J. M.; WANG, J. P.; QIAO, G. J.; JIN, Z. H. Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3251–3259, 2004.

RAMAN, V.; BHATIA, G.; BHARDWAJ, S.; SRIVASTVA, A. K.; SOOD, K. N. Synthesis of silicon carbide nanofibers by sol-gel and polymer blend techniques. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 1521–1527, 2005.

RANE, S.; BORG, O.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 437–438, p. 10–17, 2012.

ROMAR, H.; LILLEBØ, A. H.; TYNJÄLÄ, P.; HU, T.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. A.; LASSI, U. Characterisation and catalytic Fischer-Tropsch activity of Co-Ru and Co-Re catalysts supported on γ-Al₂O₃, TiO₂ and SiC. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 14–17, p. 887–895, 2015.

RYTTER, E.; HOLMEN, A. Deactivation and Regeneration of Commercial Type Fischer-Tropsch Co-Catalysts—A Mini-Review. Catalysts, v. 5, n. 2, p. 478–499, 2015.

RYTTER, E.; TSAKOUMIS, N. E.; HOLMEN, A. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer-Tropsch Synthesis. **Catalysis Today**, v. 261, p. 3–16, 2016.

SAEEDIFAR, Z.; NOURBAKHSH, A. A.; KALBASI, R. J.; KARAMIAN, E. Low-temperature magnesiothermic synthesis of mesoporous silicon carbide from an MCM-48/polyacrylamide nanocomposite precursor. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 255–260, 2013.

SASOL. **Annual Integrated Report 2015**. Disponível em: http://www.sasol.com/sites/sasol/files/financial_reports/Sasol_AIR_2015_%28Web2 %29_1.pdf>. Acesso em 12 de março de 2017, 16 e 107 p.

SCHULZ, G. V. Über die beziehung zwischen reaktionsgeschwindigkeit und zusammensetzung des reaktionsproduktes bei makropolymerisationsvorgangen.

Zeitschrift für Physik B, v. 29, p. 379–398, 1935.

SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch Synthesis. **Applied** Catalysis A: General, v. 186, p. 3–12, 1999.

SHARMA, R.; RAO, D. V. S.; VANKAR, V. D. Growth of nanocrystalline β-silicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles by sol gel technique. **Materials Letters**, v. 62, p. 3174–3177, 2008.

SHI, Y.; ZHANG, F.; HU, Y.; SUN, X.; ZHANG, Y.; LEE, H. I. Low-temperature pseudomorphic transformation of ordered hierarchical macro-mesoporous SiO₂/C nanocomposite to SiC via magnesiothermic reduction. **Journal American Chemical Society**, v. 132, p. 5552–5553, 2010.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 2201–2218, 1985.

SOLOMONIK, I. G.; GRYAZNOV, K. O.; SKOK, V. F.; MORDKOVICH, V. Z. Formation of surface cobalt structures in SiC-supported Fischer-Tropsch catalysts. **RSC Advances**, v. 5, n. 96, p. 78586–78597, 2015.

STEYNBERG, A. P., DRY, M. E., **Fischer-Tropsch Technology**. Amsterdam, Elsevier, 2004.

STORSAETER, S.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Microkinetic modelling of the formation of C₁ and C₂ products in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts. **Surface Science**, v. 600, n. 10, p. 2051–2063, 2006.

SUN, B.; QIAO, M.; FAN, K.; ULRICH, J.; TAO, F. F. Fischer-Tropsch Synthesis over molecular sieve supported catalysts. **ChemCatChem**, v. 3, n. 3, p. 542–550, 2011.

TAO, Y.; KANOH, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore modified zeolites: Preparation, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 896–910, 2006.

TAVASOLI, A.; KHODADADI, A.; MORTAZAVI, Y.; SADAGHIANI, K.; AHANGARI, M. G. Lowering methane and raising distillates yields in Fischer-Tropsch

synthesis by using promoted and unpromoted cobalt catalysts in a dual bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 7, p. 641–647, 2006.

TODIC, B.; NOWICKI, L.; NIKACEVIC, N.; BUKUR, D. B. Fischer-Tropsch Synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: effect of process conditions. **Catalysis Today**, v. 261, p. 28–39, 2016.

DE TYMOWSKI, B.; LIU, Y.; MENY, C. et al. Co-Ru/SiC impregnated with ethanol as an effective catalyst for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 419–420, p. 31–40, 2012.

VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals. **Journal of Catalysis**, v. 37, n. 3, p. 462–473, 1975.

VARMA, R. L.; BAKHSHI, N. N.; MATHEWS, J. F.; NG, S. H. Performance of dual-reactor system for conversion of syngas to aromatic-containing hydrocarbons. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 2, p. 183–188, 1987.

XIONG, H.; JEWELL, L. L.; COVILLE, N. J. Shaped carbons as supports for the catalytic conversion of syngas to clean fuels. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 4, p. 2640–2658, 2015.

YU, L.; LIU, X.; FANG, Y.; WANG, C.; SUN, Y. Highly active Co/SiC catalysts with controllable dispersion and reducibility for Fischer-Tropsch Synthesis. **Fuel**, v. 112, p. 483–488, 2013.

YUEFENG, L., Silicon carbide and nano-carbons containing cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, Thèse doctorat. Université de Strasbourg, 2013.

ZHANG, Q.; CHENG, K.; KANG, J.; DENG, W.; WANG, Y. Fischer-Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity. **ChemSusChem**, v. 7, n. 5, p. 1251–1264, 2014.

ZHAO, B.; ZHANG, H.; TAO, H.; TAN, Z.; JIAO, Z.; WU, M. Low temperature synthesis of mesoporous silicon carbide via magnesiothermic reduction. **Materials** Letters, v. 65, n. 11, p. 1552–1555, 2011.

ZHONG, Y.; SHAW, L. L.; MANJARRES, M.; ZAWRAH, M. F. Synthesis of silicon carbide nanopowder using silica fume. **Journal of the American Ceramic Society**, v.

93, n. 10, p. 3159–3167, 2010.

APÊNDICE

Apêndice A – Isotermas dos suportes e dos catalisadores

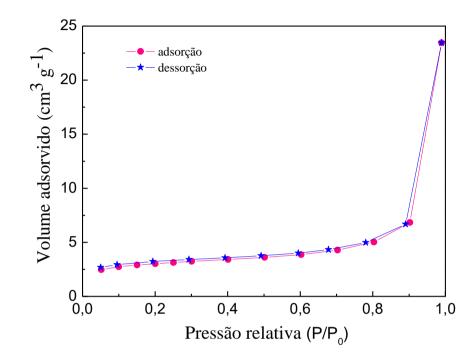


Figura A.1 - Isotermas da SiO₂ nanoesfera.

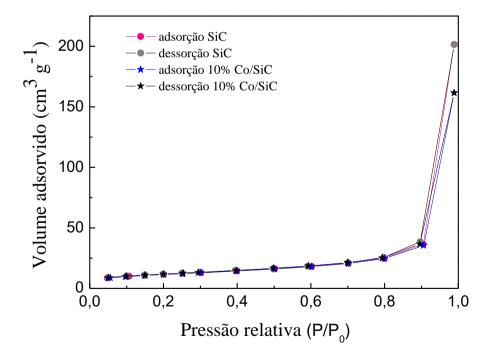


Figura A.2 - Isotermas do suporte SiC comercial e do catalisador 10 % Co/SiC.

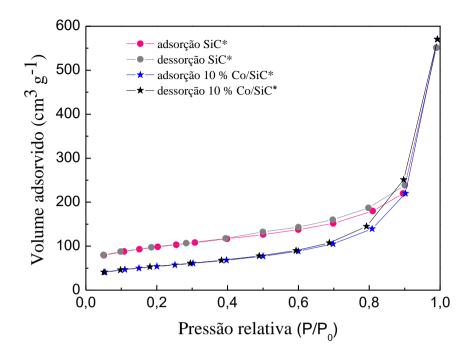


Figura A.3 - Isotermas do suporte SiC* sintetizado e do catalisador 10 % Co/SiC*.

Apêndice B – Termogravimetria e Calorimetria

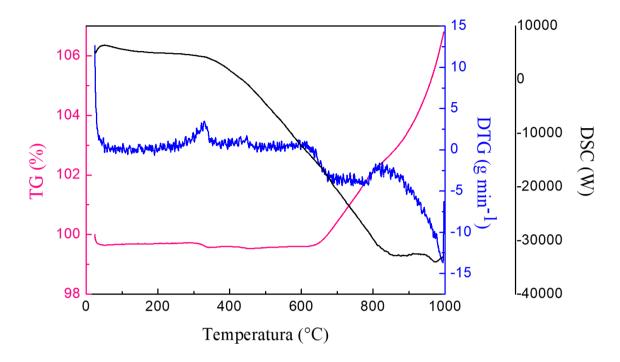


Figura B.1 - TG e DSC do SiC comercial.

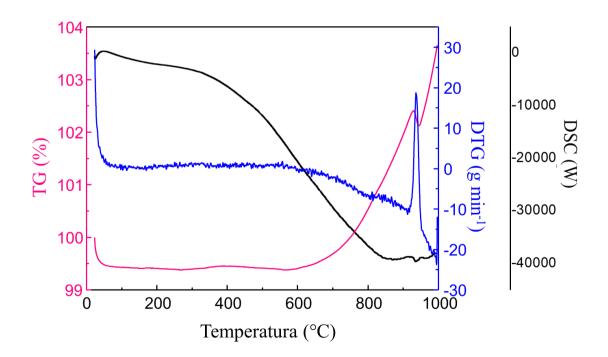


Figura B.2 - TG e DSC do 10 % Co/SiC*.

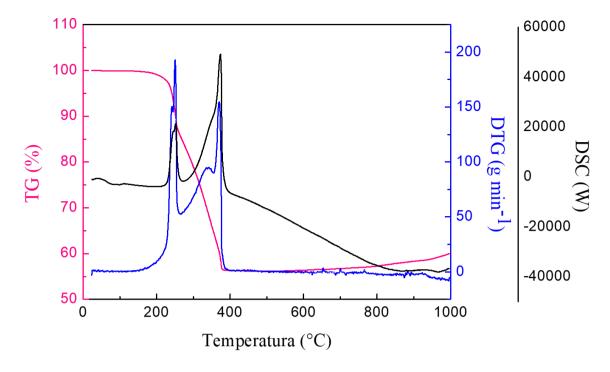


Figura B.3 - TG e DSC da zeólita da configuração A após reação.

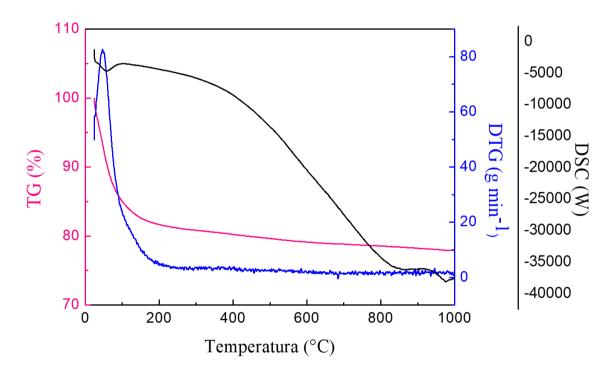


Figura B.4 - TG e DSC da zeólita da configuração B após reação.

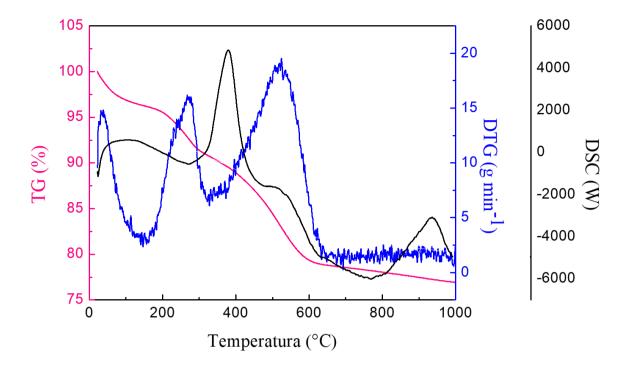


Figura B.5 - TG e DSC da zeólita da configuração C (Co/SiC + zeólitaY) após reação.

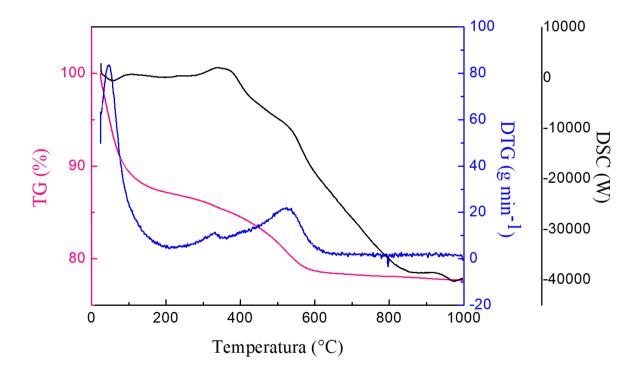


Figura B.6 - TG e DSC da zeólita da configuração D (zeólitaY+Co/SiC) após reação.

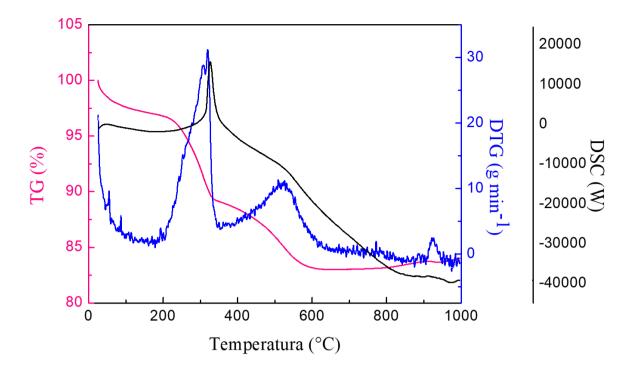


Figura B.7 - TG e DSC da configuração E (mistura física) após reação.