

ALTA PERFORMANCE E CINÉTICA DO CO-RU SUPORTADO EM Nb_2O_5 MESOPOROSO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Guilherme Silva Vizzotto^{1*}, Júlia Gabrielle Milani¹, Hídila Souza Teixeira da Silva¹, Gisele Cristina Rabelo Silva² e Ricardo Reis Soares¹

¹Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

²Permanent address: Universidade Federal de São João del Rei – Rua Sebastião Gonçalves Coelho, 400 – Chanadour, Divinópolis – MG, CEP 35501-296.

Email: guilherme.s.vizzotto@ufu.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - O crescente esforço para mitigar o impacto ambiental das emissões de gases do efeito estufa na aviação tem impulsionado o interesse na produção de combustíveis de aviação sustentáveis (SAF). Esse combustível pode ser obtido via síntese de Fischer-Tropsch (FTS) a partir de gás de síntese gerado pela gaseificação de resíduos lignocelulósicos e biogás. Catalisadores de cobalto suportados e promovidos na FTS são amplamente estudados devido à sua alta eficácia. Em particular, catalisadores de Co suportados em Nb_2O_5 apresentam alta seletividade para alcanos de cadeia longa, apesar da baixa área de superfície. Este estudo avalia o desempenho de 30%Co e 30%Co-1%Ru suportados em Nb_2O_5 mesoporoso sob diferentes condições de reação. Os resultados indicam que os catalisadores Co-Ru apresentam desempenho superior em relação aos de Co no mesmo suporte, conforme evidenciado pelo crescimento da cadeia de carbono, com menor formação de CH_4 e CO_2 , maior seletividade para C_{5+} e maior atividade catalítica.

Palavras-chave: Nb_2O_5 mesoporoso, síntese de Fischer-Tropsch, catalisador de Co-Ru, cinética.

ABSTRACT - The growing effort to mitigate the environmental impact of greenhouse gas emissions in aviation has driven interest in the production of Sustainable Aviation Fuel (SAF). This fuel can be obtained via Fischer-Tropsch synthesis (FTS) from syngas generated through the gasification of lignocellulosic waste and biogas. Supported and promoted cobalt catalysts in FTS are widely studied due to their high effectiveness. In particular, Co catalysts supported on Nb_2O_5 exhibit high selectivity for long-chain alkanes, despite their low surface area. This study evaluates the performance of 30%Co and 30%Co-1%Ru catalysts supported on mesoporous Nb_2O_5 under different reaction conditions. The results indicate that Co-Ru catalysts outperform Co-only catalysts on the same support, as evidenced by enhanced carbon chain growth, lower CH_4 and CO_2 formation, higher C_{5+} selectivity, and greater catalytic activity.

Keywords: Mesoporous Nb_2O_5 , Fischer-Tropsch synthesis, Co-Ru catalyst, kinetics.

Introdução

O setor de aviação enfrenta uma pressão cada vez maior para mitigar seu impacto ambiental e reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Essa urgência alimentou uma onda de interesse em combustíveis de aviação sustentáveis (SAF), que oferecem um caminho promissor para descarbonizar as viagens aéreas, o que os torna uma alternativa mais limpa em comparação com o combustível de aviação convencional. O querosene parafínico sintético (SPK), um tipo de SAF, pode ser produzido por meio da síntese de Fischer-Tropsch (FTS) usando gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (1-2). O gás de síntese pode ser derivado de fontes renováveis, como resíduos lignocelulósicos e biogás, o que torna o processo ainda mais atraente do ponto de vista ambiental. Essa abordagem não

apenas reduz a dependência de combustíveis fósseis, mas também contribui para uma economia circular de carbono, utilizando biomassa residual e potencialmente capturando CO_2 (3).

O catalisador de cobalto tem as suas vantagens em relação aos outros catalisadores, entre elas temos a alta atividade e seletividade para produção de cadeias carbônicas longas, possui uma estabilidade satisfatória para produção de cadeias lineares, apresenta baixa seletividade para a produção de oxigenados (subprodutos) e proporciona rendimentos mais altos e vida útil mais longa em comparação com os catalisadores de ferro (4-5).

A adição de rutênio como promotor em catalisadores à base de cobalto tem se mostrado uma estratégia eficiente para aprimorar o desempenho na síntese de Fischer-Tropsch. O rutênio atua favorecendo a redutibilidade e a

dispersão do cobalto sobre o suporte, o que contribui significativamente para o aumento da atividade catalítica. Além disso, sua presença está associada ao aumento da seletividade para hidrocarbonetos pesados (C_{5+}), fator essencial para a produção de combustíveis líquidos de maior valor agregado. Outro benefício relevante é a capacidade do rutênio de inibir a deposição de carbono durante a reação, prolongando a vida útil do catalisador. Por fim, catalisadores promovidos com rutênio apresentam potencial para regeneração a baixas temperaturas, o que reduz custos operacionais e favorece a sustentabilidade do processo (5).

Em diversos estudos, a nióbia (Nb_2O_5) tem se destacado como uma alternativa promissora para o suporte de catalisadores, devido às suas propriedades químicas e estruturais únicas. Estruturas mesoporosas altamente ordenadas são consideradas alguns dos materiais funcionais mais promissores para aplicações catalíticas, especialmente por sua estabilidade térmica e química. Suportes mesoporosos à base de nióbia também têm se mostrado candidatos competitivos para o desenvolvimento de catalisadores comerciais aplicados à síntese de Fischer-Tropsch, principalmente por apresentarem alta área superficial (6-7).

Em um estudo anterior realizado por alguns dos autores, foram comparados três catalisadores distintos. Dois deles apresentavam a mesma composição, diferindo apenas na área superficial do suporte, ambos à base de Nb_2O_5 , sendo um deles mesoporoso. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito do suporte mesoporoso, concluindo-se que a seletividade não sofreu grandes alterações, enquanto a conversão de CO foi mais significativamente impactada. O terceiro catalisador foi incluído para comparar os dois catalisadores já mencionados com um catalisador comercial da TNO de composição $CoRu/Al_2O_3$, analisando-se a seletividade e a conversão de CO.

A partir dessa comparação, surgiu a motivação para o presente estudo, que busca otimizar ainda mais a composição do catalisador, tornando-o mais competitivo em relação aos catalisadores comerciais.

Assim, este trabalho relata a síntese de Fischer-Tropsch e a investigação de aspectos cinéticos utilizando uma nióbia mesoporosa como suporte para os catalisadores de cobalto.

O objetivo deste estudo é analisar o efeito do promotor de rutênio no catalisador de $30Co/Nb_2O_{5m}$.

Experimental

O catalisador bimetálico foi preparado por impregnações sucessivas. Utilizou-se a impregnação úmida para o cobalto e a seca para o rutênio. Partindo de soluções aquosas de nitrato e de nitrosil nitrato, respectivamente. Entre as duas impregnações, o catalisador foi seco (110 °C) e calcinado a 400 °C em mufla. Procedimento repetido após a 2ª impregnação. Os catalisadores monometálicos seguiram o

mesmo procedimento; naturalmente, sem ter a etapa posterior ou anterior.

As reações de Fischer-Tropsch foram realizadas em um reator de leito fixo sob fluxo contínuo. Em cada teste catalítico foram adicionados 500 mg de catalisador diluídos em 1 g de areia de quartzo (50 - 70 mesh, SigmaAldrich). Antes da reação de Fischer-Tropsch, o catalisador foi reduzido in situ sob fluxo de hidrogênio ultrapuro (White Martins, 99,99%) a $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em pressão atmosférica e aquecido da temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após atingir a temperatura ficou nela por 12 h.

Após redução, o reator foi resfriado sob fluxo de hidrogênio a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 220 °C e pressurizado a 10 bar. Para iniciar a reação, foi alterada a entrada de hidrogênio para gás de síntese e ajustada a vazão de entrada. As alterações feitas durante a reação foram a pressão, que foi utilizada em 10, 20 e 30 bar, a temperatura, que foi usada em 220, 250, 280 e 300 °C, a proporção entre H_2/CO foi utilizada em 2/1 e 1/1, e a vazão de entrada foi alterada para obter baixas conversões no estudo cinético e para obter maiores conversões no estudo catalítico.

Os gases CO , He (gás de balanço do gás de síntese), CO_2 , CH_4 , alcanos e alcenos entre C_{2-4} foram diretamente para o cromatógrafo de gás on-line (GC-17A Shimadzu) equipado com uma coluna empacotada Haysep D, detectores FID e TCD e foram analisados. Os hidrocarbonetos condensáveis (C_{5+}) foram coletados, diluídos em dissulfeto de carbono (CS_2 , Sigma-Aldrich, 99%) e água destilada, e separados por centrifugação em tubos falcon de 50 mL por 30 minutos a 4000 rpm. Por fim, foram analisados em um GC-2010 da Shimadzu com injetor automático acoplado a uma coluna Zebron Inferno ZB-5 HT.

Com os resultados obtidos, foi possível determinar a taxa cinética para cada catalisador, utilizando como base a equação geral power-law representada pela Equação 1.

$$-r_{CO} = k P_{H_2}^{\alpha} P_{CO}^{\beta} \quad (1)$$

A partir da Equação 1 foi possível obter as Equações 2 e 3, para o catalisador com o promotor de rutênio foi utilizada a Equação 2 para obter os resultados de energia de ativação e os coeficientes da Equação 1. Já a Equação 3 foi utilizada para determinar a energia de ativação do catalisador sem o promotor de rutênio.

$$\ln(-r_{CO}) = \ln A'_0 + \beta * \ln\left(\frac{y_{H_2}}{y_{CO}}\right) + (\alpha + \beta) * \ln(y_{CO} * P_{T0}) - \frac{E_A}{R} * \frac{1}{T} \quad (2)$$

$$\ln(-r_{CO}) = \frac{-E_A}{R} * \frac{1}{T} + b \quad (3)$$

Resultados e Discussão

Aproveitando estudos anteriores realizados por um dos autores (8), torna-se mais clara a escolha do catalisador com 30% de Co em vez de outro catalisador. Esse catalisador foi selecionado por apresentar maior seletividade para metano e menor seletividade para C_{13-19} , tornando-se, portanto, mais adequado para evidenciar a ação do promotor de rutênio. Os resultados da seletividade dos hidrocarbonetos produzidos na FTS em diferentes temperaturas são apresentados nas Figuras 1 e 2. Observa-se uma grande diferença causada pelo promotor (Ru) no catalisador. O catalisador com 30% de cobalto apresentou inicialmente maior formação de metano e cadeias carbônicas de C_{2-4} , no entanto, com a adição do promotor, passou a apresentar menor formação desses compostos. O promotor aumentou a seletividade para cadeias longas, que possuem maior valor agregado.

A Figura 1 possui a distribuição dos hidrocarbonetos em 250 °C e 20 bar, GHSV entre 600 e 900 h^{-1} , X_{CO} entre 23% e 42% com um aumento da conversão da esquerda para a direita. Já a Figura 2 possui a distribuição dos hidrocarbonetos em 300 °C e 20 bar, GHSV entre 400 e 900 h^{-1} , X_{CO} entre 58% e 70%, o último com 70% e os outros com valores entre 58% e 63%.

Figura 1. Comparação da seletividade para catalisadores em suporte mesoporoso, com diferentes quantidades de Co e para o último catalisador a ação do Ru na temperatura de 250 °C.

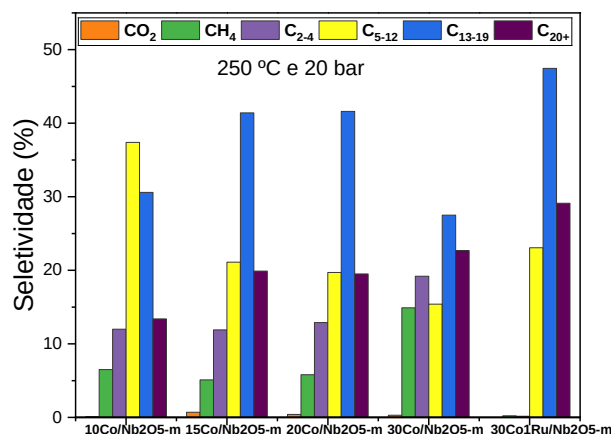
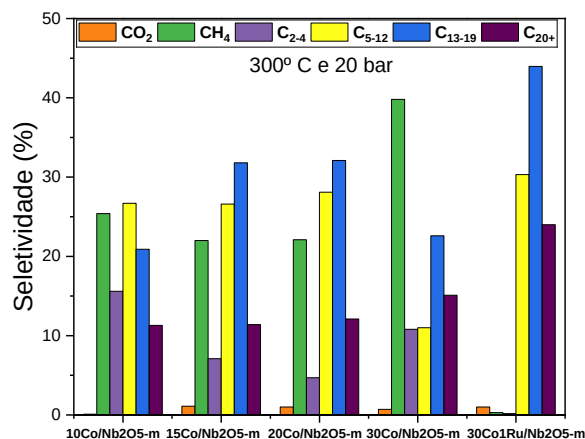


Figura 2. Comparação da seletividade para catalisadores em suporte mesoporoso, com diferentes quantidades de Co e para o último catalisador a ação do Ru na temperatura de 300 °C.



Nas Figuras 3 e 4, foram comparadas a conversão de CO e a seletividade do catalisador com o promotor em relação ao catalisador comercial da TNO (CoRu/Al₂O₃), sendo possível observar a diferença entre as seletividades de CO₂, metano, C₂₋₄ e C₅₊. O catalisador 30Co-1Ru/Nb₂O_{5meso} apresentou uma conversão de CO mais elevada do que o catalisador comercial, além de uma seletividade significativamente maior para C₅₊.

Nas Figuras 3 e 4, foram utilizadas uma temperatura de 280 °C, uma pressão de 20 bar, uma razão H₂/CO de 2, GHSV = 600 h^{-1} para o comercial e de 1500 h^{-1} para o 30Co-1Ru/Nb₂O_{5meso}.

Figura 3. Comparação da conversão de CO para o catalisador comercial e o catalisador 30Co-1Ru/Nb₂O₅meso.

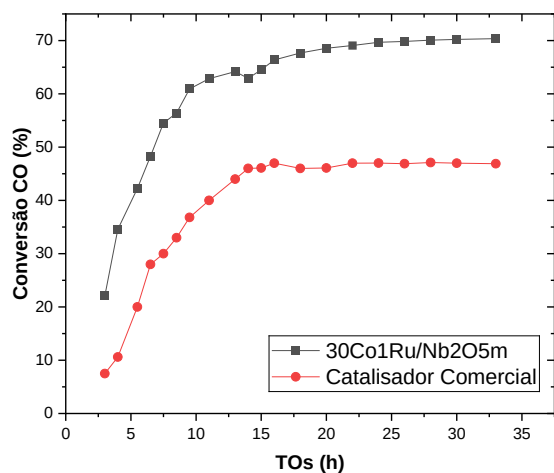
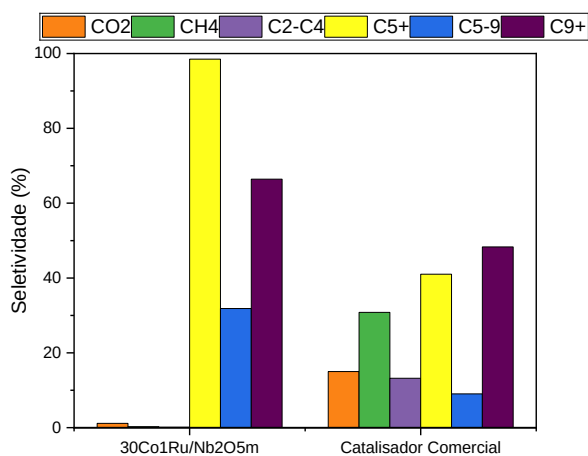


Figura 4. Comparação da seletividade para o catalisador comercial e o catalisador 30Co-1Ru/Nb₂O₅meso.



Conversões baixas de CO, inferiores a 15%, foram utilizadas para calcular as taxas da reação. Na Figura 5, foram comparadas três pressões diferentes, mantendo-se a temperatura constante (250 °C), enquanto na Figura 6 ocorreu o contrário, a pressão foi mantida constante (10 bar) e a temperatura foi variada. Pode-se concluir que, para qualquer pressão ou temperatura, o catalisador com promotor de rutênio apresenta uma taxa mais alta do que o catalisador sem o promotor.

Figura 5. Comparação da taxa da reação mantendo a temperatura constante (250 °C) entre o catalisador 30Co/Nb₂O₅meso e o catalisador 30Co-1Ru/Nb₂O₅meso.

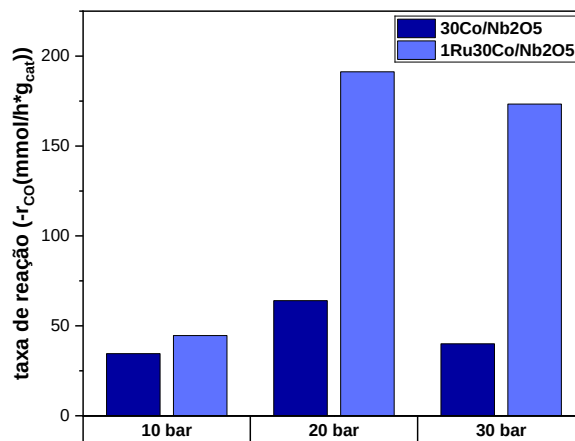
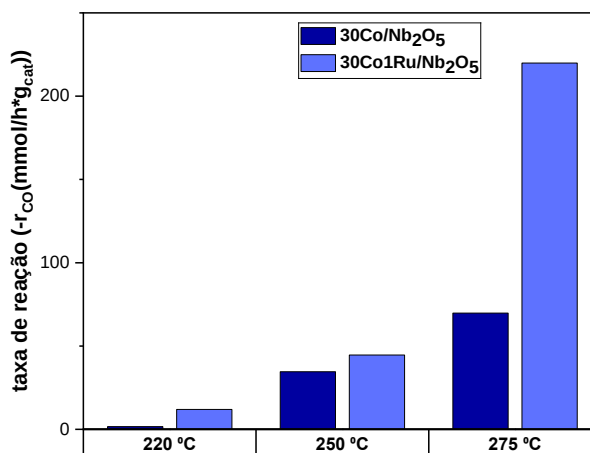


Figura 6. Comparação da taxa da reação mantendo a pressão constante (10 bar) entre o catalisador 30Co/Nb₂O₅meso e o catalisador 30Co-1Ru/Nb₂O₅meso.



Com os dados obtidos da reação do catalisador 30Co-1Ru/Nb₂O₅meso foi possível obter através da Equação 2 o resultado expresso na Equação 4 e uma energia de ativação de 103 kJ/mol o que é condizente com os resultados estudados pela literatura (9) para um catalisador de cobalto, também foi condizente o expoente negativo da pressão parcial do CO, sugerindo a inibição por CO adsorvido.

$$(-r_{CO}) = k * P_{CO}^{-0,8} * P_{H_2}^{1,7} \quad (4)$$

Já para o catalisador 30Co/Nb₂O₅meso foi utilizada a Equação 3 para determinação da sua energia de ativação, na

qual foi possível encontrar uma energia de ativação de 116 kJ/mol, sendo maior do que a energia de ativação do catalisador com promotor, podendo ser uma diferença causada pelo promotor ou uma diferença por causa da equação utilizada.

Conclusões

A adição do promotor de rutênio ao catalisador foi crucial para diminuir consideravelmente a seletividade para CO₂, CH₄ e C₂₋₄, aumentando a seletividade para produtos com cadeias de carbono mais longas e de maior valor agregado. Isso mostra a eficiência desse promotor.

Também é possível observar a eficiência do promotor na taxa de reação, evidenciando a diferença entre os catalisadores, tanto pela alteração da temperatura quanto pela alteração da pressão, podendo ser justificado pelo rutênio favorecer a redutibilidade e a dispersão do cobalto sobre o suporte, o que contribui significativamente para o aumento da atividade catalítica.

Foi possível identificar uma diferença entre as energias de ativação dos catalisadores, que pode estar relacionada ao efeito do catalisador ou ao efeito da equação, sendo necessários estudos posteriores para esclarecer essa diferença.

Além do estudo cinético, os resultados mostram o alto desempenho do catalisador, atingindo uma conversão de CO de 70% com uma seletividade de C₅₊ de 98%. Essas descobertas demonstram o potencial dos catalisadores com promotor de rutênio e suporte de Nb₂O₅ mesoporoso para melhorar a eficiência da produção de SAF.

Simbologia

SAF:	Combustível de aviação sustentável	[-]
k:	Constante de velocidade	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{atm}^{\alpha+\beta}} \right]$
R:	Constante universal dos gases	$[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$
X _{co} :	Conversão de CO	[-]
(E _A) _{ap} :	Energia de ativação aparente	[kJ/mol]
A' ₀ :	Fator pré-exponencial	$[\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cat}})]$
y _{CO} :	Fração molar de CO	[-]
y _{H2} :	Fração molar de H ₂	[-]
α:	Índice de potência	[-]
β:	Índice de potência	[-]
P _{CO} :	Pressão parcial de CO	[atm]
P _{H2} :	Pressão parcial de H ₂	[atm]
P _{T0} :	Pressão total inicial	[atm]
FTS:	Síntese de Fischer-Tropsch	[-]
r _{co} :	Taxa de reação de CO	$[\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cat}})]$
T:	Temperatura	[K]

Agradecimentos

Os autores agradecem aos patrocinadores: PETROBRAS, EMBRAER, SUZANO, KLABIN, FAPEMIG e CAPES.

Referências

1. C. Gan; Q. Ma; S. Bao; X. Wang; T. Qiu; S. Ding. Discussion of the Standards System for Sustainable Aviation Fuels: An Aero-Engine Safety Perspective. *Sustainability* **2023**, 15(24), 16905.
2. J. Marreco; C. C. C. Galvão; J. B. G. Ramos. Análise Econômica de Diferentes Rotas de Produção de Combustíveis Sustentáveis de Aviação. *ProQR*, **2022**.
3. A. Y. Khodakov; W. Chu; P. Fongarland. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1692–1744.
4. C. I. Méndez; J. Ancheyta. Kinetic models for Fischer-Tropsch synthesis for the production of clean fuels. *Catalysis Today* **2020**, 353, 3-16.
5. W. S. Lima. Desenvolvimento de catalisadores Co/Ru suportados na zeólita MCM-22 destinados a aplicação na síntese de Fischer-Tropsch. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2015.
6. A. G. S. Prado; L. B. Bolzon; C. P. Pedroso; A. O. Moura; L. L. Costa. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 82, 219–224.
7. H. Huang; J. Zhou; J. Zhoua; M. Zhu. Structure Retentively Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Nb₂O₅/N-Doped Graphene Nanocomposite with Superior Interfacial Contacts and Improved Visible Photocatalysis. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 3373.
8. H. S. T. da Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2025.
9. I. C. Yates; C. N. Satterfield. Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst. *Energy & Fuels* **1991**, 5, 168-173.