

Desoxigenação Catalítica de Óleo Vegetal Sobre SBA-15 Modificada Para Produção de Hidrocarbonetos Renováveis

Thaís F. Coslop^{1*}, Pedro A. G. Reineir¹, Ramiro P. Nippes¹, Mara H. N. O. Scaliante¹

¹Laboratório de Sistemas e Processos Químicos (LSPQ), Maringá State University, Av. Colombo, 5790, Zona 7, Maringá-PR, 87020-900, Brazil. *Autor correspondente: fcthaisa@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – A desoxigenação catalítica de óleos vegetais é rota promissora para produção de combustíveis sustentáveis. Por isso, neste trabalho avaliou-se o desempenho de uma sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada por síntese direta com lantânio (Si/La = 20) na desoxigenação de óleo de soja bruto, em comparação com a SBA-15 não modificada. Os ensaios foram realizados em leito fixo a 450 °C, 1 atm, sob H₂, com análise dos produtos por CG-EM. A dopagem com La manteve a estrutura hexagonal e elevou a acidez de Lewis, refletindo-se no perfil de produtos. O catalisador LaSBA-15 aumentou a produção total de hidrocarbonetos líquidos e apresentou rendimentos superiores nas frações de querosene (C₁₀–C₁₄) e gasolina (C₅–C₉) quando comparado à SBA-15 pura, evidenciando que a dopagem com lantânio é uma estratégia eficaz para direcionar a seletividade rumo a combustíveis de maior valor comercial.

Palavras-chave: Hidrodesoxigenação, Óleo de soja, Hidrocarbonetos verdes.

ABSTRACT - Catalytic deoxygenation of vegetable oils is a promising route for producing sustainable fuels. In this work, we evaluated the performance of mesoporous silica SBA-15 functionalized by direct synthesis with lanthanum (Si/La = 20) in the deoxygenation of crude soybean oil, compared with unmodified SBA-15. Experiments were carried out in a fixed-bed reactor at 450 °C and 1 atm under H₂, and the products were analyzed by GC-MS. Lanthanum doping preserved the hexagonal structure and increased the Lewis acidity, which was reflected in the product distribution. The LaSBA-15 catalyst increased the overall yield of liquid hydrocarbons and delivered higher yields in the kerosene (C₁₀–C₁₄) and gasoline (C₅–C₉) ranges compared with bare SBA-15, demonstrating that lanthanum doping is an effective strategy for steering selectivity toward higher-value fuels.

Keywords: Hydrodeoxygenation, Soybean oil, Green hydrocarbon.

Introdução

A escassez de energia e os impactos ambientais decorrentes da queima de combustíveis fósseis estimulam o desenvolvimento de combustíveis líquidos derivados de biomassa (1). Uma das formas de se obter combustíveis estruturalmente análogos aos derivados fósseis é por meio da desoxigenação catalítica de triglicerídeos de óleos vegetais.

O catalisador exerce papel fundamental tanto na conversão quanto na distribuição de produtos, pois suas propriedades ácidas-básicas e a arquitetura dos poros determinam quais reações predominam e qual será o rendimento de cada fração (2). As zeólitas microporosas como a ZSM-5 exibem alta acidez, no entanto, a natureza estreita dos poros desse material limita o rendimento de produtos líquidos. Nesse contexto, destaca-se o uso de peneiras mesoporosas, que podem ampliar a difusão de moléculas volumosas e aumentar o rendimento de produtos líquidos (3). Entre esses materiais, a sílica SBA-15 alia alta área superficial de poros e pode ser funcionalizada com metais. A inclusão de lantânio eleva a acidez de Lewis e pode direcionar a seletividade para a fração querosene verde. Este trabalho avalia o desempenho de uma SBA-15

contendo lantânio (Si/La = 20) na desoxigenação de óleo de soja em leito fixo, comparando-a à SBA-15 pura.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Primeiramente, TEOS e uma determinada quantidade da fonte do metal na proporção Si/La = 20 foram adicionados numa solução de P123 dissolvido em HCl e mantidos sob agitação por 24 h e temperatura de 38°C. Posteriormente, o gel foi transferido para autoclaves de Teflon e mantidos a 100°C por 24 h. Após essa primeira etapa, o gel foi resfriado, a acidez foi ajustada ainda no recipiente de Teflon com NH₃OH e então retornado à autoclave por mais 24 h em 100°C. O sólido precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada em excesso e seco em estufa a 100°C. A amostra foi calcinada sob atmosfera de nitrogênio por 2 h, a 550 °C e posteriormente sob fluxo de ar sintético por mais 2 h (4). A caracterização morfológica das amostras foi feita por fisissorção de N₂ enquanto a acidez da LaSBA-15 foi quantificada por dessorção à temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃).

Testes catalíticos

Os testes foram conduzidos em um micro reator de leito fixo a 450°C, sob fluxo de 42 mL min⁻¹ de hidrogênio, 1 atm e 0,5 g de catalisador. O óleo de soja foi bombeado para o sistema por uma bomba peristáltica a uma velocidade espacial horária mássica (WHSV) de 3,6 h⁻¹. As amostras líquidas foram retiradas após 30 min de reação e metiladas para posterior leitura por CG-MS.

Resultados e Discussão

A incorporação de lantânio na SBA-15 aumentou a área superficial específica de 566 para 667 m² g⁻¹ e o volume de poros de 0,99 para 1,18 cm³ g⁻¹, indicando maior acessibilidade interna, enquanto o diâmetro médio de poro contraiu-se ligeiramente de 8,5 para 6,8 nm. Essa combinação sugere que a mesoestrutura hexagonal do material foi preservada e até tornou-se mais rugosa, sem bloqueio de canais. Os parâmetros texturais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise textural da SBA-15 pura e LaSBA-15

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _p (nm)
SBA-15	566	0.99	8.50
LaSBA-15	667	1.18	6.80

Foi possível observar que a LaSBA-15 apresentou picos em temperaturas moderada e alta, conforme pode ser observado na Figura 1. A acidez total foi de 0,758 μmol g_{cat}⁻¹, valor considerado moderado. O pico associado à acidez forte corresponde a cerca de 37% desse total, forte o bastante para ativar a quebra de C–O em triglicerídeos, porém não excessivo a ponto de favorecer craqueamento profundo.

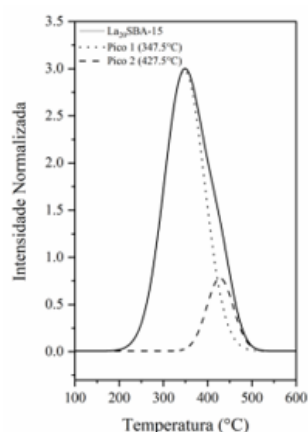


Figura 1. Perfil de dessorção à temperatura programada de NH₃ da LaSBA-15

O rendimento (Y) da reação foi calculado a partir da razão entre a fração mássica de combustível desejada pela fração mássica de óleo alimentado e está ilustrado na Figura 2. A introdução de La praticamente dobra a produção total frações líquidas e redireciona o perfil para cadeias médias (C₁₀–C₁₄). Os rendimentos de gasolina e querosene sobem para 28% e 36%, respectivamente, mantendo o diesel em 22%.

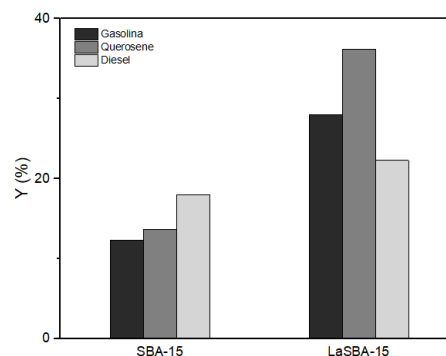


Figura 2. Rendimento das frações de combustíveis sobre SBA-15 e LaSBA-15 (30 min, 450°C)

Esse ganho é coerente com a caracterização textural e ácida, que aponta maior acessibilidade de poros e maior densidade de sítios de Lewis capazes de promover hidrodesoxigenação seletiva.

Conclusões

A modificação da SBA-15 com La preservou a característica mesoporosa do material, aumentou a área superficial e introduziu sítios de Lewis médios-fortes. A LaSBA-15 direcionou a conversão de óleo de soja para hidrocarbonetos C₁₀–C₁₄, dobrando a produção de fração querosene em relação à SBA-15 pura. Dessa forma, a LaSBA-15 demonstra potencial para obter hidrocarbonetos renováveis, conciliando alta atividade e seletividade.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq e ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

Referências

1. C.W. Su et al., Energy **2023**, 274, 127304.
2. C.T.L. Chew; S. Bhatia, Bioresour. Technol. **2009**, 100, 2540-2545.
3. A. Ishihara, Fuel Process. Technol. **2019**, 194, 106116.
4. D. Li; G. Chen; X. Wang, J. Rare Earths **2008**, 26, 717-721.