

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ALQUILAÇÃO DE ISOBUTANO COM 2-BUTENO: EFEITO DO CÁTION DE COMPENSAÇÃO NA TRANSFERÊNCIA DE HIDRETO

Nilton Rosenbach Jr.¹, Alex Pires Alves dos Santos¹, Claudio J. A. Mota¹

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT
Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, cmota@iq.ufrj.br

Resumo – Este estudo mostra que a alquilação de isobutano com 2-buteno catalisada por zeólitas Y trocada com cátions Ag^{+} e Cu^{2+} depende fortemente da capacidade de transferência de hidreto do catalisador. As reações foram realizadas em fase gasosa a 50°C. Para efeitos de comparação, os catalisadores também foram avaliados em reações de alquilação de isobutano com 2-buteno a 50°C e 500 psi de pressão. A seletividade a n-butano nas reações de transferência de hidreto e a atividade catalítica, bem como, a seletividade a octanos e trimetilpentanos nas reações de alquilação de isobutano com 2-buteno foram acompanhadas por cromatografia em fase gasosa. Os resultados mostram que a zeólita Y trocada com Ag^{+} apresenta uma capacidade de promover reações de transferência de hidreto superior e, consequentemente, maior atividade catalítica em relação ao Cu^{2+} nas reações de alquilação de isobutano com 2-buteno.

Palavras-Chave: transferência de hidreto; alquilação; catálise

Abstract – This study show that the isobutane/2-butene alkylation catalyzed by AgY and CuY zeolite is strongly dependent of the hydride transfer capability of the catalyst. The reactions were carried out in gas phase at 50°C. For comparing purpose, the catalysts were also evaluated in isobutane/2-butene alkylation at 50°C and 500 psi, in liquid phase. Selectivity to n-butane in the hydride transfer reactions and catalyst activity and selectivity to octane and trimethylpentanes were followed by gas chromatography. The results indicate that the Y zeolite exchange with Ag^{+} present a higher capacity of promoting hydride transfer reactions and, consequently, higher catalytic activity compared to the Cu^{2+} in isobutane/2-butene alkylation.

Keywords: hydride transfer, alkylation, catalysis

1. Introdução

Os processos de alquilação de isoparafinas com olefinas ocuparão cada vez mais um lugar de destaque na indústria de refino do petróleo, tendo-se em vista a produção de uma gasolina de maior qualidade e menos prejudicial ao meio ambiente. O principal entrave à implantação de novas unidades de alquilação se deve ao fato de que os catalisadores comerciais (H_2SO_4 e HF) são dispendiosos e representam um risco ambiental concreto. A substituição desses ácidos por outros catalisadores menos agressivos e dispendiosos constitui objeto de intensa investigação. As zeólitas representam uma alternativa em potencial; e, de fato, são extremamente ativas como catalisadores de alquilação. No entanto, sua atividade catalítica decresce rapidamente; inviabilizando qualquer aplicação comercial (Seddon, 1992; Corma, 1993; Rao, 1996; Rhodes, 2000; Hommeltoft, 2001).

Nesse caso, alguns autores sugerem que a atividade catalítica depende fortemente da capacidade de transferência de hidreto da zeólita. Com efeito, as reações de transferência de hidreto são responsáveis pela propagação do ciclo auto-catalítico e pela dessorção dos produtos, conforme mostra o esquema representado na Figura 1. Na medida em que não há dessorção dos produtos, ocorrem sucessivas etapas de alquilação que resultam na formação de espécies oligoméricas que obstruem os poros, cavidades e canais da zeólita. Ademais, os sítios ácidos de Brønsted, presentes na superfície desses catalisadores, favorecem a adsorção de hidrocarbonetos insaturados em detrimento aos saturados e elevam as taxas de oligomerização que resultam na rápida desativação do catalisador (Weitkamp, 1997 e 1999).

Recentemente, mostramos que zeólitas Y trocadas com íons metálicos são capazes de catalisar a alquilação de isobutano com 2-butenos, na presença de um iniciador. Nessa abordagem, as taxas de desativação diminuem sensivelmente, pois os catalisadores não apresentam sítios ácidos de Brønsted. Com efeito, é possível diminuir as taxas de oligomerização, na medida em que a concentração de olefina nas proximidades do sítio ativo é menor. Essa abordagem possibilita o desenvolvimento de um catalisador sólido com grande potencial de aplicação comercial.

Neste trabalho, avaliamos o efeito dos íons metálicos em reações de transferência de hidreto catalisadas por zeólitas Y. Essas mesmas zeólitas também foram avaliadas em reações de alquilação de isobutano com 2-butenos, tendo-se em vista uma correlação entre a capacidade de transferência de hidreto e o desempenho catalítico desses materiais.

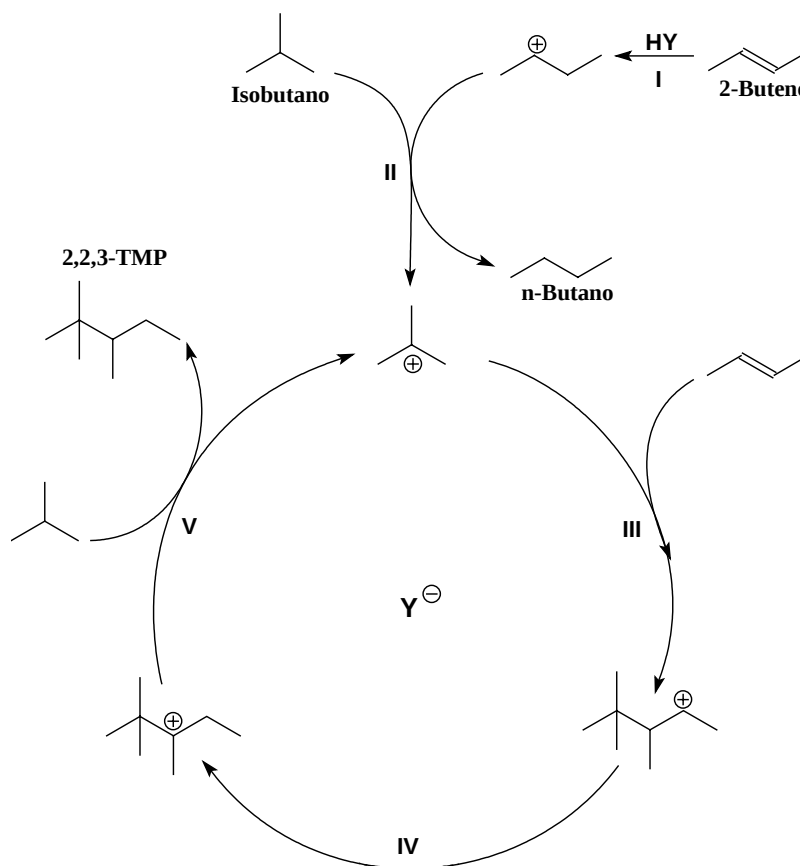


Figura 1. Alquilação de isobutano com 2-butenos catalisada por uma zeólita HY

2. Seção Experimental

As zeólitas utilizadas neste estudo foram preparadas de acordo com metodologias tradicionais de troca iônica, a partir de uma NaY (Si/Al 2,6; área BET $728 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) fornecida pela PETROBRAS. Neste estudo foram utilizadas zeólitas trocadas com Ag^{1+} e Cu^{2+} em cerca de 50% dos contra-íons.

As reações de transferência de hidreto e de alquilação de isobutano com 2-butenos foram realizadas a 50°C . Em todas as reações, os catalisadores foram inicialmente submetidos a um aquecimento programado ($3,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), sob vazão contínua de ar sintético até atingir 450°C . Em seguida, o aquecimento era interrompido até o reator atingir a temperatura da reação.

2.1. Reações de Transferência de Hidreto

As reações de transferência de hidreto foram realizadas a temperatura ambiente e em uma unidade de vidro acoplada a um cromatógrafo (HP 6850) e operada em fluxo contínuo. Uma mistura de iso-pentano com 2-cloro-butano, acondicionada em um saturador, era preparada de modo que a proporção molar da fase gasosa fosse de 3:1. Essa mistura gasosa era então desviada para um reator de leito fixo (tubo de vidro em formato de U), utilizando-se N_2 ($20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) como gás vetor. Os produtos da reação eram separados por meio de uma coluna com fase estacionária de metilsilicone, mantida a 30°C (isoterma), e identificados por meio de padrões disponíveis.

2.2. Reações de Alquilação

As reações de alquilação de isobutano com 2-butenos foram realizadas em uma unidade de aço inoxidável acoplada a um cromatógrafo (HP 6850) e operada em fluxo contínuo, utilizando-se uma mistura líquida de isobutano com *trans*-2-butenos (razão molar 10:1) como carga de um reator tubular (leito fixo) de aço inoxidável. No início de

todas as reações, utilizava-se como carga do reator, durante um determinado intervalo de tempo, uma outra mistura líquida de isobutano com *trans*-2-butenos e 2-cloro-butano. Esse intervalo era suficiente para adicionar cerca de um (AgY) ou dois (CuY) equivalentes do halogeneto a um quarto dos contra-íons (em 2 g de catalisador) da zeólita. Após o pré-tratamento, o reator era pressurizado com N₂ e isolado. Em seguida, a mistura era bombeada por um *by pass* até a pressão do sistema atingir 500 psi. Essa pressão era mantida indiretamente pelo controle do fluxo da mistura, exercido por uma válvula micrométrica. Após a pressurização do sistema, o fluxo da mistura era desviado para o reator. Em ambos os casos – à saída do *by pass* ou do reator – o efluente era vaporizado e diluído com N₂ (30 ml.min⁻¹). A vaporização se dava pela expansão do efluente, submetido à uma brusca redução de pressão na válvula micrométrica e pelo aumento de temperatura na linha aquecida que conduzia ao cromatógrafo.

Em todos os teste catalíticos a amostragem se dava em intervalos de 5 min., por meio de uma válvula pneumática existente nesse modelo de cromatógrafo. Os produtos eram separados por uma coluna de sílica fundida revestida com metil silicone (10m x 0,20mm x 0,33µm) e identificados por meio de padrões disponíveis ou dados obtidos por meio de espectrometria de massa.

3. Resultados e Discussão

De acordo com Guisnet *et al* (1995), a capacidade de transferência de hidreto pode ser estimada em função da quantidade de n-butano formado no início das reações entre olefinas e isoparafinas (esquema representado na Figura 1), quando as espécies intermediárias da alquilação de isobutano com 2-butenos são formadas (iniciação). Após esse período de iniciação, a quantidade de n-butano decresce em função de processos que resultam na desativação do catalisador. A Figura 2 mostra a seletividade a n-butano das zeólitas Y trocada com íons metálicos ao longo do tempo em reações de transferência de hidreto envolvendo um halogeneto de alquila (2-cloro-butano) e uma isoparafina (isopentano). De acordo com essa figura, as taxas de transferência de hidreto são extremamente elevadas no início da reação, pois, nesse momento, a seletividade a n-butano aumenta significativamente. Entretanto, esse aumento não ultrapassa os vinte minutos, havendo um rápido decréscimo da quantidade de n-butano formado nas reações de transferência de hidreto. Observa-se ainda, nessa figura, que o desempenho da zeólita Y trocada com Ag é superior ao das demais zeólitas, pois a taxa de formação de n-butano é maior nesse caso, no início da reação.

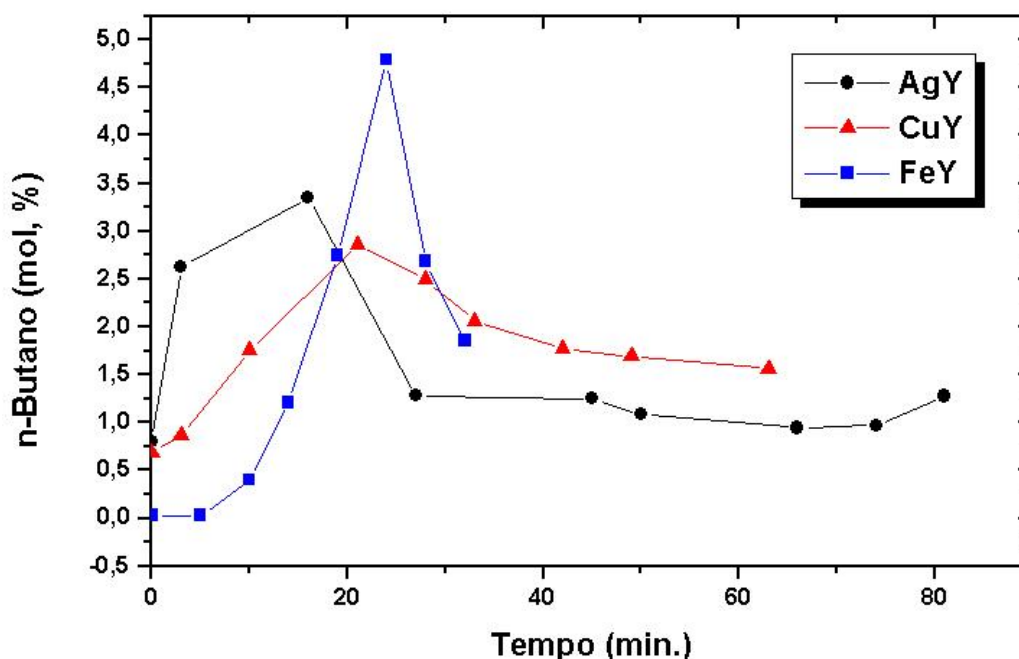


Figura 2. Seletividade a n-butano em função do tempo nas reações de transferência de hidreto.

A Figura 3 mostra a conversão de 2-butenos ao longo do tempo em zeólitas Y trocada com íons metálicos. Os resultados indicam que, nessas condições, a zeólita AgY apresenta um desempenho catalítico ligeiramente superior, pois a taxa de conversão de 2-butenos decresce mais lentamente. Observa-se ainda, nessa figura, que a conversão de 2-butenos decresce com mais intensidade a partir dos 20 minutos. Há uma correlação entre esse comportamento e aquele observado nas reações de transferência de hidreto. Com efeito, a redução das taxas de transferência de hidreto está diretamente associada aos processos que resultam na desativação dos catalisadores. No momento em que essas taxas diminuem, a dessorção dos produtos não ocorre, elevando as taxas de oligomerização que resultam na desativação do catalisador.

Por outro lado, a redução da taxa de conversão de 2-butenos pode estar associada a uma diminuição da concentração das espécies intermediárias, tendo-se em vista sua adição ocorre apenas no início da reação. Ou seja, nessa abordagem, a redução da taxa de conversão de 2-butenos não estaria associada aos processos que resultam na desativação do catalisador.

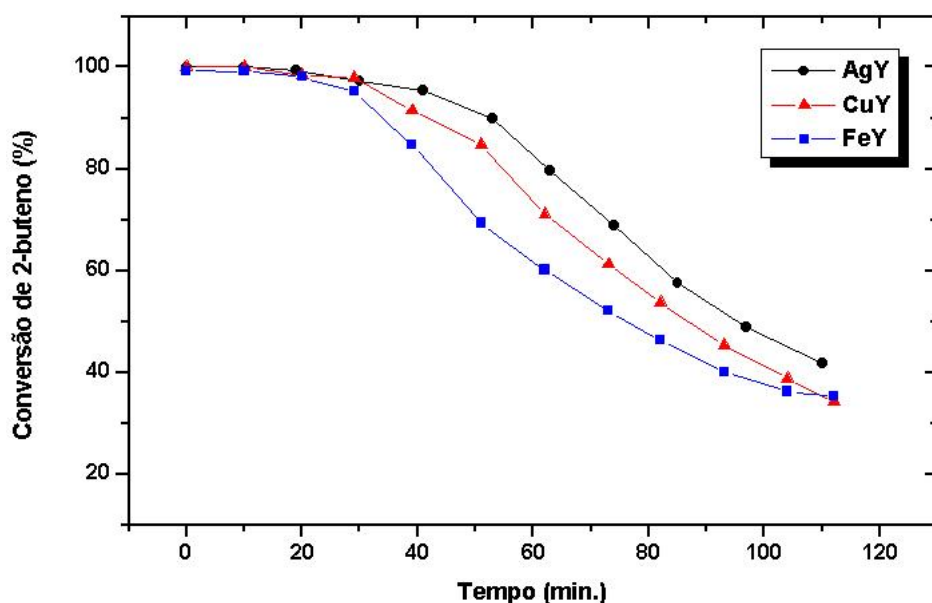


Figura 3. Conversão de 2-butenos em função do tempo obtida nas reações de alquilação de isobutano com 2-butenos em fase líquida a 50°C e 500 psi.

O mesmo comportamento é observado em relação a seletividade desses catalisadores a octanos, conforme pode ser observado Figura 4. Os trimetil-pentanos constituem os principais componentes dessa fração de hidrocarbonetos, nos momentos iniciais da reação, quando a conversão de 2-butenos é alta, conforme é possível constatar nessa figura. Todavia a concentração de trimetil-pentanos decresce com o tempo. Essa redução é resultado da diminuição das taxas de transferência de hidreto.

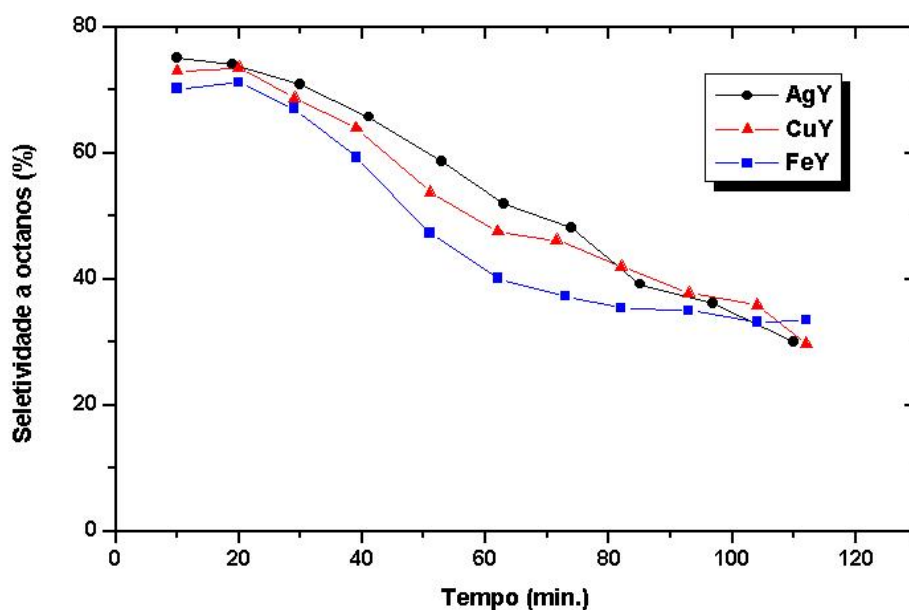


Figura 4. Seletividade a octanos em função do tempo obtida nas reações de alquilação de isobutano com 2-butenos em fase líquida a 50°C e 500 psi.

4. Considerações Finais

As zeólitas Y trocadas com íons metálicos (Ag^+ e Cu^{2+}) são capazes de promover a reação de transferência de hidreto. Os resultados mostram que o cátion Ag^{1+} potencializa essa capacidade em relação ao Cu^{2+} . Por outro lado, essa zeólita apresentou uma atividade catalítica ligeiramente superior na alquilação de isobutano com 2-butenos. Esse resultado sugere que a capacidade de transferência de hidreto influencia significativamente a atividade catalítica, conforme sugerido pela literatura.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da, FAPERJ, FINEP/CTPETRO, CAPES, CNPq, PRH-ANP e PETROBRAS.

6. Referências

- CORMA, A. & MARTÍNEZ, A. Chemistry, catalyst and process for isoparaffin-olefin alkylation: Atual situation and future trends. *Catal. Ver.-Sci. Eng.*, 35 (4), 483-570, 1993.
- GUISNET, M. Reactions involved in the alkylation of isobutane with 2-butene and with propene on a USHY zeolite. *Appl. Catal. A: Gen.* 128, 243-257, 1995.
- HOMMELTOFT, S. I. Isobutane alkylation: Recent developments and future perspectives. *App. Catal. A: Gen.*, 221, 421-428, 2001.
- RAO, P. & VATCHA, S. R. Solid-acid alkylation process development is at crucial stage. *Oil and Gas J.*, 94 (37), 56-61, 1996.
- RHODES, A. K. Alkylation in new fuels era. *The Oil & Gas J.*, 49-59, 2000.
- SEDDON, D. Reformulated gasoline opportunities for catalyst technology. *Catal. Today*, 15, 1, 1992.
- WEITKAMP, J. & TRAA, Y. Alkylation of isobutane with alkenes on solid catalysts. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, H. Knözinger and J. Weitkamp Eds., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, v. 4, 2039-2069, 1997.
- WEITKAMP, J. & TRAA, Y. Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? *Catal. Today*, 49, 193-199, 1999.