

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## **TÍTULO DO TRABALHO:**

Rota alternativa para formação de combustíveis oxigenados a partir de clorometano sobre zeólitas: Uma nova forma de aproveitamento do gás natural.

## **AUTORES:**

Daniella R. Fernandes & Cláudio J. A. Mota

## **INSTITUIÇÃO:**

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Av Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco A, 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil.

## ROTA ALTERNATIVA PARA FORMAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS A PARTIR DE CLOROMETANO SOBRE ZEÓLITAS: UMA NOVA FORMA DE APROVEITAMENTO DO GÁS NATURAL.

### Abstract

The catalytic hydrolysis of chloromethane was studied over metal-exchanged zeolite Y (NaY, KY, CsY, MgY, CuY and FeY), as an alternative route possible to oxygenated fuels formation, such as methanol and dimethyl ether. All catalysts showed higher conversions than the blank reaction in the temperature range between 453 and 673 K. Methanol was the major product on all catalysts, with selectivity ranging from 76 to 95%. Dimethyl ether (DME) was the other major product formed with selectivity of 5 to 7% over alkaline cation-exchanged zeolite Y and 10 to 24% over the zeolites exchanged with polyvalent cations. The higher selectivity to DME over MgY, CuY and FeY is associated with the presence of stronger acid sites with respect to NaY.

### Introdução

A elevação dos preços do óleo, o aumento das reservas de gás natural no Brasil, a possibilidade de novas tecnologias de exploração desse gás e, principalmente, a procura por combustíveis menos poluentes ao meio ambiente, foram um conjunto de fatores que motivaram a busca por alternativas para a substituição do petróleo. Nesse contexto, o gás natural passou a receber maior atenção, tendo-se em vista o seu aproveitamento. Contudo, as transformações químicas do gás natural são difíceis e se restringem em poucas reações, que usualmente demandam um consumo energético elevado; como é o caso, por exemplo, da reação de formação do gás de síntese (1). Embora este seja o processo mais usual de transformação do gás natural, o custo energético elevado dessa reação diminui significativamente a competitividade do gás natural em relação a outras matérias primas.

Dentre os diversos usos do gás natural destacam-se a sua utilização como matéria-prima para produtos petroquímicos e combustíveis, os chamados processos de transformação química, onde a produção dos oxigenados metanol e dimetil éter estão inseridas através dos processos GTL (do inglês *gas to liquid*) e GTG (do inglês *gas to gas*), respectivamente. O dimetil éter (DME), especialmente, vem sendo considerado um produto multipropósito, devido as suas inúmeras aplicações (2). Ele tem sido utilizado como propelente em aerossóis em diversas áreas, em substituição aos compostos de clorofluorcarbonos tóxicos ao meio ambiente. Recentemente, o DME tem atraído a atenção mundial devido a seu uso potencial como substituto do óleo diesel. Motores a diesel podem queimar DME com pequenas modificações, alcançando mais baixas emissões de particulados e  $\text{NO}_x$ . Além disso, o DME pode ser usado como insumo em termoelétricas, como fonte de hidrogênio para células a combustível e como substituto do GLP, um produto de alta demanda social no Brasil.

A rota tradicional para produção de dimetil éter envolve a desidratação de metanol (3). Contudo, o principal problema associado a essa rota é o alto custo energético da produção do gás de síntese.

O presente estudo envolve uma rota alternativa de produção de metanol e dimetil éter a partir do clorometano. O clorometano é hidrolisado a metanol e, subsequentemente, este sofre uma desidratação a dimetil éter, em uma única etapa sobre a ação de catalisadores zeolíticos. A cloração do metano pode ser obtida industrialmente, sendo exotérmica por  $101 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Além disso, o ácido clorídrico gerado na reação pode ser re-oxidado a cloro na presença de ar, ou ser usado diretamente na oxicloração do gás natural, fechando um ciclo industrial e, portanto, tornando o processo mais atrativo e limpo.

## Metodologia

### *Preparo do Catalisador*

Uma zeólita NaY comercial ( $\text{Si/Al} = 2,6$ ) foi submetida à troca iônica através do uso de soluções  $1 \text{ mol L}^{-1}$  dos sais de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  a temperatura ambiente por 24h. Em seguida, a suspensão foi filtrada e a zeólita obtida foi lavada com excesso de água. As zeólitas trocadas foram secas a 393 K em estufa. Os catalisadores foram preparados por troca parcial relativa à quantidade total de sítios trocáveis. Para efeito de simplificação, os catalisadores estudados foram designados por NaY, KY, CsY, MgY, CuY e FeY.

### *Testes Catalíticos*

A hidrólise catalítica do clorometano foi realizada em unidade de vidro sobre fluxo contínuo, em reator de leito fixo de catalisador, acoplado em linha com um cromatógrafo a gás. Um esquema da unidade catalítica emprega pode ser observado na Figura 1. As zeólitas foram primeiramente pré-tratadas sob fluxo de nitrogênio ( $40 \text{ mL/min}$ ) a 773K por 1 h, seguindo uma seqüência de programação ( $T_{\text{amb.}}$  até 473 K, permanecendo nesta temperatura por 20 minutos e, então, de 473 até 773 K a uma taxa de aquecimento de 2 K/min). O reator foi resfriado até 543 K, sob fluxo de nitrogênio ( $40 \text{ mL/min}$ ). Para iniciar a reação, trocou-se o fluxo de nitrogênio para o fluxo de clorometano em gás hélio (8%, v/v) e, logo em seguida, adicionou-se água com o auxílio de uma bomba seringa. As condições empregadas nos testes catalíticos foram WHSV entre  $8\text{-}10 \text{ h}^{-1}$  e razão molar de água-clorometano de aproximadamente 3. Um reator tipo U contendo CaO foi utilizado como trapa para adsorver tanto o ácido clorídrico gerado quanto a água em excesso na reação. Nem o clorometano e nem os oxigenados formados na reação são adsorvidos no reator contendo CaO a temperatura ambiente. As análises foram realizadas em um cromatógrafo à gás da Agilent modelo HP 6850 acoplado a um detector de ionização por chama e os produtos foram separados por meio de uma coluna DB-624.

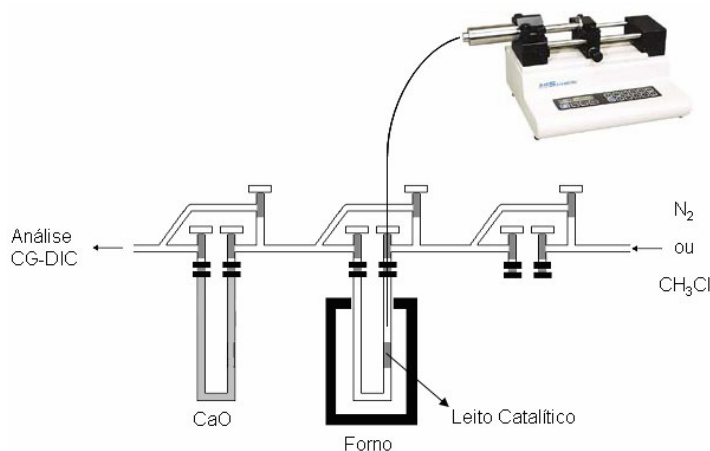
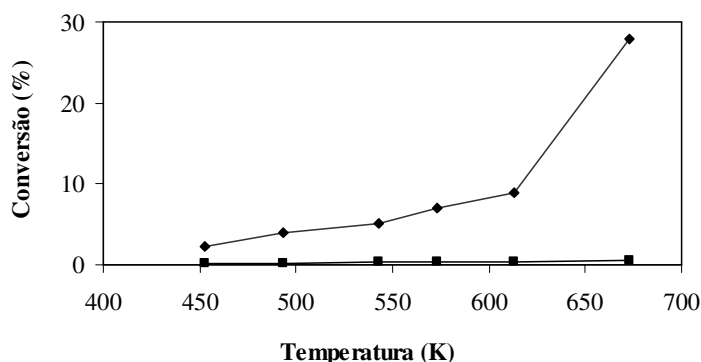


Figura 1: Esquema da unidade catalítica.

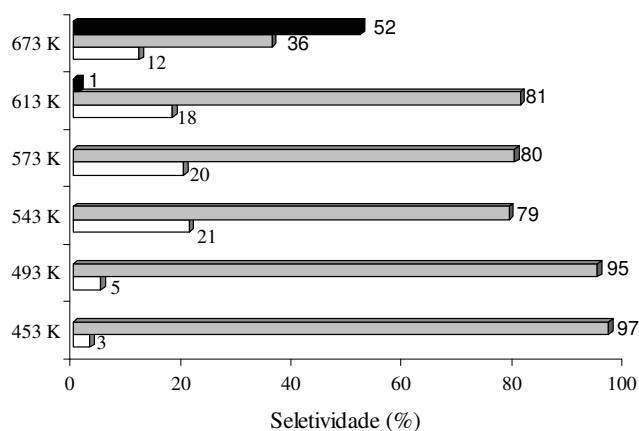
## Resultados e Discussão

A hidrólise catalítica de clorometano sobre a zeólita CuY foi estudada em uma faixa de temperatura de 453 a 673K. As figuras 2 e 3 mostram o efeito da temperatura na conversão e seletividade aos produtos, respectivamente. Foi possível observar que a 673K houve um aumento

significante na conversão de clorometano. Contudo, olefinas leves, tais como eteno e propeno, foram os produtos principais formados, indicando uma subsequente transformação de metanol em olefinas, de acordo com o chamado processo MTO (*methanol to olefins*) (4). Entretanto, a baixas temperaturas apenas o metanol e o dimetil éter são formados. O branco de reação não mostrou conversão significativa até 673K, indicando a atividade catalítica das zeólitas Y trocadas com metais na hidrólise do clorometano.



**Figura 2:** Efeito da temperatura na hidrólise do clorometano sobre zeólita CuY (◆) e no branco da reação (■).



**Figure 3:** Distribuição dos produtos da reação de hidrólise do clorometano sobre zeólita CuY em diferentes temperaturas: (■) hidrocarbonetos, (■) metanol, e (□) dimetil éter.

A Tabela 1 mostra os resultados catalíticos da hidrólise do clorometano sobre todos os catalisadores estudados a 543K. A comparação entre os catalisadores foi feita nesta temperatura para minimizar a formação de hidrocarbonetos como sub-produtos, assim como para manter o mesmo nível de conversão. Comparado ao branco de reação, todos os catalisadores foram ativos para a hidrólise do clorometano e apresentaram a mesma taxa de conversão, em aproximadamente mesma velocidade espacial (WHSV). Este resultado sugere que a ativação para cada catalisador zeolítico estudado foi similar, provavelmente envolvendo a coordenação do clorometano com o cátion metálico e subsequente formação do grupo metóxido adsorvido. Nenhuma desativação apreciável foi obtida durante o tempo de 120 minutos de reação.

**Tabela 1.** Hidrólise de clorometano sobre zeólitas Y trocadas com metais a 543K.

| Catalisador | Conversão (%) | Seletividade (%)                 |                    |                             |                             |                             |
|-------------|---------------|----------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|             |               | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> OH | C <sub>2</sub> <sup>=</sup> | C <sub>3</sub> <sup>=</sup> | C <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
| NaY         | 6,9           | 5                                | 95                 | -                           | -                           | -                           |
| KY          | 6,2           | 7                                | 93                 | -                           | -                           | -                           |
| CsY         | 6,3           | 7                                | 93                 | -                           | -                           | -                           |
| MgY         | 5,4           | 16                               | 76                 | 2                           | 3                           | 3                           |
| CuY         | 4,9           | 24                               | 76                 | -                           | -                           | -                           |
| FeY         | 8,4           | 10                               | 90                 | -                           | -                           | -                           |
| Branco      | 0,3           | -                                | 100                | -                           | -                           | -                           |

O metanol foi o produto majoritário sobre todos os catalisadores estudados, com seletividade variando de 76 a 95%. As zeólitas trocadas com cátions alcalinos mostraram a maior seletividade ao metanol (93 a 95%), enquanto que as trocadas com cátions di- e trivalentes mostraram-se menos seletivas (76 a 90%). O dimetil éter, segundo maior produto obtido, apresentou seletividade de 5 a 7% sobre as zeólitas trocadas com cátions alcalinos e 10 a 24% sobre as zeólitas MgY, CuY e FeY. Pequenas quantidades de hidrocarbonetos foram observadas sobre a zeólita MgY. O dimetil éter é normalmente formado pela desidratação do metanol sobre catalisadores ácidos (3). Sobre as zeólitas trocadas com magnésio, cobre e ferro, verificou-se uma maior seletividade ao DME quando comparado a zeólita NaY, provavelmente devido à presença de alguns sítios ácidos de Bronsted. A presença de cátions com alta valência na estrutura da zeólita pode vir a quebrar moléculas de hidratação, formando espécies do tipo hidroxí-cátion, que geram algum tipo de acidez na zeólita (5). Medidas de acidez, usando dessorção de n-butilamina a temperatura programada (Tabela 3), revelaram que as zeólitas trocadas com cátions de maior valência apresentaram uma maior distribuição de sítios ácidos fortes do que a zeólita NaY, possibilitando uma associação com a acidez de Bronsted, explicando assim os resultados de seletividade.

**Tabela 3:** Distribuição da força ácida de zeólitas a partir da termodessorção de n-butilamina sobre zeólitas. Valores em mmol/g de catalisador.

| Catalisador | Sítios ácidos médios (423-623 K) | Sítios ácidos fortes (623-773 K) |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|
| NaY         | 1.03                             | 0.26                             |
| MgY         | 1.23                             | 1.06                             |
| CuY         | 0.95                             | 1.75                             |
| FeY         | 2.98                             | 0.84                             |

Os dados de acidez mostraram que a zeólita NaY apresentou a menor distribuição de sítios dessorvidos na faixa de 623 a 773K, enquanto que a zeólita CuY apresentou a maior. Essa faixa de temperatura normalmente corresponde aos sítios ácidos fortes, enquanto que a faixa entre 423 a 623K corresponde aos sítios ácidos de média força ácida. Embora certos cuidados devam ser tomados ao interpretar a dessorção de n-butilamina sobre zeólitas trocadas com metais, torna-se claro que a alta seletividade ao DME, assim como a formação de hidrocarbonetos está associada às altas distribuições

dos sítios ácidos fortes, sugerindo a possível presença de sítios ácidos de Bronsted nas zeólitas MgY, CuY e FeY.

### Conclusões

A hidrólise de clorometano pode ser realizada sobre zeólitas Y trocadas com cátions metálicos. Todos os catalisadores testados apresentaram conversões maiores que o branco da reação. O metanol foi o principal produto formado sobre todos os catalisadores na faixa de conversão estudada. As zeólitas trocadas com cátions de maior valência (magnésio, cobre e ferro) apresentaram maior seletividade ao DME do que as zeólitas trocadas com cátions alcalinos (sódio, potássio e cézio), provavelmente devido à presença dos sítios ácidos fortes, possivelmente associados à presença dos sítios de Bronsted. Portanto, baseado nos resultados, podemos sugerir a rota estudada como uma alternativa viável à rota tradicional baseada na formação de gás de síntese, propiciando um menor consumo energético e maiores benefícios ambientais.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte do CNPq, FINEP, FAPERJ, PRH-ANP e PETROBRAS.

### Referências Bibliográficas

- (1) Olah, G.Q.; Gupta, B.; Farina, M.; Felberg, J.D.; Ip, W.M.; Husain, A.; Karpeles, R.; Lammertsma, K.; Melhotra, A.K.; Trivedi, N.J.; Journal American Chemical Society. 1985, 107, 7097.
- (2) Mao, D.; Yang, W.; Kia, J.; Zhang, B.; Lu, G.; Journal of Molecular catalysis A: Chemical 2006, 250, 138.
- (3) M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman. *Applied catalysis A: General* 1997, 149, 289.
- (4) J. F. Haw, W. Soung, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 317.
- (5) Correa, R. J.; Mota, C. J. A; *Applied Catalysis A: General* 2003, 255, 255.