



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## ALQUILAÇÃO DE ISOBUTANO COM 2-BUTENO EM ZEÓLITA Y TROCADA COM ÍONS METÁLICOS

Nilton Rosenbach Jr, Claudio J. A. Mota

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

**Resumo** – Usualmente, a alquilação de isobutano com 2-buteno ocorre em condições ácidas extremas. Os processos industriais utilizam HF ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisadores. No entanto, esses ácidos, além do consumo elevado, são extremamente nocivos ao ambiente. Por conseguinte, sua substituição por catalisadores sólidos é extremamente almejada. Todavia, em sólidos ácidos, há uma rápida desativação do catalisador, habitualmente atribuída à oligomerização. Nesse caso, tal reação é extremamente favorecida pela adsorção preferencial de hidrocarbonetos insaturados, que ocorre nos sítios de Brønsted presentes na superfície desses catalisadores. Este estudo mostra que a reação pode ocorrer em zeólitas Y sem acidez de Brønsted, utilizando-se um halogeneto de alquila como iniciador, adicionado no início da reação. Nessa abordagem reduz-se o problema da oligomerização. As reações foram realizadas em fase líquida a 50°C e 450 psi, utilizando-se uma mistura isobutano/2-buteno com fração molar 10:1. A atividade catalítica e a seletividade a trimetil-pentanos e dimetil-hexanos de zeólitas Y trocadas com Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>++</sup> e Fe<sup>+++</sup> foram acompanhadas por cromatografia em fase gasosa. Para efeito de comparação, as reações também foram realizadas com uma zeólita HUSY. Comparativamente, as zeólitas AgY, CuY e FeY, nessa ordem, apresentaram um desempenho catalítico superior a HUSY.

Palavras-Chave: alquilação; hidrocarbonetos; zeólitas; catálise

**Abstract** – In industrial scale-process, isobutane/2-butene alkylation has been normally achieved under strong acids conditions, using HF or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as catalysts. Nevertheless, these acids present problems such as high consumption and environmental risk. Therefore, there is a strong interest in substituting them by solid catalysts. However, over solid acids, there is a fast deactivation, usually attributed to oligomerization, occurring on Brønsted sites, that preferentially adsorb the unsaturated hydrocarbons. This study shows that the reaction can occur on zeolites Y without Brønsted acid sites, using an alkyl halide as initiator, added to the feed in the initial moments of the reaction. In this approach the oligomerization problem is minimized. The reactions were carried out in liquid phase at 50°C and 450 lb/in<sup>2</sup>, using a mixture of isobutene/2-butene with a molar fraction of 10:1. Catalyst activity and selectivity to trimethylpentane and dimethylhexane for the Y zeolite exchange with Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>++</sup> and Fe<sup>+++</sup> were followed by on line capillary gas chromatography. For comparison purpose, the reaction was also carried out on a HUSY zeolite. All cation-exchanged zeolite presented a better performance than the protonic zeolite. The best performance was of the Y zeolite exchange with Ag<sup>+</sup>, followed by Cu<sup>++</sup> and Fe<sup>+++</sup> exchanged zeolites.

Keywords: alkylation; hydrocarbon; exchanged zeolites; catalysis

## 1. Introdução

A implementação de políticas ambientais que restringem os componentes empregados na formulação dos combustíveis, ocorrida nas últimas décadas, tem obrigado as refinarias a uma constante reformulação da gasolina, na tentativa de manter ou aumentar sua qualidade, minimizando-se os problemas ao homem e ao ambiente (Hommeltoft, 2001)

Os alquilados, que constituem a fração líquida de hidrocarbonetos que apresentam de cinco a oito átomos de carbono formada nos processos de alquilação de isobutano com butenos, tornar-se-ão extremamente importantes no ajuste da gasolina às restrições impostas por essas novas legislações, pois o combustível resultante dessa formulação, usualmente conhecido como gasolina reformulada (EUA), apresenta inúmeras vantagens, tais como queima limpa, baixa pressão de vapor, isenção de enxofre, alta octanagem, etc, (Rhodes, 2000; Seddon, 1992; Corma e Martínez, 1993). Deverá haver, portanto, nos próximos anos, um crescimento significativo da demanda por esses componentes. De fato, atualmente, as refinarias modernas já incorporam uma unidade de alquilação no processamento das frações leves do petróleo (Weitkamp e Traa, 1997).

A alquilação de isobutano com 2-buteno é uma reação catalisada por ácidos de Brønsted, cuja função, em princípio, é protonar a olefina e gerar uma concentração mínima das espécies intermediárias (íons carbênios). Após esse período de indução, dá-se início ao ciclo auto-catalítico, conforme mostra o esquema mecanístico apresentado na Figura 1 (Weitkamp e Traa, 1999).

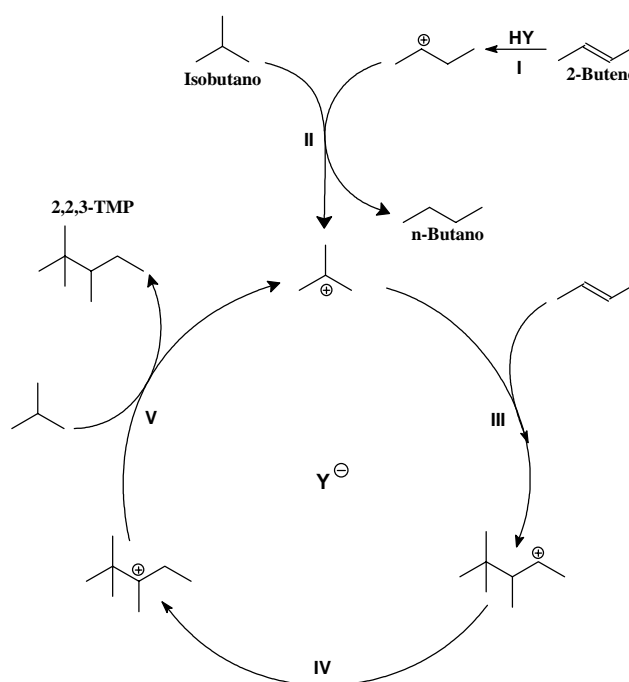


Figura 1 – Esquema mecanístico da alquilação de isobutano com 2-buteno catalisada por HY.

Os processos comerciais de alquilação utilizam ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou ácido fluorídrico (HF) como catalisadores. Esses ácidos, todavia, apresentam alguns inconvenientes. São extremamente corrosivos; por isso, sua estocagem, além de dispendiosa, representa um risco ambiental concreto. Ademais, HF e  $H_2SO_4$  representam 30% do custo total associado ao consumo de catalisadores no setor de refino de petróleo (Rao e Vatcha, 1996; Corma e Martínez, 1993).

Esses inconvenientes estimulam novos esforços no sentido de substituí-los por catalisadores sólidos. Atualmente, esses esforços concentram-se principalmente em duas alternativas. Uma delas consiste em imobilizar HF,  $H_2SO_4$  ou outro ácido líquido em suportes sólidos de alta área superficial. Nesse caso, entretanto, persistem alguns dos problemas associados aos processos em fase condensada. A outra alternativa consiste em desenvolver sólidos ácidos capazes de catalisar a reação de isoparafinas com olefinas. As zeólitas representam uma alternativa em potencial; e, de fato, são extremamente ativas como catalisadores de alquilação. No entanto, sua elevada atividade inicial decresce rapidamente, inviabilizando qualquer aplicação comercial. Esse decréscimo acelerado da atividade catalítica (desativação) é atribuído à formação de hidrocarbonetos de elevado peso molecular (depósitos carbonáceos ou coque), que não desorbem e obstruem os poros e cavidades da zeólita (Weitkamp e Traa, 1999). Usualmente, esse problema é atribuído aos sítios ácidos de Brønsted presentes na superfície do catalisador, nos quais ocorre preferencialmente a adsorção de hidrocarbonetos insaturados, favorecendo sucessivas etapas de alquilação que resultam na formação de oligômeros.

As zeólitas são aluminossilicatos que apresentam uma estrutura tridimensional formada pela associação de tetraedros de silício ( $SiO_4$ ) e alumínio ( $AlO_4$ ). A Figura 2 mostra a representação da estrutura de uma zeólita Y.

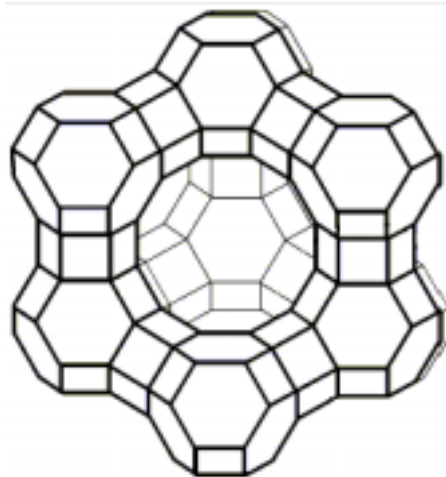


Figura 2 – Estrutura da zeólita Y

Esses materiais apresentam ainda em sua composição um cátion de compensação ou contra-íon de valência  $n$ , responsável pela neutralização da carga negativa proveniente da tetracoordenação do alumínio. Em geral, esse cátion é o sódio ( $\text{Na}^+$ ), pois a síntese desses materiais ocorre em meio alcalino. No entanto, o sódio pode ser substituído por outros cátions via troca iônica. A substituição dos íons sódio por cátions metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição e terras raras) ou não metálicos (amônio) modifica as características físico-químicas (estabilidade, adsorção, seletividade, atividade e outras) desses materiais (Giannetto, 1989). Daí a versatilidade das zeólitas em catálise.

Recentemente, Correa e Mota (2002) mostraram que zeólitas trocadas com íons metálicos podem interagir com halogenetos de alquila para dar reações de carbocátions. Essa reação poderia ser uma alternativa para o desenvolvimento de catalisadores sólidos de alquilação.

Neste estudo, investigou-se a atividade catalítica e a seletividade a octanos de zeólitas Y, sem acidez de Brønsted, trocadas com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$  e  $\text{Fe}^{+++}$ , em alquilação de isobutano com 2-buteno, utilizando-se um iniciador capaz de gerar uma concentração mínima das espécies intermediárias (íons carbênios). O desempenho catalítico dessas zeólitas foi comparado com o de uma zeólita protônica (HUSY).

## 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 2,8; área BET 728  $\text{m}^2/\text{g}$ ) fornecida pela PETROBRAS. Os níveis efetivos de troca iônica, analisados por fluorescência de raios X, foram: AgY (23%), CuY (28%) e FeY (34%). A zeólita HUSY (Si/Al global 2,6; área BET 566  $\text{m}^2/\text{g}$ ) também foi fornecida pela PETROBRAS.

As reações foram realizadas numa unidade de aço inoxidável acoplada a um cromatógrafo (HP 6850) e operada em fluxo contínuo. Uma mistura líquida de isobutano com *trans*-2-buteno (razão molar 10:1) era utilizada como carga de um reator tubular (leito fixo) de aço inoxidável. Inicialmente, submetia-se o catalisador a um aquecimento programado (3,5°C/min.), sob vazão contínua (30ml/min.) de  $\text{N}_2$  (AgY, CuY e FeY) ou ar sintético (HUSY), até atingir 450°C. Em seguida o aquecimento era interrompido até o reator atingir a temperatura da reação (50°C), ainda sob fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  ou ar sintético. Após o pré-tratamento da zeólita, o reator era pressurizado com  $\text{N}_2$  e isolado. A mistura era então bombeada por um *by pass* até a pressão atingir 500 psi. Essa pressão era mantida indiretamente pelo controle da vazão da mistura, exercido por uma válvula micrométrica acoplada ao *by pass*. Após a pressurização do sistema, o fluxo da mistura era então desviado para o reator. Havia uma queda de pressão, cujo ajuste em 450 psi também se dava pelo controle da vazão do efluente (mistura e produtos), exercido por uma válvula micrométrica acoplada à saída do reator. Esse ajuste possibilitava o controle indireto da velocidade espacial de 2-buteno em aproximadamente 1  $\text{h}^{-1}$ . Em ambos os casos – à saída do *by pass* ou do reator – o efluente era vaporizado e diluído com  $\text{N}_2$  (30 mL/min.). A vaporização se dava pela expansão do efluente, submetido a uma brusca redução de pressão na válvula micrométrica, e pelo aumento de temperatura na linha aquecida que conduzia ao cromatógrafo.

No início das reações com AgY, CuY e FeY, utilizava-se como carga do reator, durante um determinado intervalo de tempo, uma outra mistura líquida de isobutano com *trans*-2-buteno e 2-cloro-butano, armazenada em um cilindro acoplado à unidade. Esse intervalo de tempo era suficiente para adicionar cerca de um (AgY), dois (CuY) e três (FeY) equivalentes a um quarto dos contra-íons (em 2g de catalisador) do halogeneto.

Em todos os testes catalíticos, a amostragem se dava a cada 5 min. por meio de uma válvula pneumática existente nesse modelo de cromatógrafo e os produtos eram separados por uma coluna de sílica fundida revestida com metil silicone (10m x 0,20mm x 0,33 $\mu\text{m}$ ), mantida a 30°C (isoterma). Os valores de conversão de 2-buteno e

seletividade a octanos e trimetil-pentanos foram calculados, considerando-se apenas os produtos que apresentavam de quatro a oito átomos de carbono presentes no efluente.

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 3 mostra a conversão de 2-buteno em zeólitas Y trocada com íons metálicos e HUSY, ao longo do tempo.

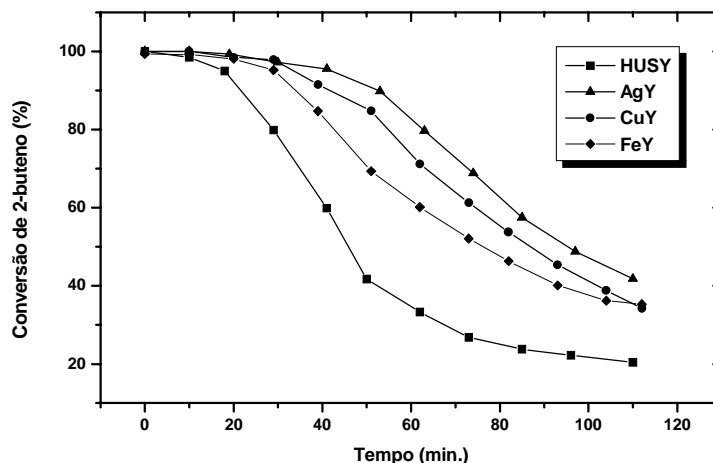


Figura 3 – Conversão de 2-buteno (% massa) em função do tempo obtida nos testes em fase líquida a 50°C.

Os resultados indicam que, nessas condições, a HUSY apresenta um desempenho catalítico inferior às demais zeólitas Y trocada com íons metálicos. De fato, a conversão de 2-buteno decresce rapidamente, conforme pode-se constatar nessa figura, enquanto AgY, CuY e FeY sustentam uma conversão total durante um intervalo de tempo significativamente maior.

O desempenho catalítico da zeólita Y trocada com íons  $\text{Ag}^+$  é ligeiramente superior às demais zeólitas, ao passo que FeY apresentou o pior desempenho em relação às demais zeólitas trocadas com íons metálicos. Mesmo assim, AgY, CuY e FeY apresentaram uma performance catalítica superior à HUSY, ao sustentarem a conversão de 2-buteno, durante um intervalo de tempo relativamente maior. Com efeito, o decréscimo da conversão de 2-buteno é rápido, segundo atesta a Figura 3. De acordo com a literatura, em se tratando de zeólitas protônicas como HUSY, esse comportamento não é singular. De fato, estudos realizados por Corma et al. (1996) mostraram que em alquilação de isobutano com 2-buteno catalisada por HUSY, a conversão de olefina apresenta um decréscimo extremamente rápido, em razão da rápida desativação experimentada por esses catalisadores. Em se tratando da zeólita Y trocadas com íons metálicos, tal comportamento pode, em princípio, estar associado ou à desativação pela presença de depósitos carbonáceos ou pela ausência de espécies intermediárias, que, eventualmente, desorvem como olefina. De acordo com a literatura, o decréscimo da conversão de 2-buteno é acompanhado pelo aumento do teor de olefinas com oito átomos de carbono (Weitkamp e Traa, 1997). De fato, esse comportamento foi observado apenas em HUSY.

O mesmo comportamento é observado em relação à seletividade desses catalisadores a octanos. Com efeito, a Figura 4 revela um decréscimo acelerado da quantidade de octanos, especialmente acentuado em HUSY. Ademais, a seletividade dessa zeólita a hidrocarbonetos com oito átomos de carbono é relativamente menor nos momentos iniciais da reação, quando a conversão de 2-buteno é maior. Esse resultado sugere que, em HUSY, as reações laterais responsáveis pela desativação do catalisador são mais efetivas que em AgY, CuY e FeY.

Os trimetil-pentanos constituem os principais componentes dessa fração de hidrocarbonetos nos momentos iniciais da reação, quando a conversão de 2-buteno é alta, conforme é possível constatar na Figura 5. Todavia, a concentração de trimetil-pentanos decresce acentuadamente com o tempo.

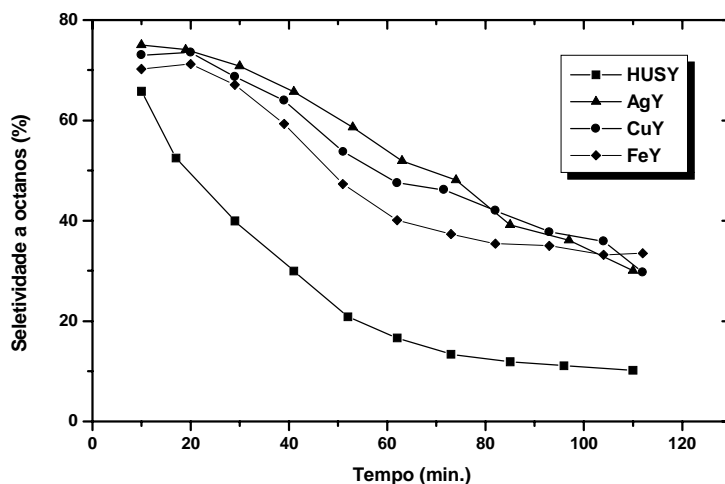


Figura 4 – Seletividade a octanos (% massa) em função do tempo obtida nos testes catalíticos realizados em fase líquida a 50°C.

De acordo com a literatura, a redução da taxa de transferência de hidreto é responsável pelo decréscimo da concentração de trimetil-pentanos e, conseqüentemente, pela desativação, na medida em que tais produtos não desorvem, podendo sofrer sucessivas etapas de alquilação (Weitkamp e Traa, 1997). Com efeito, a redução da taxa de transferência de hidreto é responsável pelo aumento da concentração de olefinas nessa fração de hidrocarbonetos, na medida em que os produtos desorvem, eliminando um próton. Por conseguinte, a concentração desses componentes (trimetil-pentanos e dimetil-hexanos), nessa fração, decresce acentuadamente. De acordo com a Figura 5, esse comportamento é mais acentuado em HUSY, haja vista que os processos de desativação são mais efetivos nessa zeólita.

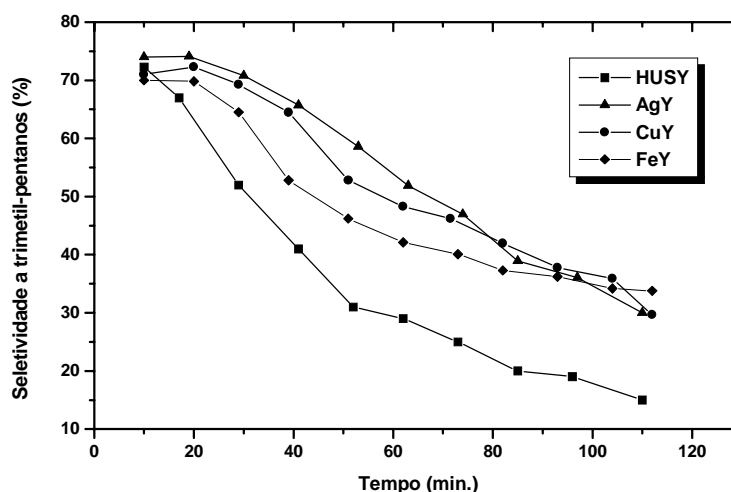


Figura 5 – Seletividade a trimetil-pentanos (% massa) em função do tempo obtida nos testes catalíticos realizados em fase líquida a 50°C.

A razão para uma taxa de desativação menor das zeólitas trocadas com íons metálicos em relação a HUSY pode ser associada a ausência de sítios ácidos de Brønsted, havendo, pois, menor favorecimento da adsorção de olefinas e, conseqüentemente, menor taxa de oligomerização.

#### 4. Considerações Finais

A zeólita Y trocada com íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$  e  $\text{Fe}^{+++}$ ) apresentaram uma performance catalítica superior à HUSY, na aquilação de isobutano com 2-buteno, na presença de 2-cloro-butano. Comparativamente, AgY mostrou um desempenho catalítico ligeiramente superior às demais zeólitas trocadas com íons metálicos, enquanto FeY apresentou o pior desempenho.

Esses resultados indicam que a utilização de zeólitas trocadas com íons metálicos, juntamente com um iniciador, capaz de gerar as espécies intermediárias (íons carbênicos), em alquilação de isobutano com 2-buteno, constitui um método em potencial para o desenvolvimento de um processo catalítico viável do ponto de vista comercial e sobretudo ambiental.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do PRONEX, FAPERJ, FINEP/CTPETRO, CAPES, CNPq e PETROBRAS

## 6. Referências Bibliográficas

- CORMA, A.; MARTÍNEZ, A. Chemistry, catalyst and process for isoparaffin-olefin alkylation: Actual situation and future trends. *Catal. Ver.-Sci. Eng.*, 35 (4), p. 483-570, 1993.
- CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ, C. The role of extraframework aluminum species in USY catalysts during isobutane/2-butene alkylation. *App. Catal. A:Gen.* 134 (1), p. 169-182, 1996.
- CORREA, R. J.; MOTA, C. J. A. S<sub>N</sub>2, E2 reactions of butylchlorides on NaY zeolite: a potential method for studying the formation and reactivity of alkoxy species on the zeolite surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, p. 4268-4274, 2002.
- GIANNETTO, G. Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1989.
- HOMMELTOFT, S. I. Isobutane alkylation recent developments and future perspectives. *App. Catal. A: Gen.*, 221, p. 421-428, 2001.
- RAO, P.; VATCHA, S. R. Solid-acid alkylation process development is at crucial stage. *Oil and Gas J.*, 94 (37), p. 56-61, 1996.
- RHODES, A. K. Alkylation in new fuels era. *The Oil & Gas J.*, august, p. 49-59, 2000.
- SEDDON, D. Reformulated gasoline opportunities for catalyst technology. *Catal. Today*, 15, p. 1-21, 1992.
- WEITKAMP, J.; TRAA, Y. Alkylation of isobutane with alkenes on solid catalysts. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Knözinger, H.; Weitkamp, J. Eds.), vol. 4, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p. 2039-2069, 1997.
- WEITKAMP, J.; TRAA, Y. Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? *Catal. Today*, 49, p. 193-199, 1999.