



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

### OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE DIELS-ALDER UTILIZADA NO MÉTODO UOP-326 PARA QUANTIFICAÇÃO DE DIENOS CONJUGADOS EM GASOLINAS DE FCC

Carolina Lins e Mello Pereira<sup>1</sup>, Carlos Roland Kaiser<sup>2</sup>, Rosane Aguiar da Silva San Gil<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, carolinsmp@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, kaiser@iq.ufrj.br, rsangil@iq.ufrj.br

Neste trabalho foi estudada a reação de Diels-Alder do anidrido maléico com dienos conjugados (1,3-ciclopentadieno, 1,3-butadieno), reação na qual baseia-se o método UOP-326. Foi verificado o efeito da variação do solvente (diclorometano, benzeno, tolueno) e do tempo de reação (10 a 180 minutos) em conjunto com o uso de técnicas analíticas mais atuais, como a Cromatografia em Fase Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e a Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Estas técnicas mostraram-se poderosas ferramentas analíticas, verificando-se que os melhores resultados são obtidos em solventes aromáticos, com tempos de reação bastante inferiores às 3 horas empregadas no método UOP-326.

Palavras-Chave: RMN; Diels-Alder; Número de Dienos

The Diels-Alder reaction with maleic anhydride and conjugate dienes (1,3-butadiene, 1,3-cyclopentadiene), bases in the UOP-326 method, was performed. The reaction was done using different solvents (benzene, toluene, dichloromethane), times (10 to 180 minutes) and actual analytical methods as High Resolution Gas Chromatography (HRGC) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). These techniques show be very powerful in the present analysis, leading to the conclusion that the best results involve aromatic solvents, with reaction time below the 3 hours used in the UOP-326 method.

Keywords: NMR, Diels-Alder, Diene Number

## 1. Introdução

No Brasil a produção de gasolinas é dependente do processo FCC (Craqueamento Catalítico de Fluidos), todavia esta gasolina pode apresentar certa instabilidade como a geração de goma. Atribui-se a formação desta goma a reações de polimerização onde os dienos conjugados seriam os iniciadores do processo. Portanto, a identificação e quantificação destes permitiria o desenvolvimento de estratégias para verificar a qualidade da gasolina. Nas refinarias de petróleo, os dienos conjugados são apenas quantificados, utilizando-se para isso o protocolo UOP-326.

O método UOP-326 baseia-se na reação de Diels-Alder (Figura 1) com anidrido maléico (em excesso): após refluxo (3 hrs) com uma amostra de gasolina, segue-se extração líquido-líquido e dosagem quantitativa do anidrido maléico não reagido por meio de uma titulação ácido/base. Entretanto, este método requer um longo tempo para a sua completa execução (em torno de cinco horas) o que é um ponto de estrangulamento no processo FCC, além de não fornecer qualquer informação sobre a identificação dos dienos. Desta forma, com o objetivo de otimizar este método paralelamente com o uso de técnicas analíticas mais atuais, estudamos reações utilizando dienos conjugados padrões (variando-se tempos reacionais e solventes) acompanhadas da identificação com análises de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Estas técnicas já vem sendo utilizadas na análise de petróleos e seus derivados, devido à rapidez e eficiência.

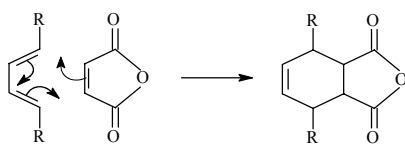


Figura 1. Reação de ciclo adição de um dieno conjugado com anidrido maleico

## 2. Experimental

### 2.1. Materias

O anidrido maléico (sigma, 95%) foi seco em dessecador. O ponto de fusão obtido ( 58°C) e espectro de infravermelho comprovaram a ausência de impurezas. O 1,3-butadieno (Aldrich, 99 + %) foi usado sem purificação e o 1,3-ciclopentadieno foi obtido através de destilação simples do 1,3-diciclopentadieno (Aldrich, 95%). Os solventes, benzeno (Merck, 98%), diclorometano (Merck, 98%) e tolueno (Tedia, HPLC) foram usados conforme recebidos.

### 2.2. Procedimento

A reação de 1,3-butadieno foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Weininger, Mai e Thornton (1964): reação de 1 mmol de anidrido maléico com 1 mmol de 1,3-butadieno em 25 ml do solvente (benzeno ou diclorometano) a temperatura ambiente. A reação de 1,3-ciclopentadieno foi feita como descrita por Jenkins e Costello (1946) e Rogers e Quan (1973): reação de 1 mmol de anidrido maléico com 1 mmol de 1,3-butadieno em 100 ml de diclorometano a temperatura ambiente. Os produtos foram purificados por extração aquosa do anidrido não reagido (converte-se a ácido) e evaporação dos solventes e dienos (não reagidos).

Para fins de comparação foi feita uma reação adaptada do método UOP-326 empregando o 1,3-ciclopentadieno: em uma solução 60% de anidrido maléico em tolueno foi adicionado o dieno e a mistura submetida a um refluxo de 3 horas; em seguida foi adicionado 15ml de água e a mistura refluxada por mais 15 min; já resfriada, a mistura foi extraída com éter e o solvente evaporado a vácuo.

## 3. Resultados e Discussão

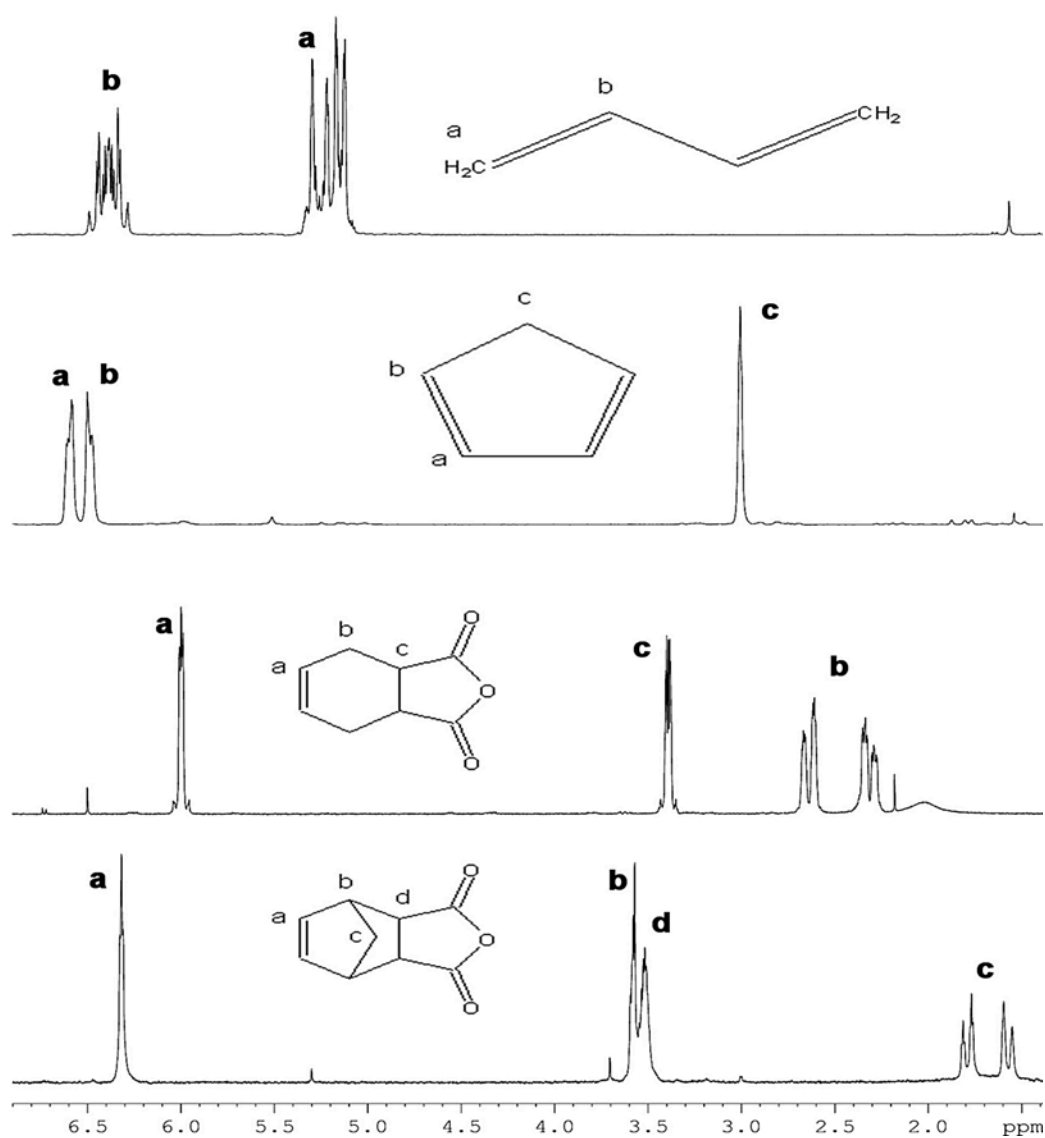
Inicialmente foi estudada a reação de Diels-Alder utilizando o 1,3-butadieno. Os resultados obtidos para o 1,3-butadieno, expressos na Tabela 1, mostram a influência da natureza do solvente, sendo o solvente aromático o que propiciou o melhor rendimento no mesmo tempo de reação. O efeito do solvente pode ser explicado através da solvatação, ou seja, quanto menos solvatado estiverem os reagentes, maior será o “contato” entre eles, tornando assim a reação mais rápida e eficiente. No estudo realizado a solvatação mostrou-se menos eficiente utilizando-se solvente aromático.

Foram feitas reações empregando o 1,3-ciclopentadieno visando a comparação com o método UOP-326. Os resultados obtidos (Tabela 1) sugerem que o tempo empregado no método padrão pode ser otimizado.

A Figura 2 apresenta os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos dienos conjugados e dos adutos formados. Pode-se observar o alto grau de pureza obtido nessas reações. A análise por CGAR confirma apenas o pico referente ao produto e ausência dos reagentes.

Tabela 1. Rendimento obtido com os dienos conjugados padrões.

Reagente	Solvente	Tempo de reação (min)	Rendimento
1,3-Butadieno	Benzeno	10	73%
1,3-Butadieno	Dicloro-Metano	10	26%
1,3-ciclopentadieno	Dicloro-Metano	10	100%
1,3-ciclopentadieno	Tolueno/Método UOP-326	180	67%

Figura 2. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de dienos e respectivos adutos.

#### 4. Conclusões

Observou-se que os procedimentos e as técnicas analíticas utilizadas foram eficientes para produção e caracterização dos adutos de Diels-Alder. A partir dos adutos produzidos, pode-se iniciar uma otimização do método UOP-326, utilizando as técnicas de RMN e CGAR, para quantificar os dienos conjugados presentes nas gasolinas FCC.

#### 5. Agradecimentos

ANP pelo apoio ao desenvolvimento da pesquisa no Brasil e ao incentivo do aperfeiçoamento de estudantes. E Aos professores Cláudio Mota e Maria Regina Loureiro por apoio no âmbito do IQ-UFRJ.

#### 6. Referências

- JENKINS E. F., COSTELLO E. J., An Improved Synthesis of cis- $\Delta$ -Tetrahydrophthalic and cis-Hexahydrophthalic Acid, *Journal of the American Chemical Society*, v. 68, p. 2733, 1946.
- ROGERS, F. E., QUAN S. W., Thermochemistry of the Diels-Alder Reaction. III. Heat of Addition of cyclopentadiene to Maleic Anhydride, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, p. 828-831, 1973.
- WEININGER, S. J., MAI V. T., THORNTON E. R., Mass Spectral Mechanisms. Homoallylic Participation in Fragmentation of Butadiene-Maleic Anhydride, *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, p. 3732-3735, 1964.