



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

## NOVA ROTA DE CONVERSÃO DE GÁS NATURAL UTILIZANDO DERIVADOS HALOGENADOS

Leandro A. Noronha<sup>1</sup>, E. Falabella Sousa Aguiar<sup>2</sup>, Claudio J. A. Mota<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco A, Cidade Universitária, Ilha do Fundão,  
Rio de Janeiro, 21949-990, [noronha@iq.ufrj.br](mailto:noronha@iq.ufrj.br)

<sup>2</sup> PETROBRAS/CENPES, Cidade Universitária, Ilha do Fundão,  
Rio de Janeiro, 21949-990

**Resumo** - O gás natural ocupará posição de importância nas próximas décadas do século XXI. Há atualmente uma crescente demanda por produtos petroquímicos, sobretudo eteno e propeno, que, com a oscilação do preço da nafta, estimulará o desenvolvimento de rotas alternativas de produção a partir do gás natural, como já acontece no Estado do Rio de Janeiro. Entre as principais tecnologias para o aproveitamento do gás natural surgem as rotas GTL (gas to liquid) para produção de hidrocarbonetos de maior cadeia. Neste trabalho estudou-se a transformação do clorometano a olefinas leves (eteno e propeno) e hidrocarbonetos de maiores cadeias hidrocarbônicas sobre catalisadores zeolíticos. Além disso, todas essas reações serão simuladas ocorrendo na superfície do catalisador, utilizando um modelo que representa bem a estrutura da zeólita.

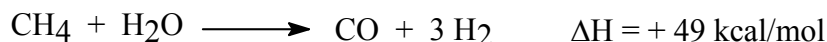
Palavras-Chave: zeólita; clorometano; olefinas; cálculos ab initio.

**Abstract** – Natural gas will have important position in the next decades. Nowadays, there is high demand for petrochemicals products, such as ethene and propene. With the nafta price variation, the development of alternative routes from natural gas will be stimulate, as occur in Rio de Janeiro. Between the main technologies for the natural gas use, arise the gas to liquids (GTL) routes for the conversion to hydrocarbons. Therefore, will be studied the transformation of methyl chloride to light olefins (ethene and propene) and other hydrocarbons in zeolitic catalysts. All of these reactions will be simulate occurring in the zeolitic surface, using a cluster that represents very much the catalyst structure.

Keywords: zeolite; methyl chloride; olefins; ab initio calculations.

## 1. Introdução

O gás natural terá um papel fundamental nos próximos anos, tendo sua participação na matriz energética nacional aumentada de forma expressiva. Todavia, os custos de transporte ou liquefação do gás natural, sobretudo em regiões remotas como a Amazônia, dificulta o aproveitamento mais racional das reservas. Desta forma, um processo de transformação que se destaca é o GTL (gas to liquid) que permite, assim, obter líquidos (gasolina, diesel) facilitando o escoamento. Esta tecnologia começa a ser competitiva com o preço do barril de petróleo e será a chave para o aproveitamento seguro e racional do gás natural no século XXI. A principal rota GTL envolve a formação de gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) e sua transformação em hidrocarbonetos pelo processo Fischer-Tropsch (FT). Entretanto, existem alguns inconvenientes nesta tecnologia. A reação de formação de gás de síntese (Equação 1) é altamente endotérmica, demandando muito consumo de energia e onerando muito os custos operacionais. Além disto, o processo Fischer-Tropsch produz hidrocarbonetos lineares, preferencialmente, o que afeta sobremaneira a octanagem da gasolina obtida.

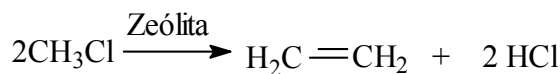


Equação 1: Reação de formação de gás de síntese

Foi estudado nesse trabalho a conversão de clorometano a olefinas sobre zeólitas e os resultados foram bastante interessantes, visto que os trabalhos ainda se encontram na fase inicial. Acredita-se que ajustando os parâmetros de reação, as seletividades a olefinas, produtos de interesse, serão aumentadas.

## 2. Objetivo

Neste trabalho estudou-se uma rota de conversão GTL evitando a formação de gás de síntese. Para isto, utilizou-se a transformação do clorometano a olefinas leves (eteno e propeno) e hidrocarbonetos de maiores cadeias hidrocarbônicas (Equação 2). Sabe-se que a cloração do metano é exotérmica por cerca de 23 kcal/mol e pode ser efetuada tanto de forma catalítica como não catalítica.



Equação 2. Reação de formação de olefinas

## 3. Metodologia

O trabalho foi dividido em duas frentes: uma experimental, na qual se estudou a conversão e seletividade da transformação do clorometano em olefinas leves, e outra teórica, onde simularam-se as reações ocorrendo na superfície do catalisador por meio de cálculos quânticos.

### 3.1. Parte experimental

Estudou-se a conversão de clorometano em reator de leito fixo contendo a zeólita, e acoplado em linha com cromatógrafo a gás. A unidade catalítica é composta por três partes. A primeira é um saturador no qual pode-se colocar qualquer composto líquido que queira-se reagir. A segunda é o reator contendo a zeólita. E a terceira é um tubo em U contendo óxido de bário para proteger o cromatógrafo de substâncias corrosivas geradas na reação. A zeólita foi pré-tratada a 500°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 2°C/min até 150°C e de 5°C/min de 150 a 500°C.

### 3.2. Parte teórica

- Cálculos ab initio em nível B3LYP/6-31G\*\*
- Cálculos das superfícies de energia potencial das reações de clorometano para formação de olefinas e dimetiléter em zeólitas.
- Utilização do modelo T6, representativo da estrutura da zeólita, conforme pode ser visto na figura 1.

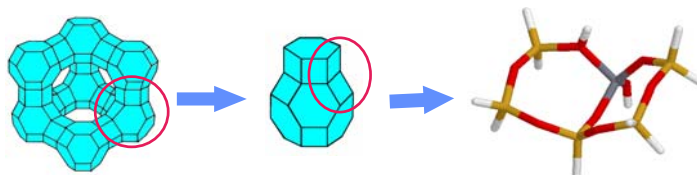


Figura 1: Representação do modelo T6

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Parte experimental

Foi estudada a conversão de clorometano sobre zeólita HZSM5 em três temperaturas diferentes, 325°C, 375°C e 425°C. As figuras 2 e 3 mostram, respectivamente, a conversão e seletividade para a transformação do clorometano, contra o tempo de reação a 425°C. Pode-se notar que o catalisador mantém uma conversão constante ao longo do tempo, indicando baixa desativação. Conforme pode ser visto na figura 3, o produto principal formado nestas condições foi propano. A seletividade a propeno e eteno, produtos de interesse petroquímico, ficou em torno de 15-20%.

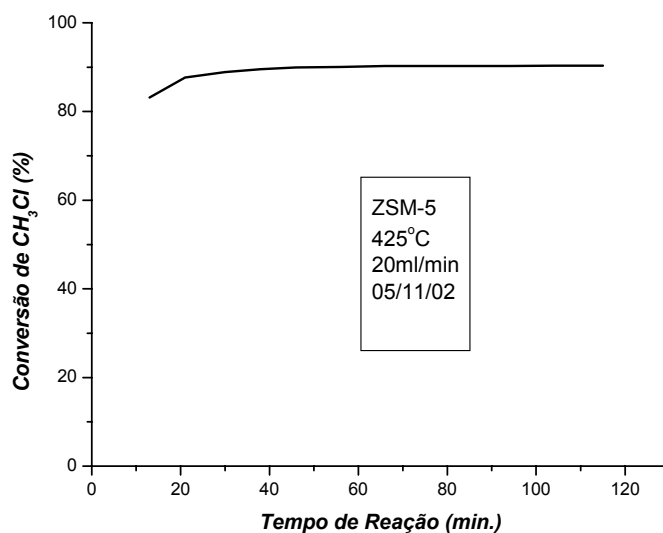


Figura 2. Conversão de clorometano contra tempo de reação em minutos

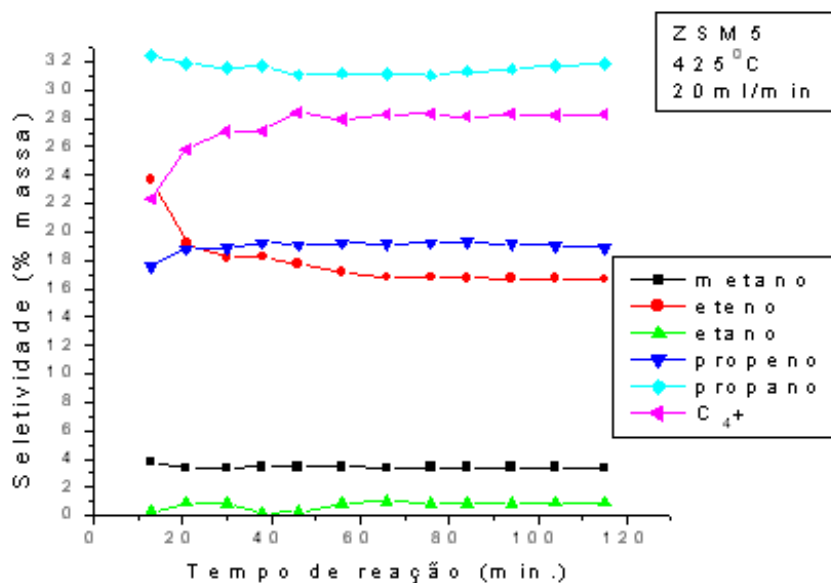


Figura 3. Seletividade contra tempo de reação em minutos

A 375°C a conversão foi a mesma, porém as seletividades a eteno e propeno foram menores. Entretanto, o catalisador não mostrou desativação em três horas de reação. A 325°C a conversão de clorometano foi muito baixa e, por conseguinte, as seletividades também.

#### 4.2. Parte teórica

Foram calculados a geometria e energia de intermediários e estados de transição envolvidos na transformação de clorometano a olefinas e dimetiléter.

A figura 4 mostra a superfície de energia potencial da reação de clorometano no modelo T6. Inicialmente é formado um complexo de adsorção que corresponde ao clorometano fisisorvido. A formação do metóxido-T6 e NaCl é endotérmica em relação aos reagentes puros por 3 kcal/mol, e requer 32,3 kcal/mol de barreira de ativação.

A estrutura do estado de transição se assemelha à estrutura de um estado de transição para uma reação do tipo  $S_N2$ , conforme mostra a figura 5. A distância do cloro ao sódio no complexo de adsorção é de 3,0Å indicando uma interação íon-dipolo. No estado de transição essa distância diminui para 2,6Å e no alcóxido para 2,4Å, indicando forte interação do cloreto ao cátion sódio.

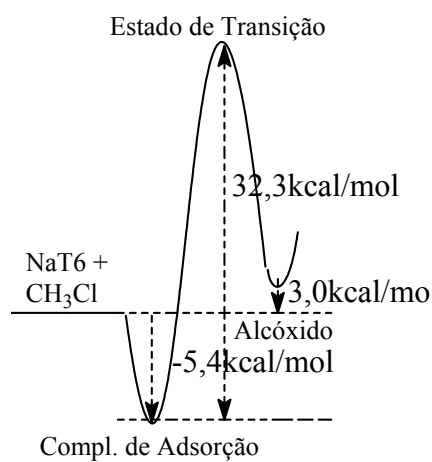


Figura 4. Superfície de energia potencial

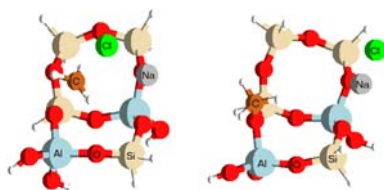


Figura 5. Estado de transição e alcóxido, respectivamente.

## 6. Conclusão

Com relação a parte experimental conclui-se que o catalisador utilizado mostrou-se bastante eficiente frente a reação com clorometano. Pode-se notar que o catalisador mantém uma conversão constante ao longo do tempo de reação, indicando baixa desativação. O produto principal tem sido propano. A seletividade a eteno e propeno, de interesse petroquímico, está em torno de 15-20%.

Os cálculos teóricos indicam que a reação de clorometano na zeólita perpassa por um mecanismo de deslocamento direto, ou seja, o grupo de saída, cloro, se livra da metila e reage com o sódio. A metila que no estado de transição tem caráter  $sp^2$ , migra para  $sp^3$  no intermediário alcóxido. O ângulo CICO é aproximadamente  $180^\circ$ , indicando mais uma vez que o mecanismo é  $S_N2$ .

## 7. Agradecimentos

PRH-ANP/MME/MCT  
CNPq  
FAPERJ

CTPETRO  
PETROBRAS

## 8. Referências

- OLAH, G. A., GUPTA B., FARINA M., FELBERG J. D., HUSAIN A., KARPELES R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7097-7105, 1985.
- OLAH G. A., *United States Patent*, June 11, 4523040, 1985.
- van SANTEN R. A., BLASZKOVSKI S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 5152-5153, 1996.
- van SANTEN R. A., BLASZKOVSKI S. R., *J. Phys. Chem. B*, 101, 2292-2305, 1997.
- van SANTEN R. A., BLASZKOVSKI S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 5020-5027, 1997.
- HAW J. F., CHANG J., MURRAY D. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4732-4741, 1993.
- BAO-LIAN SU, JAUMAIN D., *Catalysis Today*, 73, 187-196, 2002.
- Dry ME, *Catal. Today*, 71 (3-4), 227-241, 2000.