

QUÍMICA E TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO. APLICAÇÕES E NECESSIDADES DA PETROBRÁS À PRODUÇÃO DE GASOLINA*

Cláudio J. A. Mota

Petrobrás-Cenpes - Ilha do Fundão q. 7 - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Aceito em 30/9/94

The production of gasoline by catalytic cracking was used as an example of the interdisciplinarity of chemistry and to show the importance of science and technology for the development of this country. From the production of the zeolite, the main active component of the cracking catalyst, to the understanding of the catalytic reactions at molecular level, all the important steps have been investigated by Petrobrás. This article reports some of the progress achieved in these investigations, and points out some of the future needs of Petrobras to maintain the high technological and scientific level in the production of gasoline.

Keywords: gasoline production; zeolite production; catalytic cracking.

1. INTRODUÇÃO

As principais nações industrializadas de nosso tempo têm na indústria química e petroquímica um poderoso fator de desenvolvimento e geração de riquezas. Nos Estados Unidos da América por exemplo, a indústria química teve, em 1987, um faturamento total de US\$ 210 bilhões, enquanto a indústria automobilística faturou cerca de US\$ 126,5 bilhões¹. De outro lado, o investimento de capital na indústria química é alto, cerca de US\$ 92,300 por empregado, enquanto a média da indústria manufatureira situa-se em US\$ 42,900 por empregado. O investimento em pesquisa é igualmente elevado. Enquanto na indústria química é, em média, 4,7% do faturamento, na indústria manufatureira a média é de 2,8%. A indústria farmacêutica, que pode ser considerada um ramo da indústria química, apresenta uma média ainda maior, de cerca de 8,4%. Com estes dados, pode-se ver que apesar de gerar grandes lucros a indústria química necessita de grandes investimentos, tanto em capital como em pesquisa. Os avanços tecnológicos obtidos estão sempre apoiados em novas descobertas científicas. A indústria do petróleo ilustra bem este exemplo.

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos. A separação de frações dá-se por destilação atmosférica e à pressão reduzida. Contudo, a demanda de derivados quase nunca é igual à obtida pela destilação. Produtos mais leves e de maior valor agregado como gasolina e gás liquefeito de petróleo (GLP) estão normalmente presentes em quantidades muito menores que as necessárias para atender a sua demanda, enquanto produtos mais pesados, na faixa do óleo combustível, estão presentes em quantidades superiores à sua demanda. No passado, a distribuição percentual dos derivados comercializados era controlada pela origem do petróleo, havendo grandes variações conforme a natureza, mais ou menos pesada, do petróleo destilado. Estes fatos e o rápido desenvolvimento da indústria automobilística no início deste século levaram ao desenvolvimento de novos processos para obtenção de gasolina.

A tabela 1 mostra a evolução da tecnologia de produção de gasolina automotiva por craqueamento catalítico. O primeiro grande avanço tecnológico foi o desenvolvimento do processo de craqueamento térmico (pirólise) no qual frações pesadas de óleo combustível são transformadas em gasolina e GLP. Nesta época, o conceito de ligação química estava firmemente

Tabela 1. Evolução do processo de craqueamento.

| Ano | Evento | Significado | Ref. |
|------|--|---|------|
| 1912 | Craqueamento térmico | Produção de gasolina a partir de frações pesadas | 5 |
| 1934 | mecanismo de reação de hidrocarbonetos em H ₂ SO ₄ | Teórica iônica de reações orgânicas (carbocátions) | 4 |
| 1936 | Craqueamento catalítico | Uso de argilas naturais. Maior rendimento de gasolina | 6 |
| 1940 | Uso de sílica-alumina sintética | Performance superior às argilas naturais | 7 |
| 1942 | Craqueamento catalítico em leito móvel (TCC) | Craqueamento e regeneração contínuos | 6 |
| 1954 | Síntese do zeólito X | Futuro componente do catalisador de craqueamento | 8 |
| 1962 | Craqueamento catalítico com catalítico zeolítico | Performance bem superior à sílica-alumina amorfa. | 9 |
| 1970 | Síntese do zeólito Y ultra-estável | Atual componente ativo do catalisador de craqueamento | 10 |
| 1971 | Introdução do "riser" de baixo tempo de contato | Maximização de produção de gasolina | 11 |
| 1976 | Unidade de craqueamento catalítico da Nigéria | Última unidade no mundo convertida para uso zeólitos | 12 |
| 1982 | Craqueamento catalítico com zeólito Y ultra-estável | Menor produção coque. Maior octanagem gasolina | 13 |

estabelecido e as teorias sobre a formação de radicais livres, intermediários nas reações de craqueamento térmico, estavam sendo estabelecidas². Mais tarde, houve uma evolução para a versão catalítica, inicialmente à base de argilas naturais. Este foi o segundo grande avanço na tecnologia de produção de gasolina, propiciando um aumento significativo no rendimento e na qualidade (octanagem) da gasolina. O aperfeiçoamento da versão catalítica tem sido constante. Inicialmente pelo emprego de materiais amorfs sintéticos e mais tarde pelo emprego de zeólitos (aluminossilicatos cristalinos). Ao mesmo tempo, a teoria das reações iônicas orgânicas sofreu um forte desenvolvimento. Com os trabalhos de Whitmore^{3,4} sobre os mecanismos

* Conferência proferida na 17ª Reunião Anual SBQ, Caxambu, maio 1994.

de oligomerização de olefinas em meio ácido e a intermediação de carbocátions foi formada a base teórica para o entendimento das reações de craqueamento catalítico, propiciando o desenvolvimento de melhores catalisadores.

O avanço da tecnologia de craqueamento levou também a um aperfeiçoamento na engenharia do processo. No craqueamento térmico, além da formação de gasolina e GLP, havia uma considerável formação de resíduos carbonáceos (coque) que acabavam sendo depositados nas paredes do reator, podendo ocasionar entupimentos e deficiências de troca térmica, o que ocasionava paradas constantes para a retirada do coque das paredes do reator, ocasionando perda de produção. Com o advento da versão catalítica, à base de sílica-alumina amorfa, o coque passou a ser depositado sobre a superfície do catalisador, podendo então ser transportado para uma unidade secundária de regeneração onde ocorria a queima deste coque. Este procedimento, levou a uma melhor operacionalização da unidade, diminuindo as paradas para manutenção e limpeza da unidade. Com a mudança para catalisadores zeolíticos, de alta atividade, outras modificações na engenharia do processo tiveram que ser feitas. A introdução do "riser" de pequeno tempo de contato diminuiu o tempo de reação, evitando um sobrequeamento da gasolina para formar gases leves, como metano e etano, de pouco interesse comercial, maximizando assim o rendimento de gasolina. Atualmente, o principal processo industrial para produção de gasolina de alta octanagem é o craqueamento catalítico. Neste processo, moléculas pesadas de gásóleo (sub-produto da destilação à pressão reduzida do petróleo) são transformadas em produtos mais nobres como gasolina, óleo Diesel e GLP, utilizando-se catalisadores zeolíticos. Neste artigo serão abordados aspectos da tecnologia de produção de gasolina automotiva, em especial a produzida por craqueamento catalítico, enfocando os desenvolvimentos realizados pela Petrobrás e as necessidades ou problemas ainda sem resposta adequada.

2. PRODUÇÃO DE GASOLINA AUTOMOTIVA

A gasolina de destilação direta do petróleo, além de não atender à demanda de mercado, não é de boa qualidade. Em geral, ela é rica em alcanos lineares de baixa octanagem. A tabela 2 apresenta valores de octanagem para alguns hidrocarbonetos¹⁴.

Tabela 2. Octanagem de hidrocarbonetos.

| Hidrocarboneto | Octanas Ron ^a | Octanas Mon ^b |
|------------------|--------------------------|--------------------------|
| n-Pentano | 62 | 67 |
| Iso-octano | 97 | 102 |
| 2-Metil-hexeno | 118 | 108 |
| Etil-ciclohexano | 43 | 39 |
| Benzeno | 99 | 91 |
| p-Xileno | 146 | 127 |

^aRON: Número de octanas de pesquisa;

^bMON: Número de octanas de motor.

Os alcanos lineares e os cicloalcanos, também denominados de hidrocarbonetos naftênicos, apresentam baixa octanagem. As olefinas e os hidrocarbonetos aromáticos apresentam alta octanagem. Todavia, as olefinas tendem a formar oligômeros que podem ocasionar entupimentos no sistema de alimentação de combustível dos automóveis e os hidrocarbonetos aromáticos, em especial o benzeno, vêm sofrendo severas limitações quanto as suas concentrações ambientais. Os alcanos ramificados, por outro lado, apresentam alta octanagem e não estão sujeitos a quaisquer limitações de caráter técnico ou ambiental.

Os principais processos de produção de gasolina automotiva são o craqueamento catalítico, a reformação catalítica, a alquilação e o processo de produção de gasolina a partir do metanol.

2.1. Craqueamento catalítico

É o principal processo de produção de gasolina automotiva¹⁵. Consiste na redução do peso molecular de hidrocarbonetos pesados para gerar produtos nobres; como gasolina, óleo Diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP), pela ação de um catalisador ácido à base de zeólitos, alumina e sílica-alumina.

Uma variante deste processo é o hidroqueamento, que é realizado em atmosfera de hidrogênio e sobre um catalisador bifuncional, possuindo um metal com atividade hidrogenante-desidrogenante e um suporte ácido com função de craqueamento e isomerização.

No Brasil existem 12 unidades de craqueamento catalítico, sendo uma delas em refinaria privada, produzindo basicamente toda a gasolina consumida.

2.2. Reformação Catalítica

Processo de reconstituição ou reformação de hidrocarbonetos na faixa da gasolina para propiciar a melhoria de octanagem. Ou seja, a formação de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos.

A reformação utiliza catalisador bifuncional, em geral empregando um metal nobre, como platina ou paládio, depositado sobre um suporte ácido, como alumina ou zeólito.

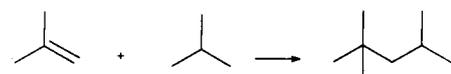


Uma variante deste processo é o processo CYCLAR¹⁶ para produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir de GLP. Este processo utiliza catalisador bifuncional de gálio ou zinco depositado sobre zeólito, onde ocorrem reações sucessivas de condensação e aromatização.

As unidades de reformação catalítica existentes no Brasil destinam-se, basicamente, a suprir a demanda petroquímica de aromáticos, não tendo grande importância na produção de gasolina automotiva. Apesar da reformação produzir gasolinas de alta octanagem, ela gera uma gasolina muito rica em hidrocarbonetos aromáticos, em especial o benzeno, cujo controle ambiental está cada vez mais rigoroso.

2.3. Alquilação

É um processo de condensação de hidrocarbonetos leves, em geral butanos e butenos, para formar hidrocarbonetos ramificados de maior cadeia hidrocarbônica e maior octanagem¹⁷. Utiliza catalisador ácido, como o sulfúrico e o fluorídrico. No Brasil existe uma unidade destinada à produção de gasolina de aviação. O grande problema associado a este processo são os detritos ácidos que causam problemas ambientais, o que tem motivado a pesquisa para substituição por catalisadores sólidos ácidos.



2.4. Gasolina a partir de metanol

É um processo para conversão de metanol em hidrocarbonetos na faixa da gasolina utilizando catalisador de zeólito tipo ZSM-518. Este processo só é economicamente viável em regiões distantes onde existam grandes reservas de gás natural e pouco petróleo. Atualmente, existe uma planta industrial em operação na Nova Zelândia.

A questão mais relevante neste processo, é que abriu a possibilidade concreta de conversão de gás natural (metano) em hidrocarbonetos líquidos, processo que teria grande importância econômica para o aproveitamento das reservas mundiais de gás natural.

3. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O craqueamento catalítico é um dos processos mais importantes dentro de uma refinaria pois transforma frações pesadas de óleo combustível (gasóleo) em materiais nobres, como gasolina, GLP e óleo Diesel, propiciando um grande retorno financeiro. A figura 1 mostra um esquema do balanço econômico da unidade de craqueamento catalítico, baseado nos rendimentos médios e dos preços internacionais dos produtos obtidos.

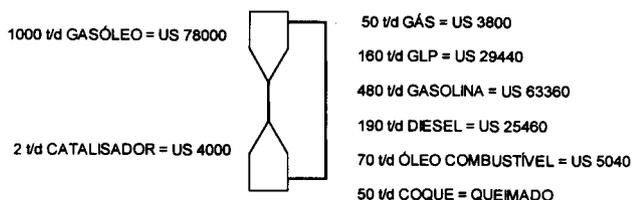


Figura 1. Esquema de retorno financeiro da unidade de craqueamento catalítico.

Pelos dados da figura 1, pode-se ver que o total de insumos, gasóleo mais catalisador, é cerca de US\$ 82,000 por dia, enquanto o total de retorno em produtos chega a US\$ 127,100 por dia dando uma taxa de retorno de 1,55. Atualmente, a produção de gasolina automotiva de craqueamento catalítico nos Estados Unidos da América é cerca de 300.000 toneladas por dia, enquanto no Brasil é cerca de 10 vezes menos, ficando em torno de 30.000 toneladas por dia. Fica claro então, que qualquer melhoria no processo ou no catalisador pode gerar um ganho financeiro bastante expressivo e é neste aspecto que a Petrobrás tem atuado.

3.1. Caracterização de cargas de craqueamento catalítico

O gasóleo é a fração mais leve da destilação à pressão reduzida do petróleo cru. Historicamente, ele é a principal carga das unidades de craqueamento catalítico. Contudo, nos dias de hoje, muitas vezes adiciona-se à carga frações ainda mais pesadas como o resíduo de destilação, no intuito de se maximizar o aproveitamento de um barril de petróleo. O gasóleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos (cicloparafinas) e aromáticos, com peso molecular ao redor de 400. A reatividade de cada classe de hidrocarbonetos frente ao craqueamento catalítico é bastante diferente¹⁵. A tabela 3 mostra este dado.

Tabela 3. Reatividade de hidrocarbonetos ao craqueamento catalítico.

| Hidrocarboneto | % Conversão a 450°C |
|-----------------------|---------------------|
| n-Dodecano | 18 |
| 2,7-Dimetiloctano | 46 |
| Decalina | 44 |
| 1,3,5-Trimetilbenzeno | 20 |

Em geral, a reatividade diminui na seguinte ordem: alcanos ramificados > cicloalcanos > alcanos lineares > aromáticos com cadeia linear > poliaromáticos

Desta forma, dependendo da origem do petróleo, a carga de craqueamento catalítico pode apresentar uma maior ou menor concentração de hidrocarbonetos aromáticos e terá uma maior ou menor reatividade no craqueamento catalítico, influenciando, de sobremaneira, o perfil de rendimento de produtos e as condições operacionais do processo.

Em uma refinaria de petróleo recebe-se petróleos de diferentes

fontes, havendo uma variação considerável na natureza química do gasóleo a ser craqueado e, conseqüentemente, nas condições operacionais. A mudança do tipo de petróleo, muitas vezes, faz com que hajam quedas nas conversões da unidade industrial de craqueamento, com um comprometimento no rendimento de produtos e conseqüentemente na lucratividade da refinaria. Sendo assim, seria extremamente importante para o refinador conhecer, de antemão, a reatividade da carga que está para ser craqueada, de forma a poder alterar as condições operacionais e maximizar o rendimento de produtos nobres.

A Petrobrás iniciou um programa de pesquisa para identificação dos componentes químicos dos gasóleos comumente utilizados no parque de refino nacional. Através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas pode-se fazer uma identificação das famílias de hidrocarbonetos presentes nos gasóleos e, desta forma, estimar a sua reatividade perante ao craqueamento catalítico. Foi desenvolvida então, uma série de equações correlacionando o grau de craqueabilidade da carga, obtido por análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas, com parâmetros simples como densidade, viscosidade, curva de destilação, índice de refração entre outros, que são fáceis de serem medidos em uma refinaria. Com isto, o refinador pode ter à mão, e com antecedência, uma estimativa da craqueabilidade da carga e, se necessário, alterar as condições operacionais. A figura 2 mostra uma correlação entre a conversão na unidade industrial e a conversão prevista pelo grau de craqueabilidade de cargas¹⁹. Apesar dos valores absolutos não serem os mesmos, nota-se claramente uma tendência entre a conversão prevista e a experimental, evidenciando a utilidade do método.

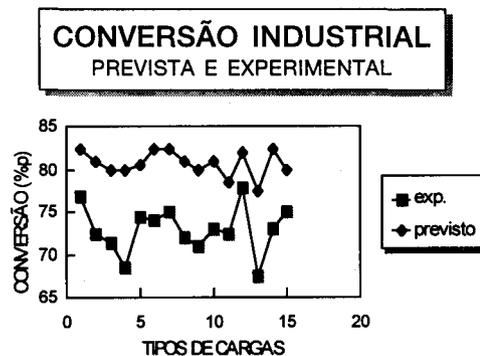


Figura 2. Correlação entre conversão prevista e experimental.

3.2. O catalisador de craqueamento catalítico

O catalisador exerce um papel fundamental na unidade de craqueamento, pois vai governar a distribuição de produtos e a conversão. O catalisador é composto basicamente, de zeólito, alumina, sílica aglutinante, caulim e trapas metálicas. O zeólito é o principal componente ativo do catalisador, responsável pelo craqueamento. Contudo, principalmente quando se faz uso de cargas pesadas, adiciona-se alumina ao catalisador, de forma a promover um craqueamento inicial das moléculas pesadas, que não penetram nos poros do zeólito, maximizando assim a conversão. Os petróleos processados estão, normalmente, impregnados com metais como o vanádio e níquel, que podem destruir a estrutura cristalina do zeólito ou mesmo alterar a seletividade aos produtos. Desta forma, adiciona-se materiais que atuam como trapas metálicas de forma a manter o metal inativo. O caulim é utilizado, basicamente, como diluente e para dar uma maior resistência mecânica ao catalisador. Finalmente, a sílica aglutinante tem o poder de unir, ou aglutinar em uma mesma partícula sólida, os componentes do catalisador, atuando assim como uma espécie de "cola química".

Poucos países no mundo detêm a tecnologia de fabricação de catalisadores de craqueamento. As principais fábricas encontram-se nos Estados Unidos, Inglaterra e Holanda. Existem ainda pequenos fabricantes na China Comunista e na antiga União Soviética. Em 1984, foi criada a Fábrica Carioca de Catalisadores Sociedade Anônima (FCC SA), uma associação da Petrobrás Química (Petroquisa), Akzo Chemie da Holanda e Oxiten, para a fabricação de catalisadores de craqueamento catalítico. O acordo firmado contemplou também uma transferência de tecnologia. De um lado, a Akzo abriu a tecnologia de fabricação de catalisadores de craqueamento e seus componentes, e do outro, a Petrobrás permitiu o acesso da Akzo às avaliações industriais de catalisadores, levando assim, a um tempo de resposta menor entre a pesquisa e o desenvolvimento em laboratório, e a aplicação industrial de novos catalisadores.

3.2.1. Pesquisa em síntese de zeólito Y

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos, contendo átomos de silício ou alumínio tetraédricos e ligados a quatro oxigênios. Os diferentes zeólitos existentes diferem entre si, basicamente, pelo arranjo espacial dos seus átomos, que podem formar anéis com diferentes tamanhos e ligados entre si de diferentes maneiras. A figura 3 mostra como a abertura de poros do zeólito pode variar de acordo com o número de átomos de oxigênio nos anéis. A erionita, possui anéis com 8 átomos de oxigênio, dando uma abertura de poros de 3,6 Å. Já o ZSM-5 possui anéis com 10 átomos de oxigênio, levando a uma abertura de poros de cerca de 5,6 Å. No zeólito Y, utilizado no craqueamento catalítico, os anéis são de 12 átomos de oxigênio, conferindo uma abertura de poros de 7,4 Å. A junção dos anéis leva à formação de cavidades. No zeólito Y a maior cavidade interior tem cerca de 13 Å.

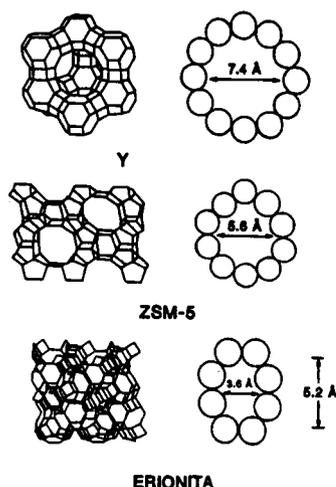


Figura 3. Tamanho e abertura de poros de zeólitos.

Pouco ainda se conhece acerca dos mecanismos de síntese de zeólitos. Acredita-se que espécies monoméricas de SiO_4 e AlO_4 são formadas no meio reacional e vão reagindo para formar estruturas cíclicas maiores, que por sua vez, se unem para formar as diferentes estruturas zeolíticas²⁰ (figura 4). No caso do zeólito Y, quanto maior for a razão de silício para alumínio que se deseja na estrutura cristalina, maior será o tempo necessário para a síntese. De outro lado, zeólitos Y com maiores razão silício para alumínio apresentam melhores propriedades catalíticas e maior estabilidade térmica. Então, de forma a maximizarmos a conversão na unidade industrial, devemos procurar sintetizar zeólitos com maior razão silício para alumínio. Isto contudo, limita a capacidade produtiva da fábrica, uma vez que zeólitos Y mais

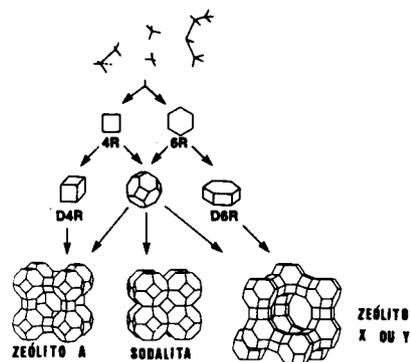


Figura 4. Representação esquemática da cristalização de zeólitos.

ricos em silício requerem maiores tempos de síntese.

Um dos aspectos interessantes do acordo Petrobrás-Akzo, é que durante o período de implantação da FCC SA, houve uma evolução considerável na tecnologia de preparo de zeólitos, buscando maiores razões de silício para alumínio. Com isto, uma vez que a FCC SA havia sido projetada para utilizar uma determinada tecnologia de produção de zeólito, menos rico em silício, a Petrobrás viu-se obrigada a desenvolver uma nova tecnologia. No gráfico da figura 5, pode-se ver a evolução das tecnologias, diminuindo-se o tempo total de síntese e aumentando-se a razão silício para alumínio. Este esforço, possibilitou o início das operações da FCC SA, produzindo um zeólito de última geração, sem acarretar uma diminuição na capacidade produtiva. A tecnologia desenvolvida está sendo transferida para a Akzo, caracterizando assim uma transferência de tecnologia inversa.

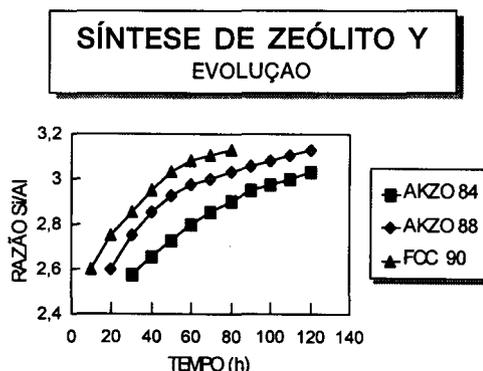


Figura 5. Evolução da tecnologia de síntese de zeólito Y.

3.2.2. Pesquisa em mecanismo de reação de craqueamento catalítico

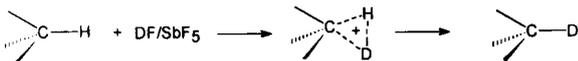
Um dos pontos fundamentais para o desenvolvimento de melhores catalisadores, é o conhecimento do mecanismo de reação de craqueamento catalítico. Acredita-se que os íons carbênio sejam os intermediários das reações de craqueamento catalítico. Todavia, a sua formação inicial durante o craqueamento catalítico de alcanos ainda é matéria de grande controvérsia. Existem, basicamente, três proposições na literatura:

- Devido às altas temperaturas empregadas no craqueamento catalítico, da ordem de 500°C, existe um craqueamento térmico inicial com formação de pequenas quantidades de olefinas, que são assim protonadas pelo sítio ácido para gerar os íons carbênio²¹.
- Os sítios ácidos de Lewis, presentes no catalisador, poderiam abstrair hidreto de uma molécula de alcano para gerar os íons carbênio²². Na realidade, íons carbênio adsorvidos são

capazes de realizar esta reação, chamada de transferência de hidreto ou hidrogênio, e com isso, propagar as reações de craqueamento catalítico.

c) Os alcanos podem ser protonados nas ligações C-H e C-C para formar íons carbônio pentacoordenados, que quebrariam-se para formar um íon carbênio e uma molécula de hidrogênio ou alcano menor.²³

A primeira proposição tem contra si o fato de que mesmo a 300°C, onde não existe craqueamento térmico, pode haver craqueamento.²⁴ Contudo, a altas temperaturas ela pode ser viável. A segunda hipótese, carece de uma confirmação experimental mais adequada. Materiais com maior concentração de sítios ácidos de Lewis como aluminas e sílica-alumina amorfa, são menos ativos para o craqueamento catalítico que os zeólitos.²⁵ A última hipótese, de formação de íons carbônio pentacoordenados, vem sendo melhor aceita ultimamente. Todavia, ainda existem fortes resistências na literatura para aceitar esta proposta. Por outro lado, no craqueamento de alcanos em meios superácidos líquidos, a formação de íons carbônio pentacoordenados já foi bem estabelecida.^{26,27} Uma das reações mais características para evidenciar a intermediação de íons carbônio pentacoordenados é a reação de troca H-D. Na reação do isobutano com DF/SbF₅ à -78°C, ao recuperar-se o isobutano, observou-se que houve uma incorporação de deutério seletivamente na posição terciária.²⁸ Estes dados, evidenciam a



intermediação de íons carbônio pentacoordenados com formação de ligação de três centros e dois elétrons. É interessante notar que, na troca H-D entre isobutano e D₂SO₄, há incorporação de deutério somente em posição primária, evidenciando assim, a intermediação de íons carbênio formados, provavelmente, por uma reação de oxi-redução.^{29,30} Uma outra característica da troca H-D é que ela pode ser realizada em condições mais brandas, onde não ocorram reações de craqueamento ou isomerização.

Baseados nos resultados de troca H-D em superácidos líquidos, resolveu-se então aplicar a mesma metodologia para o estudo do mecanismo de ativação de alcanos sobre zeólitos. Inicialmente efetuou-se a troca H-D entre zeólito Y e 3-metilpentano à 100°C, monitorando a superfície do zeólito por espectroscopia no infra-vermelho (IV)³¹ e observando a mudança na frequência de absorção quando da deuteração do zeólito com D₂O, e o retorno à forma hidrogenada pela exposição ao 3-metilpentano (Figura 6). Com a continuação dos trabalhos, observou-se que

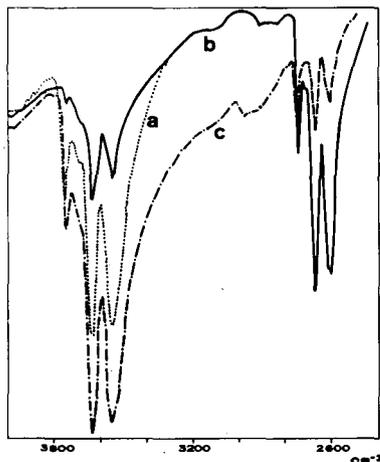


Figura 6. Troca H-D entre zeólito Y e 3-metilpentano: a) 500°C/10⁻⁵ Torr; b) D₂O, 200°C/60 min; c) 3MP, 100°C/60 min.

alumina e sílica-alumina amorfa não realizam a troca H-D nas mesmas condições experimentais que o zeólito.³² Tendo-se evidenciado a troca com zeólitos, restava saber a posição de incorporação dos deutérios no 3-metilpentano. Partiu-se então para identificação, através de ressonância magnética nuclear de ²H, da posição de incorporação do deutério. Foram observados 3 sinais simples e largos, centrados a 0,9, 1,2 e 1,4 ppm que foram identificados como sendo deutério incorporado em posição primária, secundária e terciária, respectivamente. Experiência com n-hexano revelou que, sob as mesmas condições experimentais, não ocorre troca H-D. Desta forma, propôs-se um rearranjo dos íons carbônio pentacoordenados para explicar os dados de troca H-D entre zeólito Y e 3-metilpentano.^{33,34} Posteriormente, Sommer e colaboradores³⁵, da Universidade Louis Pasteur, em Strasburgo, na França, repetiram os experimentos de troca H-D entre zeólitos e alcanos, e utilizando um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de 400 MHz, mostraram que os picos obtidos a 0,9, 1,2 e 1,4 são devidos à deutério em posições primária e secundárias não equivalentes, respectivamente. O pico devido a deutério em posição terciária deveria aparecer a 1,3 ppm, não tendo sido porém, observado. Nos nossos experimentos, foi utilizado espectrômetro de 300 MHz e mesmo no espectro de ¹H não houve uma separação clara entre os picos relativo a C-H secundária e terciária. Assim, apesar de realizarem troca H-D com alcanos a temperaturas moderadas, onde não ocorre craqueamento, não se pode caracterizar, efetivamente, a intermediação de íons carbônio pentacoordenados na etapa inicial de ativação de alcanos sobre zeólitos. Contudo, a questão fundamental que originou o estudo permanece sem resposta. Ou seja, como é a etapa inicial de ativação do hidrocarboneto para formar os íons carbênio?

As diferenças de troca H-D entre zeólitos e superácidos líquidos apontam para diferentes mecanismos de ativação em ácidos sólidos e líquidos. Para a troca H-D efetuar-se na posição terciária, é necessário haver o ataque do ácido na ligação C-H, entre os núcleos atômicos, formando um estado de transição triangular (Figura 7). Por outro lado, neste estado de transição os efeitos estéricos entre os substituintes do hidrocarboneto e o ácido seriam bastante significativos, podendo inibir a reação de troca na posição terciária. Uma outra possibilidade seria o ataque do ácido na parte de trás da ligação C-H, formando um estado de transição linear (Figura 7). Neste caso, haveria a formação de HD e um íon carbênio, não podendo haver incorporação de deutério em posição terciária. Neste estado de transição, os efeitos estéricos seriam significativamente menores, podendo explicar a diferença de comportamento dos ácidos líquidos e sólidos quanto à troca H-D. A questão relevante atualmente, é saber se na protonação de alcanos sobre sólidos superácidos há a formação de estado de transição linear, explicando assim os dados de troca H-D.



Figura 7. Estados de transição para a protonação de alcanos.

3.2.3. Estudos teóricos e experimentais de carbocátions adsorvidos sobre zeólitos

Um dos aspectos essenciais no estudo do mecanismo de reações de craqueamento, é poder conhecer melhor a natureza química dos carbocátions adsorvidos. A observação experimental de carbocátions em meio superácidos líquidos foi possível, graças à utilização da ressonância magnética nuclear.³⁶ Desta forma, os estudos de observação de carbocátions adsorvidos sobre zeólitos e outros sólidos ácidos, só foram possíveis após o desenvolvimento da ressonância magnética nuclear no estado

sólido. Com isto, pode-se observar que, nos zeólitos, os íons carbênio encontram-se adsorvidos na superfície, formando uma ligação covalente com o oxigênio da estrutura cristalina³⁷ (Figura 8). Este dado demonstra que, diferentemente dos meios superácidos líquidos, os zeólitos possuem uma grande nucleofilicidade, solvatando fortemente os cátions. Em princípio, poder-se-ia pensar que, quanto maior for a solvatação dos carbocátions, menor será a sua reatividade e conseqüentemente, a atividade do catalisador. Desta forma, faz-se extremamente necessário poder conhecer melhor os fatores que influenciam a nucleofilicidade do zeólito.

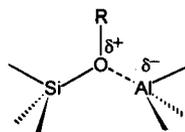


Figura 8. Representação de carbocátions alquílicos adsorvidos sobre sítios zeolíticos.

Uma outra ferramenta importante é a química quântica. Com o desenvolvimento dos métodos computacionais e as metodologias semi-empíricas, não é difícil, hoje em dia, estudar as propriedades dos zeólitos por cálculos teóricos e comparar, ou mesmo prever, resultados experimentais. Os cálculos teóricos sobre a natureza química dos íons carbênio adsorvidos sobre sítios ácido do zeólito indicam também um ligação covalente entre o carbocátion e o oxigênio da estrutura. Com isto, há um aumento no tamanho da ligação Al-O e uma diminuição do ângulo Si-O-Al, alterando, de sobremaneira, a geometria ao redor do sítio ácido^{38,39,40}. De outro lado, de forma a poder-se realizar cálculos *ab initio* mais rigorosos, a estrutura do sítio ácido modelado tende a ser a mais simples possível. Isto faz com que se perca um pouco, a noção de rede cristalina do zeólito, fazendo com que os resultados dos cálculos tenham que ser interpretados com muito cuidado. Os efeitos eletrostáticos, presentes nas cavidades zeolíticas, geralmente não são levados em consideração, diminuindo desta forma, a ionicidade dos carbocátions adsorvidos e não representando corretamente o sistema real.

Recentemente, iniciamos um estudo teórico, utilizando cálculos semi-empíricos MNDO, sobre a natureza de carbocátions adsorvidos sobre sítios zeolíticos de maior complexidade. Os resultados mostraram que pela adsorção de íons alquil carbênios (metil, etil, i-propil, t-butil), há um aumento no comprimento da ligação Al-O com o aumento do grupo alquil, podendo haver uma ruptura da ligação quando o grupo t-butil é adsorvido. A natureza covalente do carbocátion adsorvido também foi verificada, sendo que para os grupos alquil maiores, a ligação é ligeiramente mais iônica⁴¹ (Figura 9 e Tabela 4). Atualmente, tenta-se estudar o aumento da ionicidade dos carbocátions adsorvidos, com a simulação de campos eletrostáticos.

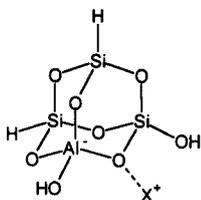


Figura 9. Representação de sítio ácido de zeólito usado em cálculos teóricos⁴¹.

4. GASOLINA REFORMULADA

Nos dias de hoje, as questões ambientais tornam-se cada vez mais importantes. A gasolina, como um dos principais produtos químicos utilizados no mundo, vem sofrendo restrições quanto

Tabela 4. Cálculos MNDO carbocátions adsorvidos em sítios zeolíticos.

| X | r Al-O (Å) | r X-O (Å) | ordem ligação |
|------|------------|-----------|---------------|
| Na | 1,78 | 2,59 | 0 |
| H | 1,92 | 0,938 | 0,919 |
| Me | 1,986 | 1,398 | 0,932 |
| Et | 1,993 | 1,404 | 0,923 |
| i-Pr | 2,024 | 1,412 | 0,917 |
| t-Bu | 4,569 | 1,381 | 0,943 |

à sua composição. Há uma tendência mundial em suprimir os hidrocarbonetos aromáticos da gasolina, face ao seu grau de toxidez elevado. As olefinas também estão para ter suas concentrações na gasolina diminuídas, uma vez que são as principais responsáveis pela formação de goma, que causam problemas de entupimento nos dutos de combustível. Por outro lado, o aperfeiçoamento mecânico dos motores e sistemas de alimentação de combustível vai requerer uma gasolina com octanagem cada vez maior. Desta forma, é necessário incrementar a quantidade de parafinas ramificadas na gasolina, de modo a manter-se a octanagem e não causar sérios problemas ambientais e de entupimento nos dutos de combustível.

O principal processo para obtenção de gasolina rica em hidrocarbonetos parafínicos ramificados é a alquilação. A estratégia atual para produção de gasolina reformulada (rica em hidrocarbonetos ramificados e pobre em aromáticos e olefinas) é maximizar a produção de butenos e butanos no craqueamento catalítico, e utilizá-los como matéria-prima para o processo de alquilação. Todavia, a atual tecnologia do processo de alquilação utiliza H₂SO₄ ou HF como catalisador, o que causa grandes problemas de descarte dos dejetos industriais, bem como problemas de corrosão na unidade industrial. Tem-se buscado ultimamente, o desenvolvimento de catalisadores sólidos ácidos em substituição aos ácidos empregados atualmente. Entre os mais promissores encontram-se os chamados sólidos superácidos, que podem ser da seguinte forma⁴²:

- ácidos líquidos suportados
ex: SbF₅ / SiO₂-Al₂O₃; NbF₅ / grafite
- combinação de sais ácidos inorgânicos
ex: AlCl₃ - CuCl₂ ; AlCl₃ - CuSO₄
- óxidos metálicos dopados com sulfato
ex: SO₄²⁻ / ZrO₂ ; SO₄²⁻ / TiO₂

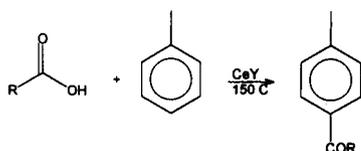
Estes materiais podem promover reações de alquilação e isomerização de alcanos a temperaturas próximas da ambiente. Contudo, sofrem rápida desativação, impossibilitando, até o momento, o seu uso industrial. De qualquer forma, as pesquisas nesta área estão em franca expansão, e a Petrobrás também vem dando importância a esta área, procurando pesquisar catalisadores alternativos, cujas matérias-primas sejam abundantes no Brasil.

5. USO DE ZEÓLITOS EM PETROQUÍMICA E QUÍMICA FINA

Em termos mundiais, as pesquisas de aplicação de zeólitos em processos petroquímicos e de química fina ocupam cada vez mais espaço. Na química fina, as aplicações de zeólitos ainda são limitadas, não havendo um processo comercial implantado. Todavia, existem grupos especializados trabalhando nesta área e duas excelentes revisões foram publicadas recentemente na literatura^{43,44}. Na área de petroquímica já existem processos industriais implantados utilizando zeólitos tipo ZSM-5, como a isomerização de xilenos, o desproporcionamento de tolueno e a síntese de etilbenzeno entre outras. Entretanto, dois outros processos merecem citação, a alquilação e a nitração de aromáticos.

A acilação de tolueno com ácidos carboxílicos sobre zeólito

CeY fornece uma regioseletividade maior que 95% no produto para⁴⁵. Este tipo de regioseletividade pode ser bastante explorado em reações de substituição eletrofílica aromática sobre zeólitos. Outro aspecto importante é a utilização de zeólitos na produção de alquilbenzenos lineares, importantes intermediários na produção de detergentes biodegradáveis. A síntese industrial, em geral, utiliza a olefina como agente alquilante, e catalise ácida. Uma desvantagem é que o íon carbênio secundário formado pode sofrer rearranjo, levando a um alquilbenzeno ramificado, diminuindo a biodegradabilidade. Em estudo realizado sobre a isomerização de alcanos sobre diferentes zeólitos, observamos que no zeólito ZSM-5, o n-hexano praticamente não apresenta seletividade à isomerização⁴⁶. Assim, poder-se-ia explorar a utilização de ZSM-5 como catalisador na síntese de alquilbenzeno linear, evitando assim, de sobremaneira, a ramificação da cadeia e a perda de biodegradabilidade.



A nitração de aromáticos é um processo de grande importância comercial, sendo o ponto de partida para obtenção, em larga escala, de derivados aromáticos funcionalizados. Industrialmente, a nitração ainda é realizada segundo o processo tradicional, utilizando mistura sulfo-nítrica, o que causa sérios problemas de despejo industrial e corrosão de equipamentos. Os estudos de utilização de zeólitos como catalisadores nesta reação ainda são incipientes e, na sua maioria, objeto de patentes. Em alguns casos, os zeólitos têm sido usados como reatores moleculares, aumentando a seletividade no isômero para^{47,48}.

A utilização de zeólitos como catalisadores crescerá em importância, à medida que forem sendo desenvolvidas novas aplicações na petroquímica e principalmente na química fina.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sendo a indústria química de fundamental importância econômica para um país, gerando riquezas e melhor padrão de vida, ela é, naturalmente, um artigo da maior importância estratégica. Em geral, os países detentores de tecnologia não a comercializam facilmente. Em recente pesquisa frente a grandes conglomerados da indústria química norte-americana, acerca da comercialização de novas tecnologias para países estrangeiros, e em especial do 3^o mundo, ficou bastante evidente este ponto⁴⁹, como mostrado na tabela V. Assim, 47% dos conglomerados químicos norte-americanos entrevistados não formariam sequer uma joint-venture com empresa brasileira para introdução no Brasil de uma nova tecnologia química. Este valor é o mesmo para o México, um pouco menor para o Chile e Coréia do Sul, e praticamente nulo no Japão, país já industrializado. O percentual de empresas que não implantariam uma nova tecnologia química em filiais localizadas fora dos Estados Unidos é também muito alto. No Brasil, chega a 50%, índice quase igual ao do México, da ordem de 47%. Ou seja, apenas 50% de empresas químicas norte-americanas consultadas, estariam dispostas a implantar, em filiais brasileiras, uma nova tecnologia química. Por último, foi perguntado acerca do licenciamento de uma nova tecnologia a um país estrangeiro. Para o Brasil, 69% das empresas entrevistadas não estariam dispostas a licenciar uma nova tecnologia, enquanto para o México este número é da ordem de 47% e para o Japão cerca de 12%. Estes dados refletem bem a importância estratégica da indústria química como fator de desenvolvimento e soberania de um país, indicando também, que a única alternativa para países do 3^o mundo como o Brasil, é investir em pesquisa e tecnologia.

Tabela 5. Percentual de respostas.

| País | Não fariam joint-ventures | Não poriam nova tecnologia em filiais | Não licenciariam nova tecnologia |
|---------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Brasil | 47 | 50 | 69 |
| Chile | 31 | 47 | 47 |
| México | 47 | 31 | 56 |
| Coréia de sul | 33 | 31 | 38 |
| Japão | 7 | 0 | 12 |

REFERÊNCIAS

1. *Chemtech*, (1990), **20**, 224.
2. Gomberg, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1900), **22**, 757.
3. Whitmore, F. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1932), **54**, 3274.
4. Whitmore, F. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1934), **56**, 94.
5. Hatch, L. F.; *Hydrocarbon Process*, (1969), **48**, 77.
6. Sittig, M.; *Pet. Refiner*, (1952), **31**, 262.
7. Oblad, A. G.; *Oil & Gas J.*, (1972), **70**, 84.
8. Milton, R. M.; *US Pat.* (1959), 2882244.
9. Plank, C. J.; Rosinski, E. J.; Hawthorne, W. P.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, (1964), **3**, 165.
10. Kerr, G. T.; Miale, J. N.; Mikovsky, R. J.; *US Pat.* (1970), 3493519.
11. Strother, C. W.; Vermilion, W. L.; Conner, A. J.; *Hydrocarbon Process*, (1972), **51**, 89.
12. Ocelli, M. L.; *ACS Symp. Ser.* (1988), **375**, 1.
13. Scherzer, J.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1989), **31**, 215.
14. Habib Jr., E. T.; *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, H. Lovink, L. A. Pine (eds.), Technip, Paris, 1990, 1.
15. Venuto, P. B.; Habib Jr., E. T.; *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York, 1979.
16. *Chemistry in Britain*, (1984), **20**, 684.
17. Giannetto, G.; Anais do 6^o Seminário Brasileiro de Catálise, IBP, Rio de Janeiro, 1991, 595.
18. Chang, C. D.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1983), **25**, 1.
19. Torem, M. A.; Cunha, M. F.; Alekstich, V.; *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, ACS, 1994, em impressão.
20. Rollmann, L. D.; *Zeolites: Science and Technology*, F. Ribeiro, A. Rodrigues, L. Rollmann, C. Naccache, Martinus Nijhoff, Amsterdã, 1984, 109.
21. Scherzer, J.; Ritter, R. E.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* (1978), **17**, 219.
22. Tung, S. E.; McIninch, E.; *J. Catal.* (1968), **10**, 166.
23. Haag, W. O.; Dessau, R. M.; *Proc. 8th International Congress on Catalysis*, Dechema, Berlim, 1984, 305.
24. Mota, C. J. A.; Lam, Y. L.; *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, H. Lovink, L. A. Pine (eds.), Technip, 1990, 229.
25. Miale, J. N.; Chen, N. Y.; Weisz, P. B.; *J. Catal.* (1966), **6**, 278.
26. Olah, G. A.; Schlosberg, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* (1968), **90**, 2726.
27. Hogeveen, H.; Bickel, A. F.; *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* (1969), **88**, 371.
28. Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), **95**, 4960.
29. Otvos, J. W.; Stevenson, D. P.; Wagner, C. D.; Beeck, O.; *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 5741.
30. Stevenson, D. P.; Wagner, C. D.; Otvos, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 3269.
31. Mota, C. J. A.; Martins, R. L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991), 171.
32. Mota, C. J. A.; Martins, R. L.; Nogueira, L.; Kover, W. B.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1994), **90**, 2297.

33. Mota, C. J. A.; Nogueira, L.; Kover, W. B.; *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 1121.
34. Mota, C. J. A.; Nogueira, L.; Menezes, S. C.; Alekstich, V.; Kover, W. B.; *New Frontiers in Catalysis*, Elsevier, Budapeste, 1993, 463.
35. Sommer, J.; Hachomy, M.; Garin, F.; Barthomeuf, D.; *J. Am. Chem. Soc.* (1994), **116**, 5491.
36. Olah, G. A.; *Angew. Chem., Internat. Ed.* (1973), **12**, 173.
37. Haw, J. F.; Richardson, B. R.; Oshiro, J. S.; Lazo, N. D.; Speed, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* (1989), **111**, 2052.
38. Kazansky, V. B.; *Acc. Chem. Res.* (1991), **24**, 379.
39. Martin, P. V.; Wilson, C. Z.; Corma, A.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 13713.
40. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* (1977), **99**, 4907.
41. Mota, C. J. A.; Esteves, P. M.; I Encontro Iberoamericano de Catálise Computacional, Rio de Janeiro, 1994.
42. Yamagushi, T.; *Appl. Catal.* (1990), **61**, 1.
43. Hoelderich, W. F.; van Bekkum, H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991), **68**, 631.
44. Dartt, C. B.; Davis, M. E.; *Catalysis Today*, (1994), **19**, 151.
45. Chiche, B.; Finiels, A.; Gautier, C.; Geneste, P.; *J. Org. Chem.* (1986), **51**, 2128.
46. Mota, C. J. A.; Lam, Y. L.; Anais do 12^o Simpósio Iberoamericano de Catálise, IBP, Rio de Janeiro, 1990, 515.
47. Smith, K.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1989), 272.
48. Nagy, S. M.; Yarovoy, K. A.; Shakirov, M. M.; Shubin, V. G.; Vostrikovash, A.; Ione, K. G.; *J. Molec. Catal.* (1991), **64**, L. 31.
49. *Chemical & Eng. News* (1994), 14 março, 6.