

# MODELAGEM MATEMÁTICA DA SÍNTESE DO TERC-AMIL METIL ÉTER EM MEIO HETEROGÊNEO EMPREGANDO A ZEÓLITA H-BETA E A RESINA AMBERLYST 15

Rodrigo Augusto Barella<sup>1</sup>, Márcia Teresinha Veit<sup>1</sup>, Gilberto da Cunha Gonçalves<sup>2</sup>, Pedro Augusto Arroyo<sup>3</sup>, Edson Antônio da Silva<sup>1</sup>  
(Orientador/UNIOESTE), e-mail: rodrigo.barella@hotmail.com

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Toledo – PR.

<sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Campus Toledo – Toledo – PR

<sup>3</sup>Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Engenharia Química - Maringá - PR.

**Palavras-chave:** TAME, Zeólita H-Beta, modelagem matemática

## Resumo:

Neste trabalho foi realizada a modelagem matemática do processo de síntese do terc-amil metil éter (TAME) em fase líquida, a partir da reação dos componentes da fração C<sub>5</sub> de FCC (craqueamento catalítico fluidizado) com o metanol em meio heterogêneo. O modelo matemático foi obtido por meio de balanço de massa que considerou as diferentes reações envolvidas no processo como pseudo-homogênea e que a etapa limitante é a reação das moléculas adsorvidas. Também foi avaliado no modelo as não idealidades das espécies presentes no sistema reacional por meio do cálculo do coeficiente de atividade pelo método de Contribuição de grupos UNIFAC. As constantes de equilíbrio das reações envolvidas na síntese do TAME foram obtidas da literatura, enquanto que as constantes cinéticas das reações foram estimadas a partir dos dados experimentais obtidos por Gonçalves (2001) que investigou a síntese do TAME empregando como catalisadores a resina comercial Amberlyst 15 e a Zeólita H-Beta. Para avaliar o desempenho do modelo os resultados obtidos com a modelagem matemática foram comparados com os dados experimentais. O modelo matemático descreveu apropriadamente a cinética de formação do TAME em meio heterogêneo para ambos os catalisadores.

## Introdução

O TAME, terc-amil metil éter, é um aditivo oxigenado utilizado em gasolinas, que entre outros éteres terciários vem sendo estudado desde meados da década de 90. Éteres terciários são utilizados para promover aumento de octanagem na gasolina. Entre estes compostos, um dos mais utilizados é o 2-metoxi-2-metilpropano (MTBE), mas devido a sua solubilidade relativamente alta em água, o que segundo Krause et al (2000) pode representar ameaças ao meio ambiente, éteres terciários maiores são

estudados, o que é mais viável economicamente, devido ao aumento da demanda desses compostos. Entre estes compostos destacam-se o ETBE (etil terc-butil éter) e o TAME (2-metoxi-2-metilbutano). Maior detalhamento sobre tais compostos são descritos no trabalho de Ancillotti e Fattore (1998).

O TAME pode ser obtido através de uma reação exotérmica e com catálise ácida da mistura dos isoamilenos 2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno, provenientes da fração C<sub>5</sub> de FCC (craqueamento catalítico fluidizado), com o metanol. Na sua produção industrial, são utilizadas resinas ácidas como catalisadores, porém estas resinas não são estáveis a temperaturas maiores que 90°C, podendo se decompor e ocorrer liberação de ácido sulfúrico e ácido sulfônico, bem como degradar o produto nas etapas subseqüentes do processo e provocar a corrosão de equipamentos (CHU E KÜHL, 1987).

Neste sentido, surge a necessidade do desenvolvimento de catalisadores alternativos mais estáveis (CHANG ET AL, 1992, KOGELBAUER ET AL, 1994), dentre os quais, as zeólitas merecem atenção especial (CHU E KÜHL, 1987). Estudos da síntese do TAME sobre zeólitas H-Y, USY, H-Mordenita, H-ZSM-5 e H-Beta tem mostrado que a zeólita H-Beta possui conversão, rendimento e seletividade comparáveis à resina Amberlyst 15 e muito superior as demais zeólitas estudadas, nas condições de reação ora empregadas (GONÇALVES, 2001, GONÇALVES ET AL., 2001a).

Este trabalho tem como objetivo utilizar modelos cinéticos já propostos na literatura, que foram desenvolvidos com base no uso de resinas ácidas como catalisadores e aplicar os modelos na simulação de dados experimentais, obtidos na reação de formação do TAME utilizando a Zeólita H-beta como catalisador.

### *Formação do TAME*

A formação do TAME é uma reação que ocorre na fase líquida e consiste na eterificação dos isoamilenos 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno com o metanol, os quais também sofrem a reação de isomerização no meio reacional. Dessa forma, temos um sistema reacional que consiste em três reações (RIHKO ET AL, 1995):

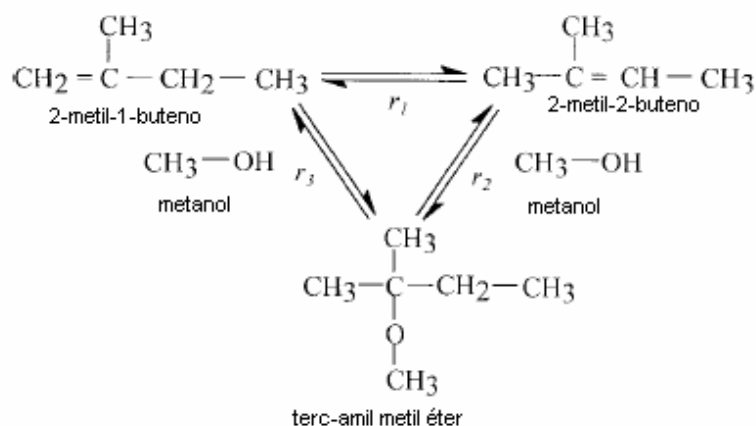


Figura 1 - modelo de sistema reacional proposto por Rihko et al (1995).

## Materiais e Métodos

### Descrição do Sistema Reacional

Os isoamilenos empregados no sistema reacional eram provenientes de um corte C5 de retorno petroquímico mono-hidrogenado, que além dos compostos 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno apresentavam também diversas outras espécies químicas, sendo as que se encontravam em maior quantidade eram o n-pentano e o ciclopenteno (GONÇALVES ET AL, 2001). As outras espécies presentes no corte C5 se encontravam numa quantidade pequena, todas inferiores a 10%. A composição do corte C5 considerando apenas as espécies que se encontraram em maior concentração é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais componentes da mistura reacional utilizada

Sub-índice	Espécie	Nomeclatura	Fração Molar Inicial (%)
1	2-Metil-2-Buteno	2M2B	16
2	2-Metil-1-Buteno	2M1B	1,8
5	N-Pentano	NC5	20,2
6	Ciclopenteno	CYC5=	22,1

Fonte: Gonçalves et al, 2001.

### Modelagem Matemática

No modelo matemático utilizado considerou-se que os efeitos de transferência de massa no filme externo e intrapartícula são negligenciáveis e que somente três reações podem ocorrer, conforme apresentado na Figura 1.

Kiviranta-Pääkkönen et al (1998) avaliou diferentes modelos matemáticos para representar a síntese do TAME em meio heterogêneo, os melhores resultados foram obtidos pelo modelo originalmente proposto por Oost e Hoffmann (1996). Neste modelo é considerado que a etapa limitante

é a reação das moléculas adsorvidas, as taxas cinéticas foram representadas considerando a catálise pseudo-homogênea com taxa de primeira ordem para todas as espécies, as taxas cinéticas deste modelo são dadas nas seguintes equações:

$$r_1 = k_1 \cdot \left( \frac{a_2}{a_3} - \frac{1}{K_1^{eq}} \cdot \frac{a_1}{a_3} \right) \quad (01)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \left( \frac{a_1}{a_3} - \frac{1}{K_2^{eq}} \cdot \frac{a_4}{a_3^2} \right) \quad (02)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \left( \frac{a_2}{a_3} - \frac{1}{K_3^{eq}} \cdot \frac{a_4}{a_3^2} \right) \quad (03)$$

Nas quais os índices nas atividades ( $a_i$ ) referem-se às seguintes espécies: (1) 2M2B, (2) 2M1B, (3) Metanol e (4) TAME.

Nas Eq.(1)-(3), o parâmetro  $k_i$  são as constantes cinéticas das taxas de reação e os parâmetros  $K_i$  é a constante de equilíbrio químico baseado na atividade das espécies na fase líquida. Maiores detalhes a respeito das hipóteses e obtenção das equações cinéticas podem ser encontradas em Oost e Hoffmann (1996).

O balanço de massa para cada uma das espécies presentes em solução resulta nos seguintes sistemas de equações:

$$\frac{1}{M_{cat}} \cdot \frac{dN_1(t)}{dt} = -r_1 - r_2 \quad (04)$$

$$\frac{1}{M_{cat}} \cdot \frac{dN_2(t)}{dt} = r_1 - r_3 \quad (05)$$

$$\frac{1}{M_{cat}} \cdot \frac{dN_3(t)}{dt} = -r_2 - r_3 \quad (06)$$

$$\frac{1}{M_{cat}} \cdot \frac{dN_4(t)}{dt} = r_2 + r_3 \quad (07)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = 0 \quad (08)$$

$$\frac{dN_6}{dt} = 0 \quad (09)$$

Nas quais os índices (5) e (6) referem-se respectivamente às seguintes espécies: n-pentano e ciclopenteno, e  $N_i$  é o número de mols da espécie  $i$  em solução e  $M_{cat}$  é a massa de catalisador.

No modelo utilizado deve-se levar em conta o comportamento não ideal das espécies na fase líquida por meio do cálculo do coeficiente de atividade  $\gamma_i$ , que foi estimado pelo método de contribuição de grupos UNIFAC (WITTIG ET AL, 2003). Com o conhecimento dos coeficientes de atividade, é possível calcular a atividade das espécies em solução pela seguinte equação:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (10)$$

Em que  $x_i$  é a fração molar da espécie  $i$  em solução,

As equações diferenciais do modelo com suas respectivas condições iniciais foram resolvidas pelo uso da subrotina DASSL (differential algebraic system solver) (PETZOLD, 1983), escrito em linguagem FORTRAN.

A solução do modelo matemático requer que sejam conhecidos os valores dos parâmetros referentes às constantes da taxa cinéticas ( $k_i$ ) e da constante de equilíbrio químico ( $K_i$ ). As constantes de equilíbrio empregados nas simulações foram utilizadas por Rihko e Krause (2001), e representadas pelas seguintes equações:

$$K_2^{eq} = e^{(-8.63090 + \frac{3357.108}{T})} \quad (11)$$

$$K_3^{eq} = e^{(-9.11565 + \frac{4275.087}{T})} \quad (12)$$

$$K_1^{eq} = \frac{K_3^{eq}}{K_2^{eq}} \quad (13)$$

Em que T é a temperatura do sistema reacional em Kelvin.

As constantes da taxa cinéticas ( $k_i$ ) foram estimadas a partir de dados experimentais obtidos por Gonçalves (2001). O método de otimização Simplex, descrito por Nelder e Mead (1965), foi utilizado para estimar os valores dos parâmetros por meio da minimização da seguinte função objetivo:

$$F_r = \sum_{j=1}^5 \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{i,j}^{exp} - x_{i,j}^{calc}}{x_{i,j}^{exp}} \right)^2 \quad (14)$$

Em que:  $x_{i,j}^{exp}$  é a fração molar experimental da espécie  $j$  em solução;  
 $x_{i,j}^{calc}$  é a fração molar calculada da espécie  $j$  em solução.

Para o cálculo da função objetivo, não foram levados em conta os compostos inertes (NC5 e CYC5=), considerando que não ocorra reação com eles, assim a contribuição foi dos isoamilenos, do metanol e do TAME.

A partir da minimização da função objetivo, as constantes cinéticas ajustadas foram utilizadas no modelo proposto para que gerassem dados de fração molar a partir de uma rotina na linguagem Fortran.

Os dados experimentais de formação do terc-amil metil éter (TAME) em fase líquida, a partir da reação dos componentes da fração C<sub>5</sub> com o metanol em meio heterogêneo utilizando como catalisadores a zeólita H-beta e a resina comercial Amberlyst 15 obtidos por Gonçalves et al (2001), foram utilizados para estimar os parâmetros e avaliar o desempenho do modelo. Os experimentos foram realizados num reator batelada com volume de 250 mL, pressão de 9,81 bar, em temperatura de 80°C e massa de catalisador de 2,5g e nas seguintes razões molares metano/isoamilenos: 0,5; 1,1; 1,5 e 3.

Quando foi utilizada a resina comercial Amberlyst, foram testados os cortes C<sub>5</sub> hidrogenados e não hidrogenados para a síntese. A monohidrogenação do corte é utilizada para que não ocorra desativação do catalisador.

## Resultados e Discussão

Os parâmetros da constante cinética estimados a partir da minimização da função objetivo representada pela Eq.(14) para os três casos analisados, com temperatura de 80°C e razão molar entre metanol e isoamilenos 1,1 são apresentados na Tabela 2.

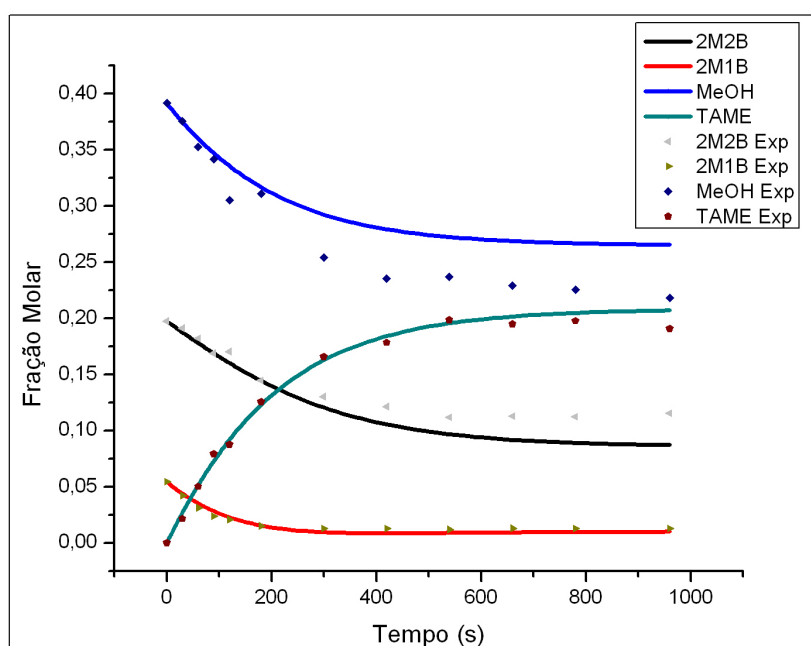
**Tabela 2 – Valores das constantes cinéticas ajustadas para temperatura de 80°C no sistema reacional e razão molar MeOH/isoamilenos 1,1.**

Catalisador	$k_1$ (kg/mol.s)	$k_2$ (kg/mol.s)	$k_3$ (kg/mol.s)
Amberlyst 15 (C5 não hidrogenado)	$1.20 \times 10^{-12}$	$1.62 \times 10^{-3}$	$5.02 \times 10^{-3}$
Amberlyst 15 (C5 hidrogenado)	$1.22 \times 10^{-11}$	$5.13 \times 10^{-3}$	$9.06 \times 10^{-3}$
Zeólita H-Beta	$4.56 \times 10^{-12}$	$6.11 \times 10^{-3}$	$2.47 \times 10^{-2}$

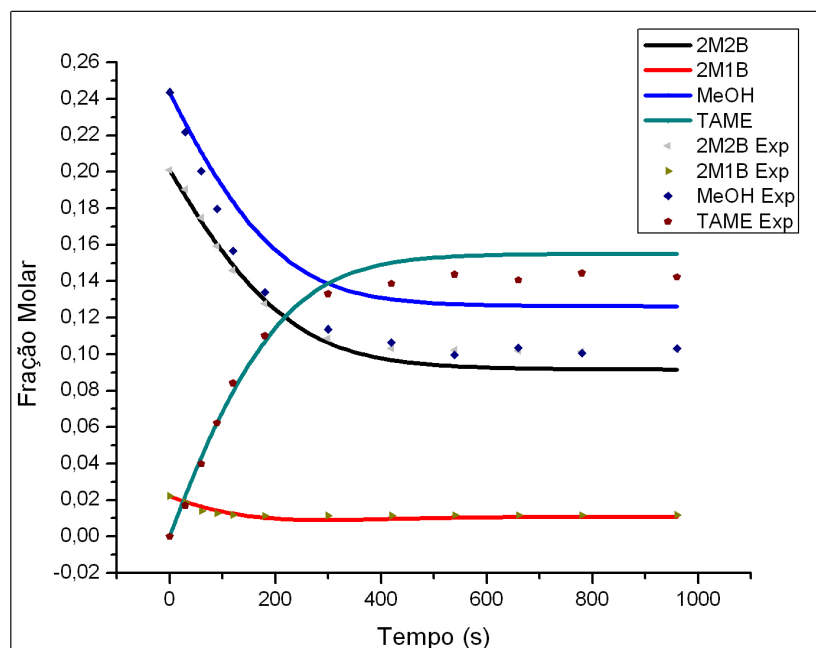
Em todos os casos a constante da taxa da reação de isomerização  $k_1$  apresentou um valor muito baixo em comparação com as outras constantes cinéticas. Isto mostra que nas condições investigadas a cinética desta reação não é favorecida.

As outras constantes  $k_2$  e  $k_3$  ajustadas apresentaram valores na mesma ordem de grandeza em quase todos os casos, independentemente do catalisador utilizado, como também do corte C<sub>5</sub>, se era hidrogenado ou não.

Os resultados da composição do sistema reacional simulados pelo modelo matemático e obtidos experimentalmente por Gonçalves et al (2001) são apresentados respectivamente nas Figuras (2)-(7). Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos com o corte C5 não hydrogenado empregando como catalisador a resina Amberlyst 15 e na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos pelo corte C5 hydrogenado e a mesmo catalisador. Nas Figuras (4)-(7) são apresentados os resultados obtidos com o corte C5 hydrogenado e com o catalisador Zeólita H-Beta.



**Figura 2 - Composição real e simulada do sistema em relação ao tempo, com temperatura de 80°C e razão molar MeOH/Isoamilenos 1,1; utilizando Amberlyst 15 como catalisador. Mistura proveniente de corte C5 não hydrogenado.**

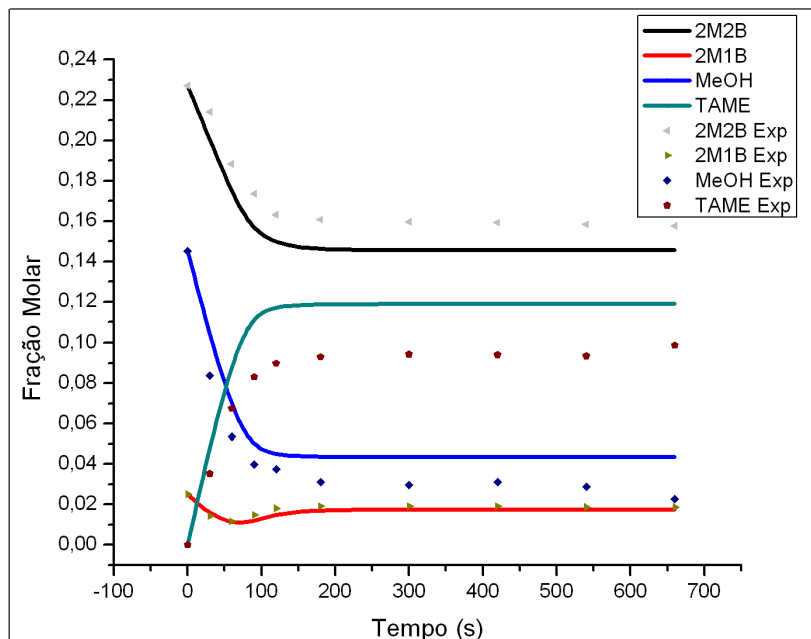


**Figura 3 - Composição real e simulada do sistema em relação ao tempo, com temperatura de 80°C e razão molar MeOH/Isoamilenos 1,1; utilizando Amberlyst 15 como catalisador. Mistura proveniente de corte C5 hydrogenado.**

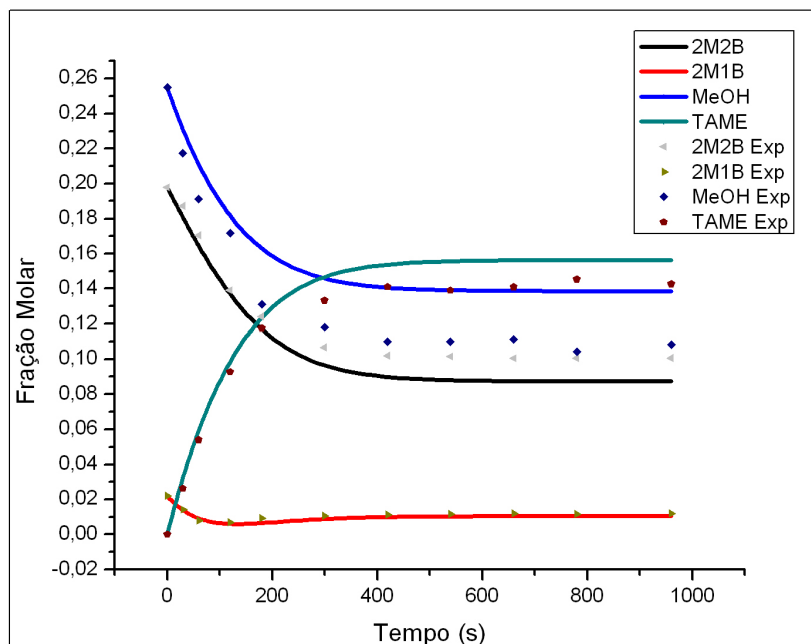
Pode-se observar que no segundo caso (Figura 3), a variação de fração molar é mais brusca inicialmente, e o equilíbrio também é atingido mais rapidamente que no primeiro caso (Figura 2). Isso pode ser explicado devido à hidrogenação do corte C5, como dito anteriormente.

A seguir são apresentados gráficos simulando a fração molar e analisando o efeito da variação de razão molar entre metanol e isoamilenos, à temperatura constante.

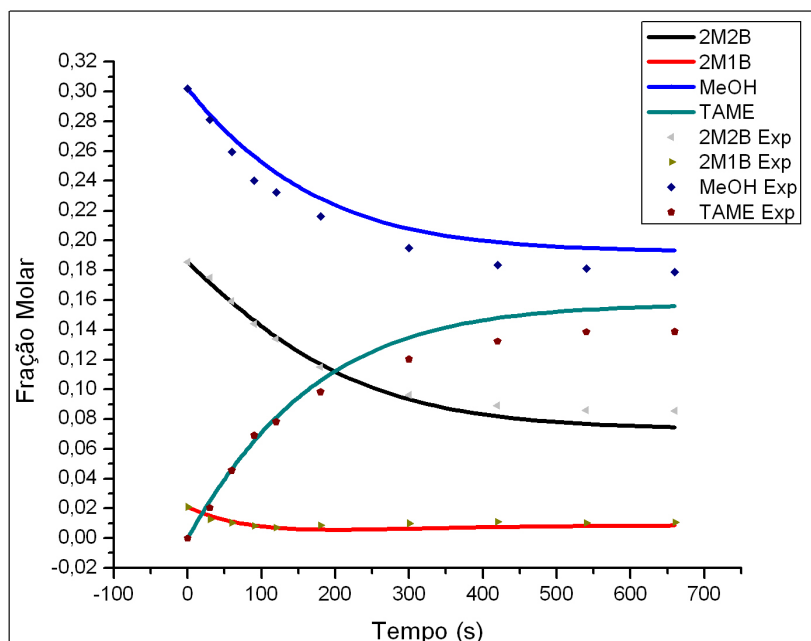




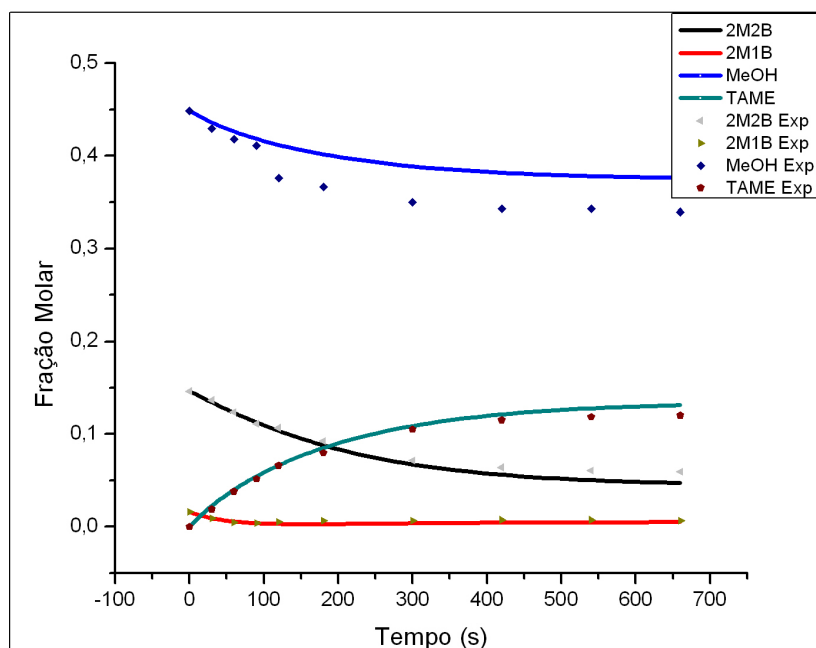
**Figura 4 - Composição real e simulada do sistema em relação ao tempo, com temperatura de 80°C e razão molar MeOH/Isoamilenos 0,5; utilizando Zeólita H-Beta como catalisador.**



**Figura 5 - Composição real e simulada do sistema em relação ao tempo, com temperatura de 80°C e razão molar MeOH/Isoamilenos 1,1; utilizando Zeólita H-Beta como catalisador.**



**Figura 6 - Composição real e simulada do sistema em relação ao tempo, com temperatura de 80°C e razão molar MeOH/Isoamilenos 1,5; utilizando Zeólita H-Beta como catalisador.**



**Figura 7 - Composição real e simulada do sistema em relação ao tempo, com temperatura de 80°C e razão molar MeOH/Isoamilenos 3; utilizando Zeólita H-Beta como catalisador.**

Pode-se observar nas Figuras (4)-(7) que em todos os casos, a curva simulada pelo modelo para o metanol indicou maior fração molar do que verificada experimentalmente, este mesmo comportamento foi verificado por Kiviranta-Pääkkönen et al (1998) que também empregaram este modelo, isso pode ter ocorrido devido a reações laterais com outros compostos provenientes do corte C5, tais como compostos considerados inertes, como o NC5 e CYC5=, que segundo as equações (08) e (09) têm taxa de reação nula. Provavelmente a incorporação no modelo das possíveis reações das espécies consideradas inertes melhora os resultados da predição da fração molar do metanol. Segundo Krause et al (2000), reações laterais típicas nesse sistema reacional são a desidratação do metanol para formar o dimetil éter (DME), a dimerização dos isoamilenos para formar alcenos C<sub>10</sub> de cadeia carbônica ramificada, e a hidratação dos isoamilenos para formar 2-metil-2-butanol. Pode-se também observar que o 2M1B tem boa predição em todos os casos, ao contrário do 2M2B, que quando em maior quantidade em relação ao metanol (razão molar MeOH/isoamilenos de 0,5) tem maior o desvio.

Comparando-se a síntese do TAME utilizando Amberlyst 15 (Figuras 1 e 2) e Zeólita H-Beta (Figura 5) como catalisadores e em mesma proporção molar de metanol e isoamilenos, percebe-se que em ambos casos a quantidade de metanol real foi menor do que a simulada, mas o modelo se ajusta relativamente bem aos dois casos, quando se considera a predição da fração molar dos isoamilenos e do TAME.

## Conclusões

Nesse trabalho foi realizada a modelagem e comparação entre dados experimentais da síntese do TAME sobre Zeólitas H-Beta e a resina comercial Amberlyst 15, utilizando-se da mesma modelagem matemática. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os modelos matemáticos desenvolvidos com base no catalisador Amberlyst 15 podem ser ajustados na predição da fração molar dos componentes quando se utiliza a Zeólita H-Beta.

## Referências

- Ancillotti, F; Fattore, V. (Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspects of synthesis) Fuel Processing Technology 1998, 57, 163.
- Chang, K.H; Kim, G.J; Ahn, W.S. (Methyl tert-Butyl Ether Synthesis over Titanium-Silicalite I Catalysts) Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 125.
- Chu, P; Kühl, G.H. (Preparation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) over Zeolite Catalysts) Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 365.
- Gonçalves G.C; Gazola, F.C; Barros, M.A.S.D. et al (Síntese do terc-amil metil éter sobre zeólitas) Acta Scientiarum 2001a, 23(6), 1401.
- Gonçalves, G. C. (Síntese de Tert-Amil Metil Éter (TAME) sobre Zeólitas) Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2001.

Kogelbauer, A; Öcal, M; Nikolopoulos, A.A. et al (MTBE Synthesis on Partially Alkali-Exchanged HY Zeolites) *J. Catal.* 1994, 148, 157.

Kiviranta-Pääkkönen, P; Struckmann, L; Krause, O.A. (Comparison of the Various Kinetic Models of TAME Formation by Simulation and Parameter Estimation) *Chem. Eng. Technol.* 1998, 21, 321.

Petzold, L.R; Stepleman R.S. et al (A description of DASSL: A differential/algebraic system solver) *Scientific Computing* 1983, 65.

Nelder, J. A; Mead, R. (A Simplex Method for Function Minimization) *The Computer Journal* 1965, 7, 308.

Oost, C; Hoffmann, U. (The synthesis of tertiary amyl methyl ether (TAME): Microkinetics of the reactions) *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51, 329.

Rihko, L.K; Krause, A.O. (Kinetics of Heterogeneously Catalized tert-Amyl Methyl Ether Reactions in Liquid Phase) *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 1172.

Rihko-Struckmann, L.K; Linnekoski, J.A; Krause, A.O.I. (Vapor-Liquid and Chemical Reaction Equilibria in the Synthesis of 2-Methoxy-2-Methylbutane (TAME)) *J. Chem. Eng. Data* 2000, 45, 1030.

Rihko-Struckmann, L.K; Latostenmaa, P.V; Krause, A.O.I. (Interaction between the reaction medium and an ion-exchange resin catalyst in the etherification of isoamylenes) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001, 177, 41.

Wittig, R; Lohmann, J; Gmehling, J. (Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC group contribution 6. Revision and Extension) *Ind. Chem. Res.* 2003, 42, 183.