

Conversão do etanol em acetato de etila usando catalisadores bifuncionais a base de ouro

Murillo C. Ribeiro¹ (PG), Jean M. R. Gallo¹ (PQ), José M.C. Bueno¹ (PQ), Clelia M.P. Marques¹ (PQ) *

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Rodovia Washington Luiz km 235, São Carlos- SP, CEP 13565-905, Fax (016) 3351-8350; ² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Rodovia Washington Luiz km 235, São Carlos- SP, CEP 13565-905, Fax (016) 3351-8439

Palavras Chave: Catalisadores bifuncionais, ouro, etanol, acetato de etila.

Introdução

Devido a sua baixa toxicidade, o acetato de etila é um importante solvente usado para substituir a Metil-etil-cetona no mercado de tintas e adesivos, além de ser usado na indústria farmacêutica e alimentícia. Atualmente o acetato de etila é produzido no Brasil pela esterificação do etanol com ácido acético, que por sua vez é produzido a partir do etanol em um processo de várias etapas.¹ Existe assim o interesse, principalmente na realidade da indústria química brasileira, de se produzir acetato de etila a partir do etanol em uma única etapa. Nesse trabalho, estudamos o uso de Au/ZrO₂ como catalisador para a conversão direta do etanol em acetato de etila.

Resultados e Discussão

Os catalisadores de ouro suportados em zircônia monoclinica foram preparados pelo método de deposição-precipitação.² O pH de síntese foi variado entre 6-10 para verificar o efeito no desempenho do catalisador. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo e os produtos da reação analisados por cromatografia a gás.

Os difratogramas de raios X de todas as amostras de Au/ZrO₂ não apresentaram picos devido ao Au, indicando que esse se apresenta como pequeno cristalito (≤5nm) ou como fase amorfa. No entanto, as amostras apresentaram picos característicos da zircônia monoclinica. Análises preliminares de microscopia eletrônica de transmissão indicam partículas de ouro com tamanho médio de 4-5 nm. Todas as amostras foram preparadas com 5 % de ouro. Como indicado na Tabela 1, o pH da síntese tem grande influência na concentração nominal do ouro depositado na zircônia. Em relação aos testes catalíticos (Tabela 1), independente do pH de síntese do catalisador, observa-se que o aumento da temperatura leva a um aumento da conversão de etanol juntamente com a formação da acetona via condensação aldólica sobre a superfície da ZrO₂. O catalisador preparado em pH=9 foi o mais seletivo para acetato de etila, alcançando um rendimento de 64 % a 225

°C. Provavelmente, esse aumento na seletividade a acetato de etila é atribuído a um aumento no número de sítios interfaciais Au-ZrO₂. Interessantemente, acetaldeído é o principal subproduto, composto de grande importância industrial. Nas melhores condições reacionais, metil-etil-cetona não é formada, outra vantagem para o processo, uma vez que essa cetona forma mistura azeotrópica com etanol e acetato de etila.

Tabela 1: Desempenho dos catalisadores Au/ZrO₂ preparados em diferentes pHs. W/F= 38 min.:

pH ³	Au ⁴ / %	T(°C)	Con(%)	Seletividade (%) ^{1,2}			
				AcH	AcOEt	Acet	MEC
6	4,13	200	49,2	31,1	67,8	-	-
		225	71,8	29,6	68,3	0,8	-
		250	79,0	28,4	67,7	0,8	1,0
		275	87,0	32,2	57,5	3,7	2,0
7	2,35	200	39,3	23,6	75,9	0,4	-
		225	61,7	22,1	77,0	0,5	-
		250	76,2	23,8	73,9	0,9	-
		275	86,0	22,3	68,7	4,3	1,3
8	3,98	200	57,1	23,0	76,9	-	-
		225	72,9	22,6	76,4	0,6	-
		250	75,6	23,0	74,8	0,7	0,34
		275	84,4	28,2	65,8	2,5	1,1
9	4,9	200	52,5	19,1	80,9	-	-
		225	76,2	15,1	83,4	0,6	-
		250	83,3	24,7	71,4	1,4	0,5
		275	88,2	27,0	62,3	3,8	3,18
10	2,16	200	61,8	23,9	76,3	-	-
		225	82,6	21,8	74,9	1,0	0,7
		250	83,9	30,0	65,4	1,7	0,56
		275	91,3	25,3	47,8	12,2	3,8

¹AcH=acetaldeído; MEC=metil-etil-cetona; AcOEt=acetato de etila; Acet= Acetona ²apenas produtos majoritários são mostrados na tabela. ³pH de síntese do catalisador. ⁴porcentagem mássica de ouro no catalisador.

Conclusões

Nesse trabalho foram preparados catalisadores de Au/ZrO₂ em diferentes pHs. Interessantes resultados foram obtidos a 225 °C utilizando o catalisador preparado em pH=9.

Agradecimentos

A CNPQ e ao LabCat do DEQ/UFSCar

¹Gallo, J. M. R. ;Bueno, J. M. C, Schuchardt, U. . *J Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25, 2229.

²Singh, S.; Li, S.; Carrasquillo-Flores, R.; Alba-Rubio, A. C.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. *AIChE J.* **2014**, 60, 1303.