

# Alquilação em Fase Líquida de Fenol com t-Butanol Catalisada por CuO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Valdeilson S. Braga (PG), Fillipe A. Garcia (IC), Julio L. de Macedo (PG), Inês S. Resck (PQ), Sílvia C. L. Dias (PQ) e José A. Dias (PQ)\*.

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise e LRMN, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília-DF, 70904-970: E-mail: [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br)

Palavras Chave: Alquilação, pentóxido de nióbio; óxido de cobre.

## Introdução

Reação de alquilação de fenol com t-butanol é de grande importância em síntese orgânica e na manufatura de produtos químicos (e.g., resinas, anti-oxidantes, fungicidas e aditivos petroquímicos).<sup>1,2</sup> Em geral, utilizam-se ácidos convencionais como catalisadores (e.g., AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), os quais apresentam as desvantagens de serem corrosivos, tóxicos e produzirem rejeitos. Neste caso, dá-se preferência ao uso de catalisadores heterogêneos (e.g., zeólitas e óxidos metálicos).<sup>1,2</sup>

O objetivo deste trabalho foi fazer um estudo preliminar do potencial catalítico dos sistemas contendo CuO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reações de alquilação de fenol com t-butanol em fase líquida.

## Resultados e Discussão

Os Catalisadores de CuO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com razão em massa de 1:1 em CuO: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (contendo 10 e 25 % em massa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, denominados CT10 e CT25, respectivamente) foram preparados via co-impregnação utilizando complexo amoniacal de nióbio (CBMM), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (Vetec) e SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich).<sup>3</sup>

As reações de alquilação foram processadas com razão molar em fenol:t-butanol de 1:2, em meio orgânico (5g de CCl<sub>4</sub>), operando sob refluxo em 90 e ~130°C (temperatura externa). Utilizaram-se 0,4g de CT10, CT25 e sílica-alumina (SiAl), todos calcinados a 300 °C por 6h (Tabela 1). As amostras coletadas após 8h foram analisadas <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN e quantificadas por cromatografia gasosa (CG-MS e CG-FID).

**Tabela 1.** Catalisadores utilizados nas reações de alquilação de fenol com t-butanol em diferentes condições de temperatura.

| Catalisador | Mols de fenol | Mols de t-butanol |
|-------------|---------------|-------------------|
| CT10        | 0,01          | 0,02              |
| CT25        | 0,01          | 0,02              |
| SiAl        | 0,01          | 0,02              |

A Tabela 2 mostra as conversões do fenol nas diferentes reações de alquilação, sendo observada melhor conversão em temperatura mais baixa, com maior seletividade para o t-butil fenil éter (TBFE). Embora o aumento da temperatura promova um decréscimo na conversão do fenol, nas reações processadas a 130 °C, tem-se uma maior seletividade para os isômeros 2-t-butil fenol (2-TBF), 4-t-butil fenol (4-TBF) e 2,4-t-butil fenol (2,4-TBF), conforme observado em estudos realizados por outros pesquisadores.

**Tabela 2.** Conversão de fenol e seletividade nas reações de alquilação de fenol com t-butanol em diferentes condições de temperatura e catalisadores.

| Cat. | T (°C) | Conversão do fenol (%) | Seletividade (%) |      |      |      |      |
|------|--------|------------------------|------------------|------|------|------|------|
|      |        |                        | (A)              | (B)  | (C)  | (D)  | (E)  |
| CT10 | 90     | 58,9                   | 94,2             | 2,1  | 2,9  | 0,2  | 0,6  |
|      | 130    | 24,0                   | 0,8              | 42,4 | 44,3 | 8,4  | 4,1  |
| CT25 | 90     | 54,2                   | 91,0             | 1,5  | 2,3  | 3,4  | 1,8  |
|      | 130    | 32,3                   | 24,4             | 30,7 | 34,9 | 2,2  | 7,8  |
| SiAl | 90     | 58,2                   | 25,9             | 8,3  | 9,4  | 29,4 | 27,0 |
|      | 130    | 28,9                   | 0                | 34,1 | 16,6 | 2,7  | 46,7 |

\* (A) TBFE (B) 4-TBF (C) 2-TBF (D) 2,4-TBF (E) outros

## Conclusões

Os catalisadores contendo CuO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram-se ativos para reações de alquilação de fenol com t-butanol. Novos testes devem ser realizados para a otimização do processo.

## Agradecimentos

UnB/IQ/IG, FINATEC, CNPq, FINEP/CTPetro, FINEP/CTInfra e CBMM

<sup>1</sup> Ojha, K.; Pradhan, N. C. e Samanta, A. N. *J. Chem. Eng.* **2005**, *112*, 109.

<sup>2</sup> Yadav, G. D. e Pathre, G. S. *Appl.Catal. A*: **2005**, Article in press.

<sup>3</sup> Braga, V.S.; Garcia, F.A.; Barros, I.C.L.; Dias, S.C.L e Dias, J.A. *Anais do 13º CBCat e 3º MercoCat*, **2005**, v.3, p.1311.