

A hidrogenação do éster adípico sobre Ru-Sn suportados em lantânia

Juliane Fontana¹(PG), Carolina Vignado¹(PG), Wagner Alves Carvalho²(PQ), Elizabete Jordão^{1*}(PQ)

¹ Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Departamento de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP. 6066, CEP 13083-970, Campinas, Brasil, e-mail: bete@feq.unicamp.br

² Faculdade de Química, CEATEC, Pontifícia Universidade Católica de Campinas.

Palavras Chave: catalisadores suportados, hidrogenação seletiva, diois, lantânia, Ru-Sn/La₂O₃

Introdução

As reações de hidrogenação de ácidos ou ésteres dicarboxílicos para produção de diois são de extrema importância industrial, mas bastante complexas, visto a possibilidade de inúmeras reações laterais. Os diois são amplamente utilizados na indústria química como matéria-prima na produção de poliéster, poliuretanos, vernizes, adesivos, auxiliares têxteis, fragrâncias e polímeros biodegradáveis¹. Dentre os metais do grupo VIII avaliados, o rutênio apresentou maior atividade na hidrogenação do adipato de dimetila e o Sn como agente promotor mostrou-se como mais promissor na ativação do éster para hidrogenação à do 1,6-hexanodiol².

Este trabalho faz um estudo da atividade e seletividade ao 1,6-hexanodiol do catalisador a base de rutênio e estanho suportado em óxido de lantânio (Ru-Sn/La₂O₃) com razão Ru:Sn igual a 2, a qual foi considerada mais adequada².

Resultados e Discussão

A reação de hidrogenação do adipato de dimetila foi conduzida a 255°C e pressão de 5 bar. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação em suspensão aquosa com teor nominal de 2% em peso de Ru e 4,7% de Sn, e submetidos à calcinação (4h) e redução (2h) a 400°C. Os testes catalíticos realizados na presença do catalisador em estudo Ru-Sn/La₂O₃ e sem sua presença apresentaram atividade de 10,95% e 3,64%. Neste caso, o suporte pode ter facilitado a ativação da ligação C=O favorecendo o processo de hidrogenação. O desempenho catalítico do sistema Ru-Sn/La₂O₃ ao longo de 13 h de reação é mostrado pela Figura 1. Verifica-se que os produtos principais da reação foram a ε-caprolactona e o 1,6-hexanodiol com seletividades de 8 e 7%, respectivamente. Não é observada nenhuma relação que sugira conversão do 1,6-hexanodiol por desidratação a 1-hexanol ou n-hexano. Considerando o caráter básico do suporte La₂O₃, a formação da ε-caprolactona (CPL) pode ser atribuída exclusivamente hidrogenação do diéster.

Os dados da Tabela 1 revelam a influência do suporte na seletividade do catalisador. A presença de EMM e oxepano somente em Al₂O₃ sugere a atividade intrínseca do suporte.

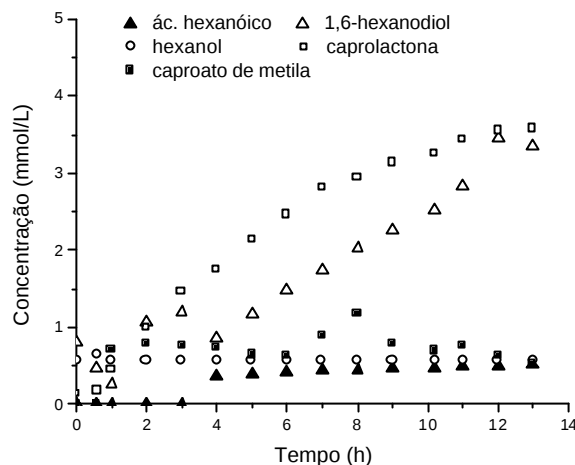


Figura 1. Formação de produtos em função do tempo no sistema catalisado por Ru-Sn/La₂O₃.

Tabela 1. Seletividade aos produtos formados na hidrogenação do adipato de dimetila (10 h de reação).

Catalisador	Seletividade (%)						
	Oxe	Hnol	CPL	Diol	CM	EMM	outros
Ru-Sn/La ₂ O ₃	-	1,5	8	6	2	-	81
² Ru-Sn/Al ₂ O ₃	3	1	5	6	9	4	72
² Ru-Sn/TiO ₂	-	-	6	63	31	-	-

* Oxe: oxepano; Hnol: 1-hexanol; CPL: ε-caprolactona; CM: caproato de metila; EMM: éster monometílico do ác. adípico.

Conclusões

O catalisador Ru-Sn/La₂O₃ promove a formação do produto de interesse 1,6-hexanodiol a partir da hidrogenação do adipato de dimetila apresentando atividade de 10,95% e seletividade ao diol de 7%. Fica clara a dependência e forte influência do suporte utilizado nas propriedades catalíticas do catalisador. Isto sugere a formação de novos sítios ativos da interação metal suporte (SMSI), semelhante à que é observada com o uso de titânia.

Agradecimentos

À UNICAMP e a PUC-Campinas pelo suporte ao desenvolvimento do trabalho e a CAPES e a FAPESP (06/04142-0) pelo auxílio financeiro.

¹ Toba, M.; Tanaka, S. I.; Niwa, S. I.; Mizukami, F.; Koppány, L.; Gucci, L. e Cheah, K. Y. Appl Catal. **1999**, 189, 243.

² Santos, S. M.; Silva, A. M.; Jordão, E.; Fraga, M.A. Catal. Today. **2005**, 107-108, 250.