

Hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Ru/TiO₂.

Carolina Vignado^{1*} (PG), Juliane Fontana¹ (PG), Flávia Camargo Alves Figueiredo¹ (PG), Wagner Alves Carvalho² (PQ) e Elizabeth Jordão¹ (PQ).

¹Faculdade de Engenharia Química, DESQ, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP. 6066, CEP: 13083-970, Campinas, Brasil. * carolv06@yahoo.com.br

²Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, Santo André – SP, CEP 09210-170

Palavras Chave: diol, hidrogenação catalítica, titânia, rutilo, promotores

Introdução

Os dióis são utilizados como matéria prima na produção de fibras, adesivos, fragrâncias, cosméticos, inseticidas, tintas e polímeros. Dentre os dióis, o 1,6-hexanodiol é obtido através da hidrogenação catalítica do ácido adípico. Porém, essa reação requer o uso de catalisadores específicos que minimizem a formação de produtos secundários decorrentes de reações paralelas.

O presente trabalho faz um estudo da hidrogenação do adipato de dimetila (ADM) por catalisadores bimetálicos de Ru suportados em TiO₂ com fase rutilo e promovidos por Fe, Sn e Ni. Os catalisadores foram preparados através do método de impregnação em suspensão aquosa sendo calcinados e reduzidos a 400 °C.¹

Resultados e Discussão

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura indicam que os catalisadores apresentaram uma estrutura heterogênea constituída de aglomerados que podem resultar em baixa área superficial.

Os perfis de TPR das amostras bimetálicas apresentam dois picos de redução, atribuídos, respectivamente à redução do rutênio e dos promotores. Isto sugere que os metais se encontram separados na superfície do suporte. A reduzida interação promotor-Ru se deve à forte interação metal-suporte, o que dificulta a possibilidade de formação bimetálica². Observou-se que os promotores foram reduzidos em temperaturas menores do que nas suas respectivas amostras monometálicas. Isso está relacionado à redução do rutênio, que contribuiu para a ativação do hidrogênio e favoreceu a redução dos promotores através do efeito *spillover*.

Os resultados de hidrogenação do ADM demonstram que o catalisador monometálico de Ru/TiO₂ apresentou alta seletividade na formação de éster monometílico do ácido adípico (EMM), resultado da quebra de um dos grupos O-CH₃. A adição de Fe e Sn levou a mudanças na distribuição dos produtos diminuindo a formação do EMM, sendo que RuSn/TiO₂ apresentou maior seletividade na formação do diol. Observou-se que houve, de

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

maneira geral, um aumento na atividade catalítica nos catalisadores bimetálicos.

Tabela 1. Seletividade na formação dos principais produtos para uma taxa de conversão de 16%.

Cat.	Seletividade (%)					
	diol	Ac.	CPL	MCP	EMM	outros
Ru	5,61	2,81	8,08	9,07	26,96	47,47
RuFe	3,98	0,94	13,70	16,20	16,81	48,38
RuNi	3,72	5,65	4,07	5,22	33,40	46,13
RuSn	10,68	1,98	13,40	19,60	7,17	55,62

* diol = 1,6-hexanodiol, Ac. = ácido hexanóico, CPL = ε-caprolactona, MCP = metil-3-ciclopropil-propanoato, EMM = éster monometil do ácido adípico.

Já sistema catalisado por RuNi/TiO₂ apresentou alta seletividade na formação de EMM, da mesma forma que nos sistemas monometálicos. De acordo com os resultados de TPR observou-se que o níquel reduziu em temperaturas menores que 400 °C, então é provável que ele esteja atuando da mesma forma que o Ru⁰ responsável pela hidrogenação não seletiva do O-CH₃. Assim, apenas os sítios TiO_x podem estar atuando na polarização do grupamento C=O, para este caso.

Conclusões

A presença de espécies positivamente carregadas (Fe³⁺, Sn²⁺) ou espécies TiO_x geradas através da redução do suporte TiO₂ à altas temperaturas agem como sítios de Lewis favorecendo a adsorção do C=O que é, então, facilmente hidrogenado através da adição do hidrogênio quimissorvido nas espécies de Ru⁰ mais próximas. Já o Ni⁰ atua da mesma forma que o Ru⁰ e contribui para a hidrogenação do O-CH₃.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelo apoio financeiro, e à PUC-Campinas, à Universidade Federal de Lavras e à Unicamp.

¹ Toba, M., Tanaka, S.I., Niwa, S.I., Mizukami, F., Koppány, Z., et al. Appl. Catal., **1999**, 189, 243.

² C. Crisafulli; S.Scirè; S.Minicò; L.Solarino, Appl. Catal, **2002**, 225, 1.