

Argilas Pilarizadas com Rutênio e sua Aplicação como Catalisador em Reações de Hidrogenação.

Flávia Camargo Alves Figueiredo¹ (PG), Carolina Vignado¹ (PG), Juliane Fontana¹ (PG), Elizabete Jordão¹ (PQ), Wagner Alves Carvalho² (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. * figueiredo.flavia@gmail.com

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

Palavras Chave: diol, hidrogenação catalítica, argilas pilarizadas, rutênio

Introdução

A intercalação de íons de metais redox em esmectitas, como a montmorillonita, pode levar à formação de “argilas pilarizadas redox” contendo espécies ativas no espaço interlaminar. Entretanto, especial atenção deve ser dada à acidez desses materiais, pois a introdução dos pilares contribui para a acidez da estrutura, o que deve influenciar na composição dos produtos obtidos em reações catalíticas de compostos orgânicos. Investigamos neste trabalho a atividade catalítica de um catalisador contendo rutênio e estanho suportado em argila pilarizada com alumínio, na hidrogenação do adipato de dimetila.

Resultados e Discussão

Uma avaliação prévia da atividade deste sistema reacional na ausência de metais ativos foi realizada¹. Foi demonstrado que o consumo de adipato de dimetila ocorre na primeira hora de reação e corresponde a apenas 3,6% do substrato originalmente adicionado. Por outro lado, utilizando apenas o suporte Al-PILC como catalisador, 83,3% do adipato inicialmente presente no meio reacional é consumido. Os produtos gerados são típicos de reações de hidroisomerização e craqueamento, e relacionados a acidez do suporte¹.

Nos sistemas contendo rutênio houve consumo praticamente total do adipato de dimetila, com conversões superiores a 90%, e com uma velocidade muito maior do que no sistema catalisado por Al-PILC. A adição de um promotor (Sn) ao catalisador, altera a distribuição dos produtos, que é apresentada na Figura 1.

Além dos produtos já identificados com Ru/Al-PILC, o uso de Ru-Sn/Al-PILC permite a formação de ácido caprótico e gama-caprolactona. O ácido caprótico, o éster monometílico e o hexano têm um aumento da sua concentração nas horas iniciais de reação, com posterior consumo, indicando que estes produtos estão sofrendo novas conversões no meio reacional. Já a gama-caprolactona e o caproato de metila têm concentração crescente ao longo de todo o período reacional.

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

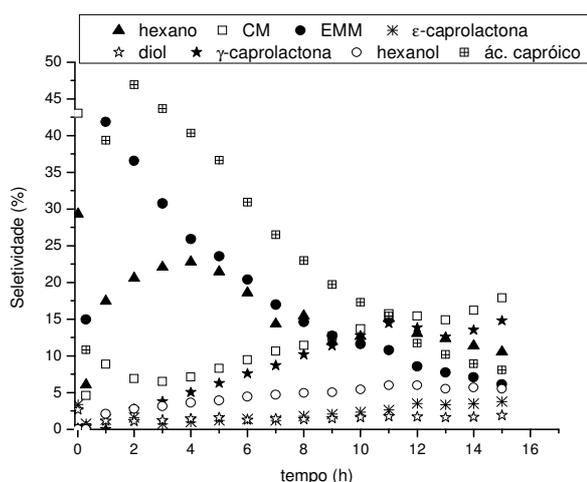


Figura 1. Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC.

Uma análise do comportamento dos sistemas, aliado à caracterização dos catalisadores, indicou que a presença de estanho está favorecendo a hidrogenação do adipato de dimetila, com a formação de ácido caprótico, éster monometílico e hexano como produtos principais. Entretanto, reações subseqüentes aumentam de intensidade após 7 h de reação, contribuindo para uma redução na seletividade da reação (após 15 h de reação, a formação de “outros” produtos chega a 31%).

Conclusões

A presença de um promotor como o Sn ativa a carbonila do substrato, favorecendo a sua hidrogenação. Entretanto, a seletividade da reação é reduzida devido a conversões indesejadas. Estas conversões são mediadas pela acidez do suporte utilizado, indicando que o controle da acidez deverá favorecer a seletividade da reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PUC-Campinas, a UNICAMP e o apoio financeiro dado pelo CNPq e FAPESP (06/04142-0).

¹ F. C. A. Figueiredo, E. Jordão, W. A. Carvalho, Appl. Catal, 2008, 351, 259.