

Hidrogenação do adipato de dimetila por RuSn em diferentes suportes

Juliane Fontana^{1*} (PG), Carolina Vignado¹ (PG), Elizabete Jordão¹ (PQ), Flávia Camargo Alves Figueiredo¹ (PG) e Wagner Alves Carvalho² (PQ)

¹ Faculdade de Engenharia Química, DESQ, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6066, Campinas – SP, CEP 13083-970, e-mail: fontanajuliane@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: Catalisadores suportados, dióis, adipato de dimetila, hidrogenação catalítica.

Introdução

A hidrogenação de ácidos e ésteres dicarboxílicos é um importante processo para a indústria da química fina e farmacêutica e sua relevância está em seu vasto uso como matéria prima.¹ A obtenção de diol requer catalisadores específicos, visto a possibilidade de formação de inúmeros intermediários durante a reação.

Catalisadores a base de metais do grupo VIII tem sido investigados na obtenção de álcoois a partir de compostos carbonílicos. A adição de um promotor pode contribuir para a ativação da carbonila compensando sua fraca polaridade no grupo éster.²

Este trabalho faz um estudo de catalisadores RuSn (1:2) suportados em La₂O₃, TiO₂ – Rutilo, SiO₂ e Nb₂O₅ reduzidos a 400°C, a fim de avaliar suas contribuições à hidrogenação do adipato de dimetila (ADM).

Resultados e Discussão

A partir dos dados obtidos por análises de Redução a Temperatura Programada – TPR (Figura 1) verifica-se que o suporte pode alterar as propriedades redutíveis dos metais modificando também as interações metal-promotor podendo favorecer a formação de novos sítios ativos como a formação de liga metálica ou de espécies capazes de contribuir para o aumento da atividade e seletividade, como espécies reduzidas de Sn.

Os metais Ru e Sn apresentaram maior interação com La₂O₃ do que com os demais suportes estudados, o não favorecendo a redução do Sn (715°C) e até mesmo do Ru (350°C), o que pode ter levado o catalisador RuSn/La₂O₃ a apresentar conversão relativamente baixa 10,95%. Outra possível causa seria o recobrimento parcial das partículas de Ru⁰ por espécies parcialmente reduzidas do suporte (LaO_x) diminuindo a atividade do catalisador. Ao contrário, o uso de TiO₂-Rutilo levou a formação de uma possível nova fase ativa Ru-Sn com redução em 210°C e conversão de 60,62%.

Já nos catalisadores RuSn/SiO₂ e RuSn/Nb₂O₅, o tipo de interação com o suporte favoreceu a redução do Sn provavelmente por *spillover* de H₂ na presença de Ru, fazendo com que a temperatura de

redução do Sn diminuísse em cerca de 260°C em relação ao catalisador monometálico Sn/La₂O₃.

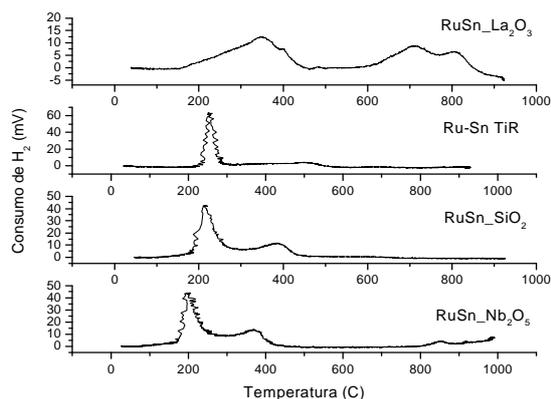


Figura 1. Perfis de TPR para os catalisadores RuSn/La₂O₃, RuSn/TiO₂ (R), RuSn/SiO₂ e RuSn/Nb₂O₅.

Os catalisadores apresentaram uma distribuição distinta de produtos entre si revelando forte dependência do suporte na seletividade (Tabela 1).

Tabela 1. Produtos formados na hidrogenação do ADM catalisada por RuSn em diferentes suportes.

Suporte	Seletividade (%) [*]						
	Hxol	ÁcHex	cpl	Diol	MCP	EMM	outros
La ₂ O ₃	1,31	1,04	9,54	12,75	12,66	2,00	72,70
TiO ₂	0,89	0,70	4,79	21,07	10,97	0,74	52,84
SiO ₂	0,22	-	1,80	60,59	8,82	7,50	21,07
Nb ₂ O ₅	-	-	4,02	50,36	15,97	19,31	9,55

^{*} Hxol: 1-hexanol; CPL: ε-caprolactona; Diol: 1,6-hexanodiol; CM: 3-metil-ciclopropil propanoato; EMM: éster monometílico do ácido adipico. ^{*} Após 17 h.

Conclusões

Os resultados permitem concluir que o suporte no qual se encontram dispersos os metais pode alterar a interação metal ativo-promotor e seus perfis de redução, tendo como consequência mudanças no desempenho catalítico dos catalisadores.

Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro, a UNICAMP, a PUC-Campinas e UFPA.

¹ M. Toba, S. Tanaka, S. Niwa, et al. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 189, 243.

² A. M. Silva, O. A. A. Santos, E. Jordão, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 253, 62.