

Catalisadores suportados para hidrogenação do adipato de dimetila

Juliane Fontana¹ (PG), Carolina Vignado¹ (PG) Elizabete Jordão¹ (PQ), Flávia Camargo Alves Figueiredo² (PQ), Wagner Alves Carvalho^{2*} (PQ)

¹ Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP. 6066, CEP 13083-970, Campinas – SP, Brasil.

² Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia 166, CEP 09210-170, Santo André – SP, Brasil. email: wagner.carvalho@ufabc.edu.br

Palavras Chave: catálise, hidrogenação, diol, catalisador suportado.

Introdução

A hidrogenação catalítica de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres é de grande interesse, tanto para a indústria como para área acadêmica, na produção de uma variedade de produtos químicos. Um desses produtos é o diol, utilizado na produção de poliésteres, elastômeros poliuretanos, adesivos e plastificantes poliméricos. Nos processos industriais de produção dos dióis, o material de partida geralmente é um ácido dicarboxílico que é convertido em éster para, em seguida, passar pela etapa de hidrogenação. Dentre os dióis, o 1,6-hexanodiol é obtido através da hidrogenação catalítica do ácido adípico e de seus respectivos ésteres.

Neste trabalho avaliamos o comportamento de catalisadores contendo rutênio e estanho suportados em diversos materiais, na hidrogenação do adipato de dimetila.

Resultados e Discussão

A reação de hidrogenação do adipato de dimetila foi conduzida a 255°C e pressão de 50 bar. Os catalisadores foram preparados por 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 suportes utilizados foram lantânia, titânia, sílica, nióbia e argila pilarizada. Os produtos foram quantificados por cromatografia gasosa.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de seletividade para os principais produtos obtidos com a reação de hidrogenação

O catalisador suportado em lantânia converteu 11,0% do substrato, com reduzida seletividade ao diol. Este suporte, além de características básicas, apresenta o chamado efeito SMSI (*Strong Metal Support Interaction*), que reduz a habilidade do catalisador em ativar a carbonila. O único suporte testado que não apresenta o efeito SMSI, a sílica, permitiu a maior conversão (63,5%) e seletividade ao diol. A titânica como suporte permitiu uma conversão de 60,6% e apenas 21,1% de seletividade. O catalisador suportado em nióbia converteu 31,0% e uma seletividade ao diol

semelhante à observada com a sílica. A argila pilarizada, devido a sua elevada acidez, conduziu o sistema a uma hidrogenação excessiva, com grande formação de hexano (36,8% de seletividade, não mostrada na tabela), assim como produtos cíclicos (ϵ - e γ -caprolactona).

A grande vantagem do uso da nióbia é que o sistema gera pequena quantidade de produtos de decomposição (menos de 10%) enquanto nos outros sistemas obtivemos valores que variaram de 21 a 72%.

Tabela 1. Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila após 15 h de reação.

Suporte	Hxol	Ác.Hex	CPL	Diol	HHM	EMM
La ₂ O ₃	1,3	1,0	9,5	12,8	12,7	2,0
TiO ₂	0,9	0,7	4,8	21,1	11,0	0,7
SiO ₂	0,2	-	1,8	60,6	8,8	7,5
Nb ₂ O ₅	-	-	4,0	50,4	16,0	19,3
Al-PILC	1,6	5,6	23,3	2,3	-	4,7

* Hxol: 1-hexanol; Ác.Hex: ácido hexanóico CPL: ϵ -caprolactona; Diol: 1,6-hexanodiol; HHM: 6-hidroxi-hexanoato de metila; EMM: éster monometílico do ácido adípico.

Conclusões

A seletividade ao diol está relacionada à presença de sítios ácidos de Lewis que correspondem aos promotores positivamente carregados, espécies oxidas (TiOx, NbOx, LaOx) e/ou à presença de polaridade na superfície de ligas metálicas. Essas espécies apresentam afinidade pelo oxigênio da carbonila facilitando sua hidrogenação através da adição do hidrogênio quimissorvido nas espécies de Ru(0) mais próximas.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPESP (06/04142-0) pelo apoio financeiro, e à PUC-Campinas, à UFLA e à Unicamp pelo suporte para o desenvolvimento desse estudo.

¹ Figueiredo, F.C.A., Jordão, E., Carvalho, W.A., *Catal. Today*, **2005**, 107-108, 223.