

Influência do suporte de catalisadores de cobre na reação de isopropanol a metil-isobutil-cetona

Fabio Elias Jorge, Marcelo Augusto dos Santos, Thainá Nascimento da Conceição Gomes, Laís Ferreira de Castro, Alexandre Barros Gaspar, Clarissa Perdomo Rodrigues*

¹Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, 21081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. *clarissa.rodrigues@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - No presente trabalho foi avaliado o efeito dos suportes contendo óxidos de Ca e Mg na síntese de metil-isobutil-cetona (MIBK) a partir de isopropanol em uma etapa, e os principais produtos da reação observados foram acetona e MIBK. Os catalisadores denominados CuMG30, CuMG70, CuDOL e CuCAL foram caracterizados por análise elementar (FRX), difração de raios X (DRX), análise textural (BET), e dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃). A densidade de sítios ácidos dos catalisadores aumentou na seguinte ordem CuCAL < CuDOL < CuMG70 < CuMG30. Estes resultados sugerem que os catalisadores suportados em óxidos contendo Ca e Mg mais promissores para a obtenção de MIBK são aqueles que apresentam menor densidade de sítios ácidos para promover a reação de condensação.

Palavras-chave: conversão do isopropanol; metil-isobutil-cetona; propriedades ácidas.

ABSTRACT - In this work, the effect of containing Ca and Mg oxides supports on the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone (MIBK) from isopropanol was evaluated, and the main reaction products observed were ketone and MIBK. The catalysts named CuMG30, CuMG70, CuDOL, and CuCAL were characterized by elementary analysis (XRF), X-ray diffraction (XRD), textural analysis (BET), and temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃). The acid site density of the catalysts increased in the following order CuCAL < CuDOL < CuMG70 < CuMG30. These results suggest that the most promising catalysts supported on oxides containing Ca and Mg for MIBK formation are those with the lowest acid site density to promote condensation reaction.

Keywords: isopropanol conversion, methyl isobutyl ketone, acidic properties

Introdução

O metil-isobutil-cetona (MIBK) é um produto de grande importância para a Indústria Química e é amplamente utilizado como agente de extração de metais pesados, produtos farmacêuticos, adesivos e óleos lubrificantes, e na produção de tintas e borracha (1, 2). No método mais convencional, o MIBK é produzido a partir de acetona por um processo em três etapas. Inicialmente, a acetona sofre condensação aldólica na presença de um catalisador básico produzindo álcool diacetônico, seguida da desidratação do álcool diacetônico formando óxido de mesitila (cetona α,β -insaturada) na presença de um catalisador ácido. Por fim, ocorre a hidrogenação do óxido de mesitila, em sítios metálicos, para produzir MIBK (3). Este processo possui como desvantagem a grande produção de efluentes contendo impurezas ácidas e altos custos de operação por necessitar de etapas adicionais (1). A alternativa mais eficiente e rentável é usar um catalisador sólido multifuncional contendo sítios metálicos básicos, ácidos e hidrogenantes para a síntese do MIBK em uma única etapa em fase vapor. Este trabalho tem como objetivo estudar a obtenção do MIBK em uma etapa a partir do isopropanol, utilizando catalisadores de cobre suportados em diferentes óxidos, como uma rota alternativa com forte apelo

ambiental e econômico, alinhada aos Princípios da Sustentabilidade.

Experimental

Catalisadores contendo 20% (m/m) de CuO foram preparados pelo método de impregnação úmida em rotaevaporador por 4h e temperatura ambiente, utilizando como suporte aluminatos de magnésio (Pural MG30 e MG70, Sasol), dolomita (DOL, BrasilMinas) e calcita (CAL, BrasilMinas), previamente calcinados a 500 °C por 4 h. Após a etapa de impregnação, as amostras foram secas a 80°C sob vácuo por 1h, mantidas em estufa por 16h, e calcinadas a 400 °C por 4 h. Os catalisadores denominados CuMG30, CuMG70, CuDOL e CuCAL foram caracterizados por FRX, DRX, fisissorção de N₂ e TPD-NH₃, e avaliados em uma unidade de teste catalítico multipropósito, com reator de leito fixo a 200 °C e 1 atm. Os catalisadores foram previamente secos a 150 °C por 30 min sob fluxo de N₂ e reduzidos em 10%(v/v) H₂/N₂ a 400 °C por 1 h. O isopropanol foi admitido a partir de um saturador mantido a 10 °C com N₂ como gás de arraste.

Resultados e Discussão

A obtenção de MIBK foi avaliada em catalisadores a base de cobre utilizando diferentes suportes em

isoconversão, e os resultados da conversão do isopropanol e seletividade são apresentados na Tabela 1. Os produtos observados foram acetona e MIBK. De acordo com a literatura (4, 5) a síntese de MIBK a partir do isopropanol apresenta as seguintes etapas (i) desidrogenação do isopropanol; (ii) condensação da acetona (DMK) a um intermediário cetona α,β -insaturada; e (iii) hidrogenação da ligação C=C desta cetona em MIBK. Com base neste mecanismo, um bom catalisador para a síntese do MIBK deverá incluir um metal ativo e seletivo para a etapa de desidrogenação do isopropanol e hidrogenação da ligação C=C, e pares ácido-base para a etapa de condensação aldólica. Com base em trabalhos anteriores (6, 7), o cobre é bem conhecido pelas suas propriedades catalíticas para a conversão seletiva de álcoois em compostos carbonílicos,

como aldeídos e cetonas (2, 4, 8-10), e favoreceu a formação de acetona a partir do isopropanol. Enquanto a seletividade para o produto MIBK aumentou à medida que a densidade de sítios ácidos diminuiu para os suportes contendo óxidos de Ca e Mg.

O teor de CuO e MgO obtido por FRX (semi-quantitativo), assim como a área superficial, o tamanho do cristalito e a acidez também são apresentados na Tabela 1. A análise por FRX confirmou os teores de CuO e ressaltou a variação do teor de MgO presente nas amostras. A análise por DRX a temperatura ambiente mostrou que o CuMG30 apresentou as linhas do CuO (20%), do MgO (40%) e do espinélio Al_2MgO_4 (19%), e o CuMG70 apresentou as linhas de difração relativas ao CuO (20%),

Tabela 1. Resultados de caracterização e reação dos catalisadores preparados.

Catalisador	Cu (%)	MgO (%)	Área (m^2/g)	CuO (nm)	TPD NH_3 ($\mu\text{mol/g}$)	X_{IPrOH} (%)	S_{MIBK} (%)	S_{acetona} (%)
CuMG30	19,6	23,8	133	21,7	400,4	30,4	60,5	39,5
CuMG70	22,4	52,3	132	11,0	303,1	23,9	70,7	29,3
CuDOL	30,6	4,4	2	43,7	41,6	30,23	100,0	0,0
CuCAL	30,9	6,3	4	38,9	29,5	22,26	100,0	0,0

ao MgO (60%) e ao Al_2O_3 (15%). O CuDOL apresentou uma mistura de fases contendo CaCO_3 (60%), CaO (2%), CuO (30%) e MgO (2%), enquanto CuCAL apresentou as fases CaCO_3 (60%), CuO (30%), MgO (5%) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (8%). As fases cristalográficas foram identificadas por comparação com arquivos COD (Crystallography Open Data) e quantificadas pelo método de Rietveld, considerando os seguintes fatores $R_{\text{wp}} < 5,0$ e $\text{GOF} \leq 2,5$. O tamanho do cristalito do CuO (Tabela 1) foi calculado a partir da curva Lorentziana com $(\text{FWHM})_{\text{x}} (2\theta)$, (TOPAS_5/Bruker), e seus valores variaram com o tipo de suporte utilizado. O MG70 favoreceu a formação de cristalitos de CuO com o menor valor. Os resultados para a densidade de sítios ácidos sugerem que os catalisadores suportados em óxidos contendo Ca e Mg mais promissores para a síntese de MIBK são aqueles que apresentam menor quantidade de sítios ácidos para promover a reação de condensação.

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho são muito promissores para a obtenção do MIBK em uma etapa em fase vapor a partir do isopropanol. Catalisadores a base de cobre suportados em óxidos contendo Ca e Mg apresentaram propriedades superficiais capazes de realizar as reações de desidrogenação, condensação e hidrogenação da ligação C=C presentes nas etapas que levam a formação de acetona e MIBK.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FINEP pelo apoio financeiro.

Referências

- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5 ed., Wiley-Interscience, **2000**; Vol.16, 329-346.
- J. I. Di Cosimo, G. Torres, C. R. Apesteguía, *J. Catalysis*, **2002**, 208, 114.
- A. A. Al-Rabiah, R. R. Alkathiri, A. A. Bagabas. *Processes* **2022**, 10, 1992.
- G. Torres, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A*, **2007**, 317, 161–170.
- F. Wang, L. Xu, J. Huang, S. Wu, L. Yu, Q. Xu, Y. Fan, *Mol. Catal.*, **2017**, 432 99–103.
- S. M. D. de Sá, P. de O. P. Rodrigues, M. A. da Silva, C. P. Rodrigues in Anais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, MG, 2017.
- W. M. da Silva, A. K. G. de Almeida, Y. E. L. Fonseca, C. P. Rodrigues in Anais do XXVI Congresso Ibero-americano de Catálise, Coimbra, PT, 2018.
- H.-F. Chang, M. A. Saleque, W.-S. Hsu, W.-H. L. Salique, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 109, 249-260.
- R. M. Rioux, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2003**, 216, 362–376.
- S. A. El-Molla, S. M. Abdel-all, M. M. Ibrahim, J. Alloys Compd. **2009**, 484, 280–285.