

Estudo de estanha sulfatada por impregnação para esterificação do ácido levulínico

Angela S. Rocha^{1,*} (PQ), Daniella R. Fernandes² (PQ), Alexandre B. Rocha³ (PQ), Victor T. da Silva² (PQ), Rayanne C. da Silva¹ (PG). email: angela.sanches.rocha@gmail.com

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, DFQ/Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brasil

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, NUCAT/PEQ/COPPE, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, DFQ/Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: estanha sulfatada, levulinato de etila, catalisador ácido.

Introdução

Os levulinatos de alquila são ésteres importantes utilizados em diversos setores da indústria química. O levulinato de etila (LE) é particularmente atrativo porque pode ser usado como aditivo de diesel, podendo ser gerado em condições amenas pela esterificação do ácido levulínico com etanol usando catalisadores ácidos. Muitos sólidos ácidos têm sido propostos na literatura para esterificação de ácidos carboxílicos. Recentemente, nós estudamos vários sólidos ácidos, incluindo diferentes zeólitas, Amberlyst-15 e óxidos sulfatados para a produção de LE (1). A estanha sulfatada foi a que apresentou a maior atividade, sendo aumentada após sucessivas sulfatações da estanha com solução 3M H₂SO₄. Neste trabalho diferentes metodologias de incorporação de sulfato ao óxido de estanho foram estudadas com o objetivo de obter catalisadores com melhor desempenho catalítico na produção de LE.

Resultados e Discussão

É possível verificar que o tratamento com solução de ácido sulfúrico provoca um aumento grande de área em relação a estanha pura. A estanha pura apresenta uma maior cristalinidade, indicando que o tratamento ácido leva a um retardamento da cristalização e diminuição de tamanho de partícula. Os teores de enxofre são muito similares independentemente da concentração da solução de H₂SO₄ utilizada.

Tabela 1. Área específica, teor de S e acidez dos catalisadores

| Catalisador | Área BET (m ² g ⁻¹) | % S (m/m) | Acidez (μmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹) |
|--|--|-----------|--|
| SnO ₂ | 40 | 0,03 | 175 |
| SO ₄ /SnO ₂ (1M) | 108 | 1,96 | 644 |
| SO ₄ /SnO ₂ (2M) | 120 | 2,30 | 827 |
| SO ₄ /SnO ₂ (3M) | 130 | 2,54 | 1094 |

| | | | |
|--|-----|------|------|
| SO ₄ /SnO ₂ (4M) | 140 | 2,46 | 1013 |
| SO ₄ /SnO ₂ (5M) | 148 | 2,34 | 1073 |

Os materiais obtidos por impregnação foram chamados de GIA (X%), GIS (X%) e OIS (X%), onde G ou O significa gel ou óxido, I de impregnado, A ou S de ácido ou sulfato e X é o teor nominal de S. A amostra SO₄/SnO₂ (3M) obtida pelo método tradicional foi chamada de GTA(2,5%). Os catalisadores OIS (2,5%) e OIS (5%) apresentaram as menores conversões entre os materiais sulfatados, mas superiores ao óxido de estanho puro. Os catalisadores GIA (2,5%), GIS (5%), GIS (2,5%) foram capazes de converter quase 35% do ácido levulínico após 5h de reação. Os catalisadores GTA (2,5%), GIA (2,5%) e GIA (5%) foram reutilizados na esterificação do ácido levulínico e apresentaram uma atividade mais baixa após o primeiro uso que indicou uma desativação, mas o catalisador GIA 5% foi capaz de converter 28% de ácido levulínico no segundo ciclo de reação. Este resultado indica que, para esse catalisador, os locais ativos são mais resistentes à desativação do que os outros.

Conclusões

A concentração do ácido sulfúrico usado no tratamento da estanha na forma de gel interfere principalmente na natureza e concentração dos sítios ácidos formados. As estanhas sulfatadas obtidas por impregnação são mais ativas na reação de esterificação e resistentes à desativação que a obtida pelo método tradicional de tratamento com solução ácida.

Agradecimentos

Ao apoio da rede DIBANET, em projeto da European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013). À CNPq pela bolsa concedida.

¹ Fernandes, D. R.; Rocha, A.S.; Mai, E.F.; Mota, C. A.; Teixeira da Silva, V. Appl. Catal. A **2012**, 425-426,199.