

1388 – PT3 – 174

OBTENÇÃO DE CETONAS C₃-C₄ ATRAVÉS DA ROTA ALCOOLQUÍMICA.

C. V. Pino, N. R. Marcílio, O. W. Perez-Lopez

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS

Rua: Engenheiro Luiz Englert s/nº – CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil

Telefone: (xx-51) 33163953 – Fax: (xx-51)3316-3277 – Email: perez@enq.ufrgs.br

RESUMO – A acetona é produzida pela atual “rota do cumeno”, como co-produto da obtenção do fenol, enquanto que a metil-etil-cetona é produzida pela desidrogenação do sec-butanol. Ambos os processos utilizam ácidos e requerem várias etapas, sendo, portanto passíveis de substituição por processos mais simples e menos agressivos ao meio ambiente. O interesse pelo emprego do etanol para obtenção de produtos com maior valor agregado é crescente por ser considerado uma rota alternativa à petroquímica. Este trabalho visa o estudo da obtenção de cetonas a partir do etanol, em uma única etapa, fazendo uso de um processo catalítico em fase gasosa em um reator tubular de leito fixo. Os resultados mostram que a obtenção destas cetonas a partir do etanol é viável e com baixa geração de subprodutos. O aumento da temperatura de reação e do tempo de residência favorece a obtenção de cetonas, sendo a temperatura de 300°C a mais apropriada.

PALAVRAS-CHAVE: tecnologias limpas, alcoolquímica, etanol, acetona, metil-etil-cetona

ABSTRACT – Acetone is produced mainly by “cumene route”, as co-product in phenol synthesis, while methyl-ethyl-ketone is produced by sec-butanol dehydrogenation. Both processes use acids and many steps are required. Therefore, is interesting to consider more simplified processes and with low impact on the environment. The use of ethanol as raw material for the obtention of more valuable products is important, because is considered an alternative to the petrochemical route. The objective of this work is to obtain ketones from ethanol in one step, through a gas-phase catalytic process in a fixed bed reactor. The results show that the ketones production in the range C₃-C₄ is viable with low formation of by-products. The increase of the reaction temperature and residence time favours the ketones production. The ketones yield is maximized when the reaction temperature is about 300°C.

1. INTRODUÇÃO.

Atualmente a acetona é produzida como co-produto da produção de fenol através da “rota do cumeno”, a qual utiliza ácido sulfúrico e gera peróxidos. Futuramente a produção de fenol poderá ser substituída pela oxidação catalítica do benzeno produzindo somente fenol, deixando assim de ser produzida acetona. Por outro lado, a produção de metil-etil-cetona (MEK) é realizada por desidrogenação do sec-butanol, que por sua vez é obtido por hidrólise ácida de butenos. Ambos os processos utilizam ácidos e requerem várias etapas para a obtenção do produto final, sendo, portanto, passíveis de serem substituídos por processos mais simples e menos agressivos ao meio ambiente.

A obtenção destas cetonas em uma única etapa a partir do etanol é uma alternativa interessante, considerando que o Brasil é um grande produtor de biomassa. Além disso, o etanol pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de outros produtos químicos produzidos pela rota alcoolquímica.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da produção de cetonas em uma única etapa a partir do etanol, através de um processo catalítico em fase gasosa, utilizando-se catalisadores tipo óxidos mistos. Estudou-se também a influência das condições de operação do reator na obtenção destes produtos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação contínua em um reator CSTR encamisado, com pH e temperatura constantes. O precipitado foi cristalizado, filtrado à vácuo, seco e moído. As amostras obtidas foram calcinadas e reduzidas. O processo de obtenção de cetonas foi estudado em um reator tubular de leito fixo utilizando 0,2

g de catalisador. Os reagentes líquidos, etanol (0,4 mL/h) e água, foram alimentados através de bombas dosadoras, juntamente com nitrogênio (80 mL/min) através de controlador de fluxo mássico. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo acoplado em linha ao reator, utilizando-se N₂ como gás de arraste e detector FID. Este procedimento encontra-se mais detalhado no trabalho de Pino *et al.* (2005).

Para avaliar a influência dos parâmetros de operação do reator foram utilizados como variáveis: a) o tempo de residência, variando-se a alimentação do etanol; b) a razão molar de alimentação água/etanol, variando-se a alimentação de água. O teste da estabilidade do catalisador foi realizado a 350°C por um período de 11h. A Figura 1 mostra o equipamento utilizado para o estudo do processo.

Inicialmente foram avaliados catalisadores com diferentes composições. A Tabela 1 mostra a composição nominal dos catalisadores nomeados pela primeira letra de cada componente, seguidas por um valor numérico que indica o percentual do metal.

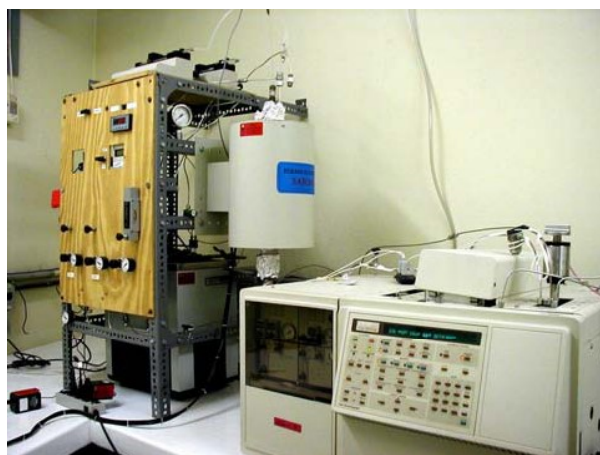


Figura1: Equipamento utilizado para as reações do etanol.

Tabela 1: Composição Nominal dos catalisadores avaliados.

Amostra	Composição Nominal (%)			
	Cu	Zn	Mg	Al
C20ZMA	20	25	25	30
C30ZMA	30	20	20	30
C40ZMA	40	15	15	30
CZMA20	30	25	25	20
CZMA30	30	20	20	30
CZMA40	30	15	15	40
CZ20MA	30	20	30	20
CZ25MA	30	25	25	20
CZ30MA	30	30	20	20

acetona e MEK. O acetaldeído aparece como principal produto de reação, o qual é de interesse por ser intermediário para a obtenção de acetona e MEK (ELLIOTT & PENNELLA 1988; INUI *et al.*, 2002). Os resultados mostram também que a seletividade para acetona foi maior para os catalisadores CZMA20 e CZ25MA (21%) enquanto que o catalisador CZ30MA foi mais seletivo para MEK (16,9%) e acetona (17,0%).

Outros produtos, identificados na saída do reator foram: eteno, acetato de etila, metano, propano e propeno, sendo todos estes considerados subprodutos do processo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Escolha do Catalisador

A conversão do etanol e os principais produtos obtidos no processo, operando o reator a 325°C, estão apresentados na Tabela 2. Os resultados mostram que, nestas condições, obtém-se uma elevada conversão do etanol para os diferentes catalisadores, acima de 90%, exceto para o catalisador CZ20MA.

Observa-se também que os principais produtos na saída do reator são acetaldeído,

As baixas quantidades de eteno nos produtos indicam uma baixa atividade desidratante dos catalisadores (ZAKI *et al.* 2005).

Em função dos resultados da conversão do etanol e dos percentuais de acetona e MEK, na saída do reator, escolheu-se o catalisador CZ30MA, para avaliar a influência dos parâmetros de operação do reator, pois este catalisador permite obter o maior rendimento para os produtos desejados.

Tabela2: Conversão do etanol e produtos (%) obtidos a 325°C no processo, utilizando-se catalisadores com diferentes composições.

Amostra	X _{etanol}	Eteno	AcD.	Acetona	MEK	AcT.	Outros
C20ZMA	95,7	0,3	88,1	8,7	1,3	1,6	0
C30ZMA	96,1	0,7	70,3	16,6	10,3	2,0	0,1
C40ZMA	96,8	0,1	73,5	12,8	10,2	2,2	1,2
CZMA20	97,0	0,5	62,3	21,1	6,9	1,3	7,9
CZMA30	96,0	0,7	70,3	16,6	10,3	2,0	0,1
CZMA40	94,0	0,4	90,4	7,5	1,0	0,6	0,1
CZ30MA	96,5	0,7	64,2	17,0	16,9	1,0	0,2
CZ25MA	97,0	0,5	62,3	21,1	6,9	1,3	7,9
CZ20MA	74,5	0,2	91,2	7,1	1,3	0	0,2

X_{etanol}: conversão do etanol; AcD: acetaldeído; AcT: acetato de etila; Outros: metano, propano, propeno.

3.2 Influência da Temperatura

A Figura 2 apresenta a conversão do etanol e a seletividade para acetaldeído, acetona e MEK, em função da temperatura de reação. Observa-se que a conversão do etanol aumenta com a temperatura até 325°C. A queda da conversão após esta temperatura evidencia que o leito sofre desativação (perda de atividade), relacionada à sinterização do cobre metálico (ARAUJO *et al.* 2002).

A distribuição de produtos mostra que o maior rendimento de acetona e MEK ocorre no intervalo de temperatura entre 300 e 325°C. Além disso, nota-se que a quantidade de acetaldeído diminui quando aumenta a formação de acetona e MEK, indicando que o acetaldeído é intermediário de reação para a formação destes produtos (NISHIGUCHI *et al.*, 2005, BUSSI *et al.* 1988). Acima de 325°C, a queda na produção de acetona e MEK está relacionada à perda de atividade do catalisador, uma vez que a conversão de etanol também diminui.

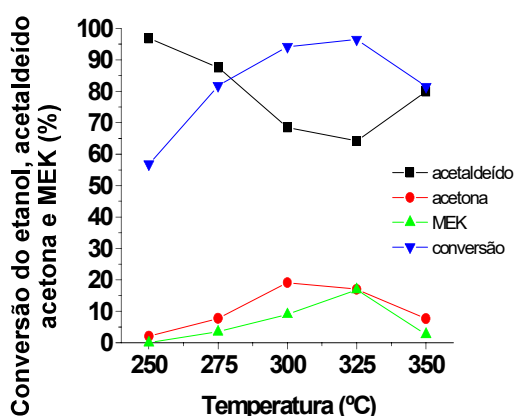


Figura 2: Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, acetona e MEK (%) versus temperatura de reação (°C).

Para o desenvolvimento de um processo o catalisador deve apresentar um compromisso entre: atividade, seletividade, estabilidade térmica e estabilidade para longos períodos de operação (time on stream). Em função dos resultados de conversão do etanol e do rendimento para acetona e MEK obtidos, optou-se em operar o reator a 300°C, para verificar a influência das condições de operação do reator.

3.3 Parâmetros de Operação do Reator

3.3.1 Tempo de residência: A Figura 3 mostra a conversão do etanol e os percentuais de acetaldeído, acetona e MEK a 300°C, em função do tempo de residência. Nota-se que a conversão do etanol aumenta com o tempo de residência, alcançando 98% de conversão em produtos. Observa-se também que a quantidade de acetaldeído diminui com o aumento do tempo de residência e, ao mesmo tempo, nota-se um aumento nas quantidades relativas de acetona e MEK.

Este resultado indica que o aumento do tempo de residência favorece a reação de condensação aldólica através da transformação do acetaldeído em acetona e MEK.

3.3.2 Composição na alimentação: Os resultados para a conversão do etanol e composição de acetaldeído, acetona e MEK nos produtos de saída do reator, variando-se a razão molar de alimentação água/etanol são apresentados na Tabela 3. Os resultados mostram que ocorre uma diminuição na conversão do etanol e nas quantidades obtidas de acetona e MEK com a adição de água.

Termodinamicamente, a presença de água favoreceria a obtenção de acetona através da seguinte reação (INUI *et al.* 2004):



No entanto, os resultados mostram que a presença de água na alimentação tem um efeito negativo. A Tabela 3 mostra também que a atividade do catalisador retorna ao mesmo nível quando se suprime a presença da carga. Este comportamento indica uma adsorção reversível de água no catalisador.

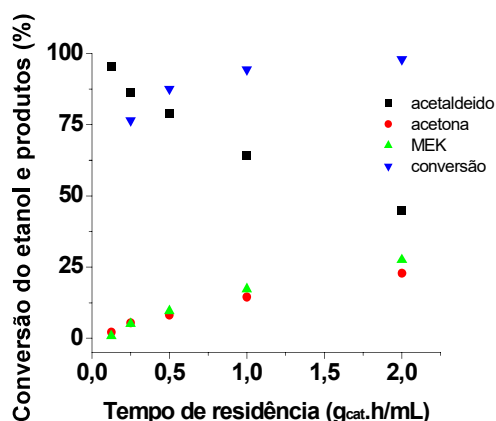


Figura 3: Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, acetona e MEK (%) versus tempo de residência ($g_{\text{cat}} \cdot \text{h/mL}$) 300°C.

Tabela 3: Conversão do etanol e seletividade (%) para os principais produtos de reação para razões molares água/etanol variáveis a 300°C.

$Q_{\text{ág}}/Q_{\text{et}}$	X_{et}	AcD	AceT	MEK
0,0	89,7	77,23	14,96	16,32
0,50	82,3	86,74	1,60	11,45
0,0	91,1	81,57	9,13	7,13
0,15	80,4	92,30	2,41	5,21
0,30	78,2	91,50	1,60	6,67
0,60	76,8	90,45	1,02	8,21

$Q_{\text{ág}}/Q_{\text{et}}$ = razão molar água/etanol; X_{et} = conversão do etanol; AcD.= acetaldeído; AceT: acetona.

3.3.3 Teste de estabilidade térmica: A Figura 4 apresenta os resultados obtidos a 300°C, durante um período de operação de 11,7h, para verificar a estabilidade do catalisador. Observa-se que a conversão do etanol manteve-se estável ao longo do processo. Nota-se também que a seletividade para acetaldeído aumenta ao longo da reação enquanto que a seletividade para acetona e MEK diminui, demonstrando uma inter-relação entre estes produtos.

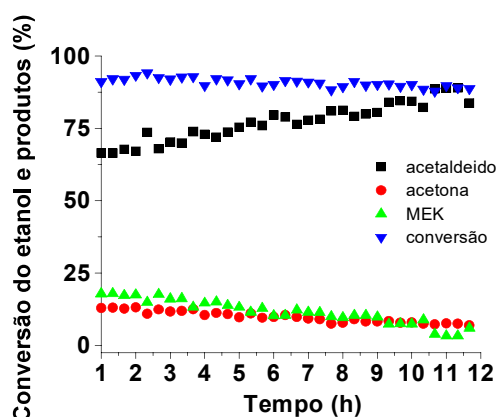


Figura 4: Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, acetona e MEK versus tempo de reação (h) a 300°C.

4. CONCLUSÃO

A obtenção de cetonas a partir do etanol através de um processo catalítico é viável apresentando vantagens no aspecto ambiental, por este ser um processo contínuo em uma única etapa, com baixa geração de subprodutos (resíduos).

O acetaldeído é o principal produto de reação, e é um produto intermediário para a obtenção de acetona e MEK. O catalisador CZ30MA mostrou-se o mais apropriado dentre as diversas amostras avaliadas.



A formação de cetonas é favorecida a altas temperaturas de reação, sendo a temperatura de 300°C a mais apropriada.

O aumento do tempo de residência favorece a transformação do acetaldeído em acetona e MEK.

A adição de água tem um efeito inibidor em decorrência de uma adsorção reversível

5. REFERÊNCIA

ARAUJO, G. C.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. *Química Nova*, v. 25, p. 181-185, 2002.

BUSSI, J.; PARODI, S.; IRAGARAY, R.; KIEFFER, R. Catalytic transformation of ethanol into acetone using copper-phyrochlore catalysts. *Applied Catalysis A: General* 172, p. 117-129, 1998.

ELLIOTT, D. J.; PANNELLA, F. The formation of ketones in the presence of carbon monoxide over CuO/ZnO/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 119, p. 117-129, 1988.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure. *Journal of Catalysis*, v. 212, p. 207-215, 2002.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216, p. 147-156, 2004.

NISHIGUCHI, T. S.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W.-J.; IMAMURA, S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and

acetone. *Applied Catalysis A: General* 279, p. 273-277, 2005.

PINO, C. V.; PEREZ-LOPEZ, O. W.; MARCÍLIO, N. R. Estudo das condições operacionais nas reações do etanol sobre catalisador ZnMgFe. 13º Congresso Brasileiro de Catálise 2005.

ZAKI, T. Catalytic dehydrogenation of ethanol using transition metal oxide catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 606-613, 2005.