

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ALQUILAÇÃO DO CARDANOL HIDROGENADO UTILIZANDO ÉTER METIL-*TERC* BUTÍLICO

José Osvaldo B. CARIOCA¹, Emmanuelle de Oliveira SANCHO², Hélder B. PEDROSA NETO²

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias – Departamento de
Tecnologia de Alimentos, carioca@ufc.br

² Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química,
emmanuellesancho@hotmail.com e helder_bpn@yahoo.com.br

Resumo – Cardanol é um derivado químico natural obtido do Líquido da casca da castanha de caju - LCC, um material abundante, que atualmente é exportado sem nenhum processamento (*in natura*). Este composto fenólico tem grande importância econômica, especialmente no Estado do Ceará. Este artigo consiste no processo de alquilação do cardanol hidrogenado utilizando como agente alquilante o éter metil terc-butílico -MTBE, obtido das petroquímicas nacionais, e foi escolhido por ser líquido, por sua facilidade de transporte, sendo assim preferível ao isobutileno e cloreto de *terc*-butila, que atualmente é importado. A reação ocorre em uma etapa pela decomposição do MTBE com a produção de metanol e isobutileno. Um reator tubular foi empregado para aumentar o contato entre os reagentes e o catalisador, e reduzir as limitações de transferência de massa e de calor dentro e fora das partículas de catalisador. O tempo de residência também foi definido sob condições isotérmicas. A seleção do catalisador foi orientada através da literatura técnica, para promover a reação em uma velocidade de reação competitiva. Os resultados são relevantes, pois o tempo global de reação é de aproximadamente dezoito horas, e, em cinco horas o produto já foi formado.

Palavras-Chave: Líquido da Casca da Castanha de Caju,; Alquilação; Cardanol; Éter metil terc-butílico

Abstract – Cardanol is a natural chemical derivate from the CNSL - Cashew Nut Shell Liquid, a very abundant raw material, actually exported without processing (*in natura*). This phenolic natural resource has a great economic importance, especially in the state of Ceará, at the northeast region in Brazil. This paper concerns the alkylation process of the 3-PDP (hydrogenated cardanol) using MTBE (Methyl tert buthyl ether) as an agent, obtained by traditional petrochemical path. The main objective is to develop a phenolic antioxidant. In order to reduce the amount of waste, MTBE is chosen because it does not produce HCl. Furthermore, MTBE is liquid, easily transported, preferred to isobutylene and terbutyl chloride, that is actually imported. The reaction occurs in one way, by the decomposition of MTBE, with the production of methanol and isobutylene, a gas, followed by the alkylation of the hydrogenated cardanol, producing the antioxidant. A tubular reactor was employed, in order to enhance the contact between the reagents and the catalyst, and to reduce the limitations of mass and heat transfer inside and outside the catalyst particles. The residence time also was well defined under isothermal conditions. The catalyst selection was oriented by the technical literature, to promote the reaction in a competitive reaction speed. Some solid resins having an acid behavior and sulphonic groups were used in substitution to mineral acids, as H₂SO₄, HCl and HPO₃, because, they can be easily removed and recycled. The results are very performant The global time of reaction is about 18hours but after 4 hours the yield is already satisfactory.

Keywords: Cashew Nut Shell Liquid; Alkylation; Cardanol; Methyl tert-buthyl ether.

1. Introdução

O processo de alquilação introduz um radical alquila, por substituição ou adição, em um composto orgânico. Existem cinco tipos de alquilação, classificadas segundo a forma de ligação que se efetua: Substituição de um hidrogênio em um grupo hidroxil de álcoois ou fenóis (o-alquilação); Substituição de um hidrogênio ligado a um átomo de nitrogênio trivalente; Adição de um haleto ou éster de alquila a um átomo de nitrogênio pentavalente; Substituição de um hidrogênio em hidrocarbonetos (c-alquilação) e Adição de compostos alquil-metálicos (o-alquilação; c-alquilação).

Os diferentes tipos de alquilação diferenciam-se essencialmente do ponto de vista estrutural. A união de um grupo alquila a um átomo de carbono, oxigênio ou nitrogênio pode efetuar-se, em muitos casos, com um mesmo agente de alquilação, por exemplo, cloro etano.

Na indústria, as alquilações são amplamente executadas. O isobutileno é empregado como agente alquilante em boa parte dos processos de alquilação. Podemos citar o BHT ou Ionol, um antioxidante utilizado nos alimentos, que é produzido através de uma reação de alquilação entre o para-cresol e isobutileno puro utilizando ácido sulfúrico como catalisador. A alquilação de Friedel-Crafts em aromáticos é conduzida utilizando catalisadores homogêneos altamente corrosivos, ácido de Lewis como AlCl_3 , AlBr_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , TiCl_4 e fortes ácidos de Brønsted como ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Esses ácidos não podem ser reutilizados e causa severos danos aos equipamentos, bem como aos efluentes. A quebra do MTBE é uma boa fonte de geração de isobutileno e como sub-produto o metanol que também tem muita importância industrial. O uso do MTBE como agente alquilante é vantajosa, e a produção de produto orto-alquilados é significativa.

A produção de derivados alquilados do fenol por meio de reações de alquilação é uma aplicação interessante para essas reações, uma vez que alguns desses produtos são usados como intermediários para produção de resinas, herbicida, inseticidas, surfactantes, antioxidantes e outras substâncias químicas.

Avelar et al., Attanasi et al., Tyman e Prabhakaran et al. Determinaram a composição do cardanol e verificaram que este era composto por 29,3% de triolefinicos, 16,8% de diolefinicos, 45,5% de monoolefinicos, e apenas 5,4% de saturados. O cardanol hidrogenado é obtido através da hidrogenação do LCC técnico na presença de catalisadores como cobre, negro de paládio, negro de platina, níquel-Raney ou misturas desses materiais, em diferentes temperaturas e pressão. A figura 1 representa a estrutura e composição do cardanol hidrogenado utilizado na realização do trabalho.

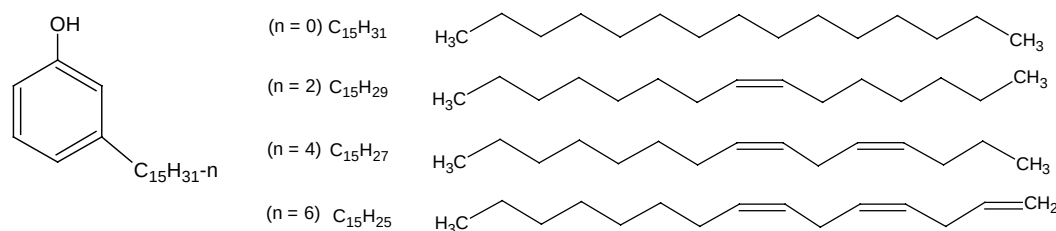


Figura 1. Estrutura e composição do cardanol hidrogenado

A catálise de troca iônica envolve o uso de resina de troca iônica para promover a reação catalisada normalmente por ácidos minerais e bases. As mais utilizadas são as resinas ácidas sulfônicas trocadoras de cátions na forma hidrogênio ou quaternário de amônio trocadoras de ânion na forma hidróxido. Um fato bastante importante é que o catalisador por troca iônica pode obter produtos químicos mais difíceis, ou, em muitos casos, impossíveis de serem obtidos por catalisadores homogêneos ácido/base. Este benefício ocorre porque a forma da matriz polimérica que forma o esqueleto do sólido da resina introduz efeitos físicos que podem influenciar o curso da reação profundamente.

Como vantagens podemos citar que as resinas se oxidam menos e são menos corrosivas que os ácidos correspondentes, sendo que quase todos os sítios ácidos estão dentro do corpo das esferas e comparativamente menos disponíveis ao produto, conforme se observa na figura 2. Estas oferecem a possibilidade de maior controle no decorrer da reação devido à previsão da seletividade sobre a matriz e permitem a obtenção de um produto de maior pureza, reduzindo ou eliminando reações laterais, pois quase todos locais catalíticos encontram-se no interior das esferas, sendo, portanto, difícil o contato do produto após a difusão. Outra vantagem para o uso de um catalisador heterogêneo, resina ácida sulfônica de troca iônica, é a facilidade de remoção deste, geralmente por filtração, ou seja, eliminando processos de extração por solventes para neutralização e ou agentes secantes.

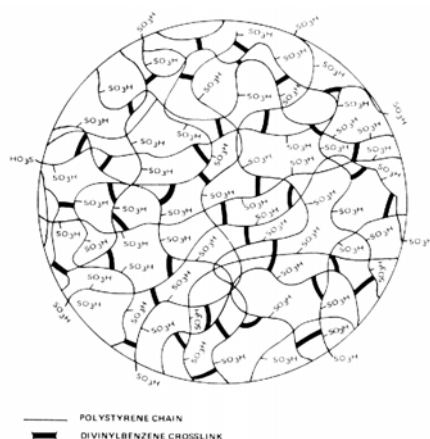


Figura 2. Representação de resina ácida sulfônica de troca iônica

2. Metodologia

A resina Amberlyst 35WET precisa passar por um processo de preparação a fim de retirar toda a umidade, esta preparação pode ser realizada de duas formas distintas: Empacotando o leito com a resina em coluna e passar por este solvente (por exemplo, álcool metílico ou álcool etílico), pelo menos três vezes o volume de leito ou aquecendo-a em estufa a uma temperatura de 100°C por um período de pelo menos 12 horas. Feito isto, esta está pronta para ser utilizada, assim pesamos e empacotamos cuidadosamente o leito do reator. O cardanol hidrogenado é pesado e solubilizado em éter metil-*tert*-butílico (MTBE) e adicionado ao reator.

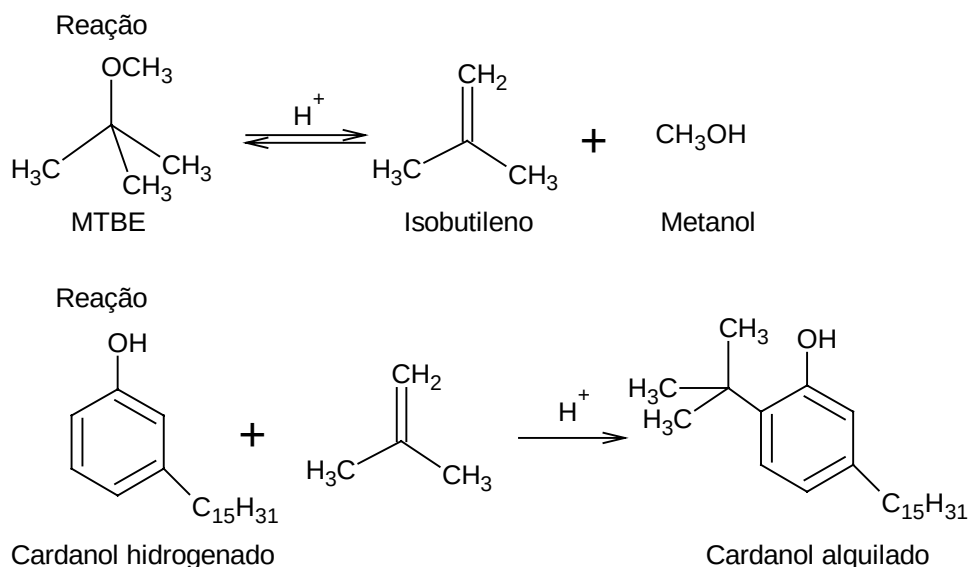


Figura 3. Esquema de reações químicas ocorridas.

As reações ocorridas na figura 3 representam a decomposição do MTBE em isobutileno e metanol, e na sequência a alquilação com isobutileno do cardanol hidrogenado, produzindo a provável estrutura do cardanol alquilado. Foram feitos experimentos com temperatura fixa e variações de pressão (utilizando um cilindro de nitrogênio); experimentos com temperaturas diversas com o objetivo de encontrar a melhor condição reacional. Também foi tentado acompanhar nos experimentos a perda de eficiência do catalisador através da não formação do produto. Foi comprovado que a utilização da resina conforme o catálogo, podendo ser utilizada por um período de tempo razoável, já que em nossos experimentos esta não perdeu a atividade. Na indústria por exemplo, o uso da resina pode ser prolongado por dois anos sem que necessite ser regenerada, e, na maioria das vezes devido ao custo econômico e operacional, é preferível comprar novo catalisador ao invés de regenerar seus sítios ativos.

Amostras são coletadas em intervalos de tempo pré-definidos e com elas fazemos testes em cromatografia em camada delgada, que dependendo do resultado são purificadas em coluna cromatográfica e enviados para análise em cromatografia gasosa acoplada a espectro de massa (GC/MS). Os melhores resultados serão separados em coluna cromatográfica e enviado para análise RMN.

A figura 4 ilustra o reator de leito fixo de dimensões: diâmetro interno: 2,6 cm e altura interna: 40 cm

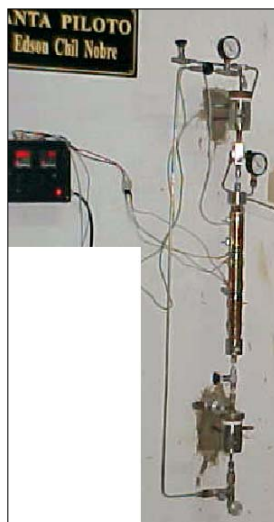


Figura 4. Representação do reator de leito fixo

3. Resultados

Experimentos realizados a temperaturas ambiente, 50°C, 80°C, 100°C e 120°C, no período de uma hora. Estes foram analisados por cromatografia de camada delgada (CCD) para avaliar a formação do produto. A melhor temperatura encontrada foi de 120°C. De acordo com o peso molecular do cardanol alquilado (PM = 360), podemos identificá-lo no cromatograma apresentado na figura 5. Neste, identificamos ainda o cardanol hidrogenado (PM = 304), material que ainda não reagiu completamente. Podemos observar que houve a formação do produto em questão. Também variamos as pressões em 4 kg/cm², 5 kg/cm², 6 kg/cm² e 6,5 kg/cm². No experimento realizado utilizando as melhores condições encontradas até o momento, a temperatura foi de 120°C e a pressão de 5 kg/cm².

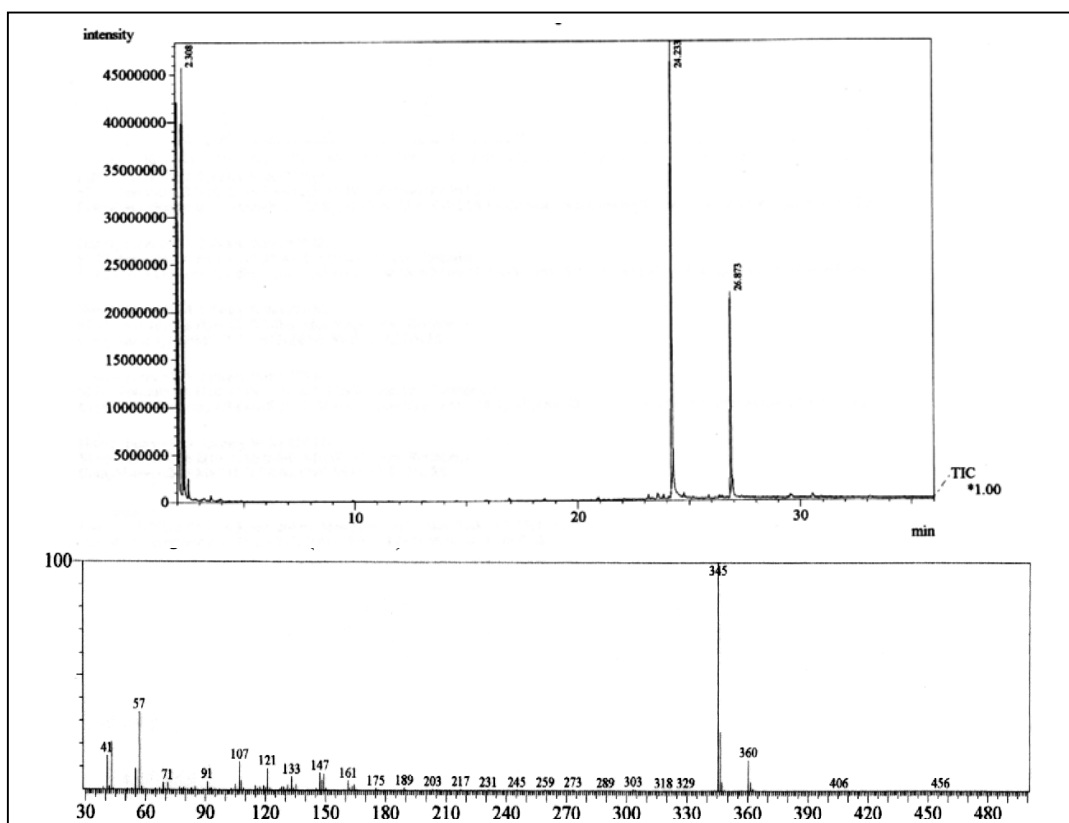


Figura 5. Cromatograma do cardanol alquilado

8. Referências

- ATTANASI, O. A. , FILIPPONE, P. e MARIO, G. Procedimento per la produzione di derivati t-butilat del cardanolo e del 3-n-pentadecilfenolo. IT Pat. 119 0278, 1986.
- AVELLAR, I. G. J. , GODOY, K e MAGALHÃES, G. C. de. New Quaternary Ammonium Salts Derived from Cardanol and their Use Phase Transfer Catalyst. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 11, n. 1, p. 22-26, 2000.
- PITOCELLI, A.R. Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects - Separation Technologies, Rohm and Haas Company, p. 1-6, 1988.
- TYMAN, J. H. P. Determination of the Component Phenols in Natural and Technical Cashew Nut-Shell Liquid by Gas Chromatography. Analytical Chemistry, v.48, n.1, p. 30-34, 1976.
- YADAV, G. D. and DOSHI, N. S. Alkylation of aniline with methyl-tert-butyl ether (MTBE) and tert-butanol over solid acids: product distribution and kinetics. Journal of Molecular Catalysis, 2003, 195-209p.