

Elizeu Trabuco

Depto. de Química e Geociências - IBILCE-UNESP - Rua Cristovão Colombo, 2265 - 15054-000 - São José do Rio Preto - SP

Recebido em 28/6/95; aceito em 5/12/96

ETHANOL REACTIONS WITH CO/H₂, IN THE PRESENCE OF THE Ru(ACAC)₃/I CATALYTIC SYSTEM. The hydrocarbonylation reaction of ethanol with a CO/H₂ mixture assisted by Ru(acac)₃/iodide was investigated. Bronsted and Lewis acids and iodides salt were used as homogeneous promoters. The etherification reaction was the main reaction under typical acidic conditions of the catalytic system. When a hydrocarbon solvent (toluene) was added to the initial reaction, the alcohol conversion and the carbonylation products were increased. The catalytic activity of the Bronsted acids (conv. EtOH = 71-92%) was higher than that of the Lewis acids promoters (conv. EtOH = 65-85%). The salt present the lower catalytic activity among the promoters used. The long time reaction carried out with ethanol showed an increase of the product selectivity of the homologation and carbonylation reactions while the etherification reaction selectivity decreased. The recycled ether led to 60-65% ethanol conversion to C5 and C6 products. The main catalytic species are H⁺[Ru(CO)₃I₃]⁻, [HRu₃(CO)₁₁]⁻ and [HRu(CO)₄]⁻. The first one is active in the carbonylation and homologation reactions of alcohols while the two others take part only in the homologation reaction.

Keywords: ethanol; hydrocarbonylation; ruthenium; catalysis.

INTRODUÇÃO

O sistema catalítico Ru(acac)₃/I (onde acac = acetilacetato e I = íons iodeto) tem sido estudado em reações de carbonilação e homologação de substratos oxigenados com a mistura CO/H₂ (gás de síntese), levando a produção de misturas ricas em éteres e ésteres¹⁻⁴.

As reações de homologação de álcoois com catalisadores à base de rutênio surgiram em 1976, com metanol^{1,2}, e mais recentemente, com etanol⁴⁻⁷, propanol e butanol⁶. O sistema Ru(acac)₃/I também foi utilizado em reações de carbonilação e homologação do acetato de metila a acetato de etila^{3,8,9}, com conversão do substrato de 54%, e seletividade em acetato de etila igual a 62%. Foi empregado ainda em reações de homologação de ácido fórmico e seus ésteres e de ésteres de ácidos carboxílicos de pesos moleculares mais elevados¹⁰.

Este sistema apresenta a peculiaridade de ativação de diferentes substratos (álcoois, ésteres e éteres) nas mesmas condições de reação³. A atividade catalítica é mantida mesmo com o emprego de substratos com massas moleculares diferentes⁵, ao contrário do que acontece, por exemplo, com sistemas catalíticos à base de cobalto³.

Foram estudadas as reações do etanol com gás de síntese (CO + H₂), empregando Ru(acac)₃ como precursor da espécie catalítica, e compostos fornecedores de íons iodetos como promotores. Os resultados obtidos sugerem a utilização de álcoois primários como matéria-prima na produção de ésteres de cadeias carbônicas maiores.

Paralelamente, objetivando-se compreender os mecanismos que envolvem os sistemas catalíticos empregados, procurou-se relacionar os resultados numéricos de cada teste catalítico com as espécies metálicas encontradas ao final da reação. Em concordância com trabalhos anteriores¹⁸, as análises dos espectros na região do infravermelho próximo indicaram a presença de três espécies metálicas H⁺[Ru(CO)₃I₃]⁻, [HRu₃(CO)₁₁]⁻ e [HRu(CO)₄]⁻. Existem evidências da participação conjunta das duas primeiras, no processo de homologação.

PARTE EXPERIMENTAL

Os testes catalíticos foram conduzidos em autoclave de aço inoxidável munida de manômetro e válvula, seguindo-se a seguinte metodologia: após a introdução do componente sólido (Ru(acac)₃), a autoclave era fechada. Sucessivamente, o ar da autoclave era retirado com o emprego de uma bomba mecânica. Um funil com os reagentes líquidos era acoplado a torneira de entrada da autoclave e, quando a válvula era aberta, o líquido era succionado para dentro da autoclave (devido à diferença de pressão dentro e fora do reator). Por fim, eram inseridos os gases, na proporção desejada (vide tabela 1). A autoclave era parcialmente submersa em óleo, com temperatura controlada, sob constante agitação. Ao final da prova, procedia-se às análises dos gases e líquidos. As condições de operação e as quantidades dos reagentes utilizadas em cada prova são reportadas na tabela do texto.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram traçados empregando-se celas com janelas de KBr, de espessura de 0,1 mm, em um equipamento Perkin-Elmer 283, acoplado a um microprocessador.

Os produtos das reações foram analisados empregando-se a técnica da cromatografia gasosa. Utilizou-se um sistema cromatógrafo a gás-espectrômetro de massa Hewlett-Packard 5995, equipado com um sistema computadorizado de registro e análise, e detector de condutividade térmica. A coluna cromatográfica utilizada foi Porapak PS (80 - 100 mesh, 2 metros de comprimento) contendo, como fase estacionária, um polímero estireno-devinilbenzeno, com superfície silanizada. As condições cromatográficas para a separação dos produtos foram: temperatura inicial 100°C, por 5 minutos, velocidade de aquecimento 5°C/minuto, e isoterma final de 200°C, por 3 minutos. Em todos os casos o gás de arraste empregado foi o hélio com um fluxo de 30 mL/min.

Os substratos alcoólicos e os solventes utilizados foram destilados antes do uso. O precursor catalítico Ru(acac)₃ foi preparado de acordo com procedimentos descritos na

Tabela 1. Hidrocarbonilação do etanol

Teste			Seletividade (%)					Conversão EtOH (%)
	Promotor	Tipo de reação	HOM.	CARB.	HIDR.	ESTERIF.	ETERIF	
E-3	HI	G	6,5	8,7	10,1	6,7	68,0	73,4
		C	25,8	34,4	39,8	-	-	
E-20	CH ₃ I	G	8,2	8,9	13,2	5,6	64,1	70,9
		C	27,1	29,3	43,6	-	-	
E-16	CH ₃ I/Tolueno	G	3,3	30,7	19,2	20,2	26,6	92,3
		C	6,2	57,7	36,1	-	-	
E-17	FeI ₂	G	13,2	4,5	13,5	3,6	65,2	26,6
		C	42,2	14,5	43,3	-	-	
E-19	FeI ₂ /HI	G	7,4	6,8	9,0	5,3	71,4	62,8
		C	31,8	29,4	38,8	-	-	
E-6	AlI ₃	G	6,2	12,4	12,4	8,9	60,1	77,4
		C	20,0	40,0	40,0	-	-	
E-22	AlI ₃ /Tolueno	G	6,6	22,6	18,0	16,8	36,0	85,3
		C	14,0	47,8	38,2	-	-	
E-29	ZrI ₄	G	5,9	7,7	16,1	5,3	65,0	73,0
		C	20,0	25,6	54,4	-	-	
E-9	TrI ₄	G	4,8	8,5	7,3	6,2	73,2	79,0
		C	23,2	41,3	35,5	-	-	

Condições de Reação: [Ru] = $1,3 \times 10^{-2}$ M; EtOH = 480 mmol, Temperatura = 200°C; P inicial = 140 atm; CO/H₂ = 1; Tempo = 8 h.; [I] = 3,6 mmol, Tolueno = 14 ml; G = Seletividade global; C = Seletividade catalítica; HOM. = Homologação; CARB. Carbonilação; HIDR. = Hidrogenação; ESTERIF. = Esterificação; ETERIF. = Eterificação.

literatura¹¹. Os promotores à base de iodeto utilizados eram de alta pureza e foram empregados tal qual adquiridos.

CÁLCULOS

A área cromatográfica correspondente a cada produto, foi corrigida empregando-se o respectivo fator de correção¹² em função da resposta fornecida pelo detector, nas condições operativas. Os fatores de correção foram calculados empregando-se soluções padrões de cada componente, com concentrações conhecidas, e relacionando-as com as respectivas áreas.

Os dados do Teste E-20, da reação do etanol com CO/H₂ foram tomados como exemplo para os cálculos utilizados. Os produtos e suas respectivas quantidades, em mmols foram: Et₂O (103,7), PrOH (13,9), EtOPr (11,0), EtCOOH (8,2), EtCOOEt (19,0), EtCOOPr (3,1) e C₂H₆ (45,0), os quais foram agrupados de acordo com o tipo de reação que os originou: **Homologação** (álcool C_{n+1} + seus ésteres e éteres) = PrOH, EtOPr, EtCOOPr; **Carbonilação** (ácido C_{n+1} + seus ésteres) = EtCOOH, EtCOOEt, EtCOOPr; **Hidrogenação** (hidrocarbonetos C_n) = C₂H₆; **Esterificação** (ésteres do álcool C_n) = EtCOOEt e **Eterificação** (éteres do álcool C_n) = Et₂O, EtOPr.

O balanço de massa foi feito baseado no número de mols do grupo etoxi (EtO⁻) do álcool etílico, substrato inicial da reação. Produtos que possuem dois grupos etoxi (EtOPr, EtCOOPr, EtCOOEt e Et₂O) foram considerados duas vezes, em função do tipo de reação que formou cada grupo.

As seletividades global (considerando todas as reações sofridas pelo substrato), e catalítica (somente as reações

catalisadas pelo metal): homologação, carbonilação e hidrogenação) foram calculadas como a fração do número de moles dos produtos de cada reação, em relação ao número de moles total de todas as reações.

Os valores de conversão do substrato foram obtidos pela razão entre o número de moles total dos produtos da reação e o número de moles inicial do substrato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema Ru(acac)₃/CH₃I (Tab. 2) foi tomado como referência, visto que tem sido o mais empregado em reações de substratos oxigenados com gás de síntese. O iodeto de metila é capaz de fornecer tanto o íon iodeto quanto o próton (ambos necessários para a ativação do sistema catalítico), pois pode originar HI, por reação com hidrogênio ou por hidrólise, liberando metanol ou metano, respectivamente¹.

Nos testes onde foram empregados promotores ácidos a conversão do etanol foi bastante elevada (70 - 80%). As principais reações foram de eterificação, devido à alta acidez do sistema catalítico. Este fato é evidenciado nos testes com HI, onde a seletividade para eterificação é maior do que aquela com CH₃I, tomado como referência.

A adição de tolueno ao meio reacional (Teste E-16 e E-22) levou a um aumento na seletividade em produtos de carbonilação, e diminuição da hidrogenação a hidrocarbonetos, além de incrementar o valor da conversão do etanol, quando comparando com o sistema, sem solvente (Teste E-20 e E-6). Isto ocorreu devido à diminuição da polaridade do meio, favorecendo a

formação da espécie ácida, iodocarbonílica de rutênio, $H^+[Ru(CO)_3I_3]^-$, presumivelmente a espécie cataliticamente ativa no sistema⁵. A presença desta espécie foi detectada pela análise dos espectros das soluções na região do infravermelho, após a reação catalítica.

O efeito produzido na atividade do sistema $Ru(acac)_3/FeI_2$, pela adição de HI, pode ser verificado com os resultados dos Testes E-17 e E-19. Além do aumento na conversão do etanol (de 26,6 % a 62,8 %), verificou-se também um aumento na seletividade em produtos de carbonilação, com a diminuição nos valores das seletividades em produtos de homologiação e hidrogenação. Este fato demonstra, mais uma vez, a necessidade da presença de ácidos protônicos ou de Lewis em reação de homologiação de compostos oxigenados, já reportada para o sistema catalítico iodocarbonílico de rutênio^{13,14}. A adição destes ácidos afeta marcadamente a cinética da reação, acelerando a etapa de migração alquílica-inserção carbonílica e favorecendo o estágio sucessivo, o que aumenta a seletividade em produtos de carbonilação. A interação do ácido de Lewis com o oxigênio carbonílico reduz a densidade eletrônica sobre o átomo de carbono, tornando-o mais suscetível ao ataque pela água, ou por álcoois¹⁵⁻¹⁷. Consequentemente, ocorre um aumento nas seletividades em ácidos e ésteres (produtos de simples carbonilação). Efetivamente, na maior parte dos casos, a reação de carbonilação foi favorecida quando comparada com a reação de homologiação.

Distribuição dos produtos da reação com o tempo

A figura 1 ilustra a variação da distribuição dos produtos em função do tempo, obtidos com os sistemas $Ru(acac)_3/CH_3I$ e $Ru(acac)_3/AlI_3$. Como se pode observar, a concentração de éter etílico diminui com o tempo de reação; enquanto crescem as concentrações dos produtos de carbonilação, homologiação e também da hidrogenação, com a produção do etano. Acreditamos que este fato ocorre devido à hidrólise parcial do AlI_3 , com separação do hidróxido de alumínio de baixa solubilidade. Isto deve levar a uma mudança nas propriedades ácido-básicas

do sistema catalítico, e ao aumento da seletividade com o tempo, em relação aos produtos de hidrogenação e de homologiação.

Em um teste separado partiu-se de uma mistura de etanol, éter etílico e propionato de etila, na mesma proporção encontrada ao final da prova descontínua com etanol (Teste E-20, Tab. 1): houve a conversão de 50% do etanol e 30% do éter etílico, com a formação de ésteres C5, C6 e C7, além de aumentar as quantidades de ácido propiônico e de hidrocarbonetos.

As análises dos espectros I.V., de modo geral, evidenciaram a presença de três espécies metálicas¹⁸: $H^+[Ru(CO)_3I_3]^-$ ($\nu_{CO} = 2100$ e 2030 cm^{-1}), $[HRu_3(CO)_{11}]^-$ ($\nu_{CO} = 2009$ e 1995 cm^{-1}) e $[HRu(CO)_4]^-$ ($\nu_{CO} = 1934$ e 1892 cm^{-1}). A primeira espécie, encontrada em praticamente todos os testes efetuados com etanol, é ativa nas reações de carbonilação e homologiação dos álcoois, enquanto que as outras duas participam somente do processo de homologiação, sendo praticamente inativas para carbonilação. Existem evidências da participação das duas espécies, $H^+[Ru(CO)_3I_3]^-$ e $[HRu_3(CO)_{11}]^-$, no processo de homologiação¹⁸.

O Sistema Catalítico

Os requerimentos essenciais para o sistema à base de rutênio ser ativo é a presença de íons iodeto (I^-)⁵ e de um agente protonante para formar o iodocarbonilo ácido de rutênio, $H^+[Ru(CO)_3I_3]^-$. Em ambiente neutro a reação é muito lenta, em meio básico é completamente inibida^{13,19}.

Baseado nestes dados e nos resultados das provas com álcoois é possível propôr os seguintes estágios para o processo de hidrocarbonilação do etanol (Esquema A).

A primeira etapa (i) é a **formação das espécies cataliticamente ativas**. Diferentes precursores catalíticos à base de rutênio têm sido usados em reações de homologiação de compostos oxigenados com gás de síntese. Em todos os casos, derivados de rutênio iodocarbonil, aniônicos ou neutros, foram detectados em solução durante ou ao final da reação^{20,21}.

A figura 2 mostra os espectros na região do infravermelho, obtidos das soluções, com diferentes substratos. Nas provas

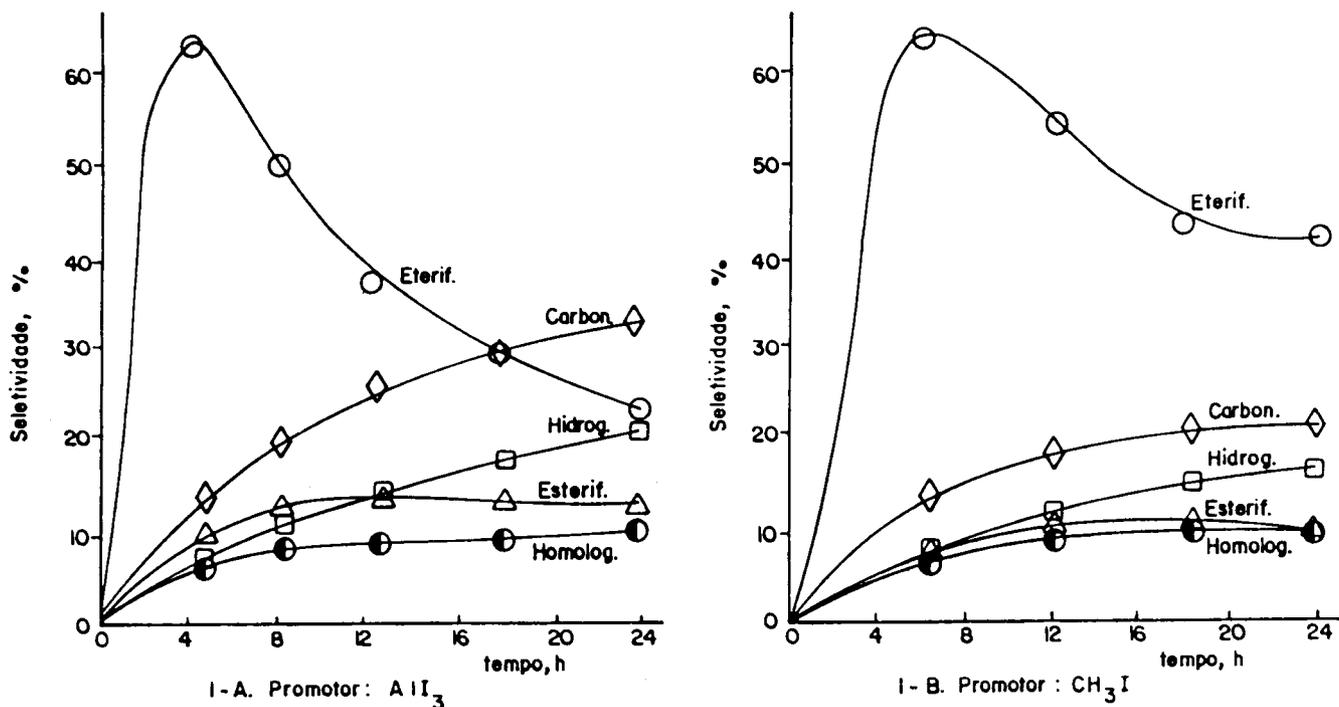
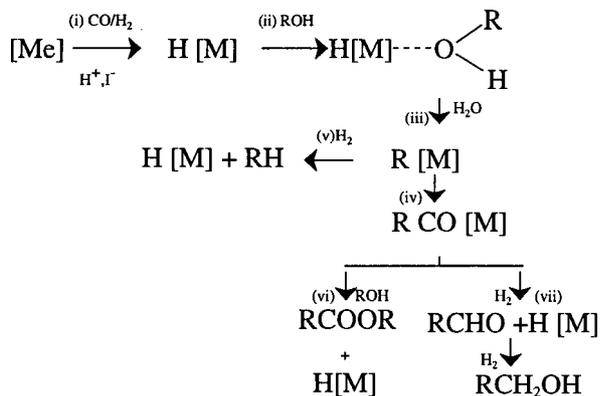


Figura 1. Reação de hidrocarbonilação do etanol. Distribuição dos produtos com o tempo. Condições de reação: $Ru(acac)_3$: $1,3 \times 10^{-2}M$; $Ru/I = 10$; $T = 200^\circ C$; $P = 140\text{ atm}$; $V_{autoclave} = 1\text{ litro}$; $EtOH = 4,8\text{ mol}$; $CH_3I = 36\text{ mmol}$; $AlI_3 = 12\text{ mmol}$.



Esquema A: Etapas envolvidas nas reações catalíticas de álcoois com CO/H₂; [Me] = precursor metálico; H[M] = espécie catalítica

com etanol, efetuadas com o sistema Ru(acac)₃/I⁻ em meio ácido, detectou-se a espécie H⁺[Ru(CO)₃I₃]⁻; porém em algumas provas foi evidenciada a presença de outras espécies [HRu(CO)₁₁]⁻ e/ou [HRu(CO)₄]⁻.

Quando a reação com etanol, com o sistema Ru(acac)₃/CH₃I se dá na presença de um solvente nucleofílico, dimetilformamida,

observa-se a formação do derivado carbonílico de rutênio [HRu₃(CO)₁₁]⁻ em maior proporção que a espécie H[Ru(CO)₃I₃]⁻ cujo espectro é semelhante ao da figura 2, espectro B. Neste teste, verificou-se uma baixa atividade do sistema catalítico (conversão global de etanol 4%).

O emprego de NaHRu₃(CO)₁₁, como precursor de catalisador em reação da mistura metanol/1-penteno com H₂/CO²² resultou num valor baixo de conversão para o álcool e conversão total da olefina. Em outro experimento, utilizou-se o complexo [NEt₃HRu₃(CO)₁₁] como composto de partida, verificando-se uma baixa conversão do etanol (6%). Em ambos os casos, foram encontrados, ao final da reação, somente as espécies [HRu₃(CO)₁₁]⁻ e [HRu(CO)₄]⁻ (Fig. 2, Espectros A, C e D). Estes dados indicam que, nas condições experimentadas, estas espécies são praticamente inativas na carbonilação de álcoois, sendo a espécie H⁺[Ru(CO)₃I₃]⁻ a ativadora do processo de carbonilação.

A necessidade da presença de um doador de prótons e a alta atividade demonstrada em pH baixo, na homologiação do acetato de metila¹⁹, e também nas reações com etanol, indicam que a **ativação do substrato** se dá através da protonação do substrato (ii). A esta etapa segue-se o ataque nucleofílico do íon [Ru(CO)₃I₃]⁻, com formação de um par iônico, seguida da **produção de intermediários alquílicos (iii)**.

O próximo estágio **carbonilação do intermediário alquílico ou acílico (iv)** e **hidrogenação do alquílico a hidrocarboneto**

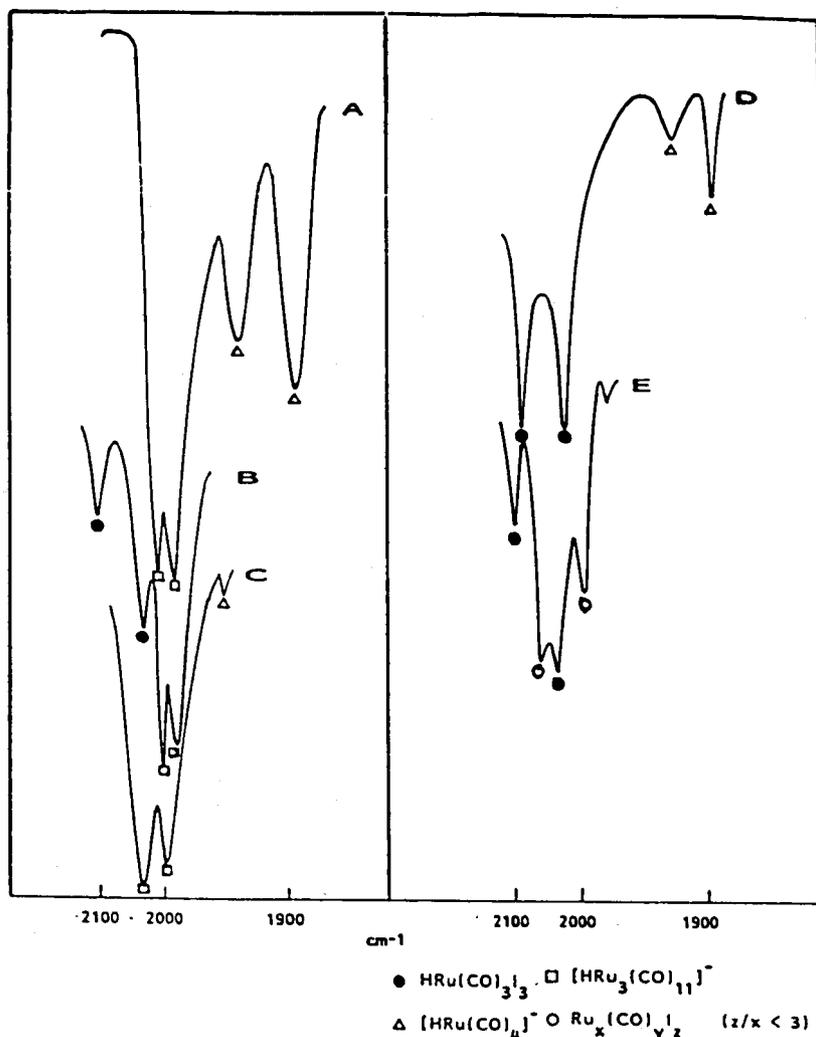


Figura 2. Espectros no I.V., na região 2200 - 1900 cm⁻¹ (frequência de estiramento do CO das espécies carbonílicas de rutênio), das soluções de reação, após 8 horas, dos seguintes substratos, com CO/H₂: A - 1-penteno; precursor: Na[HRu₃(CO)₁₁]; B - 1-penteno; precursor: H[Ru(CO)₃I₃]; C - 1-penteno e metanol; precursor: Na[HRu₃(CO)₁₁]; D - 1-penteno e metanol; precursor: H[Ru(CO)₃I₃]; E - n-Propanol; precursor: Ru(acac)₃/CH₃I/γ-Al₂O₃.

(v) é determinante para a formação de produtos de carbonilação ou de homologiação. Ácidos de Lewis ou doadores de prótons provocam a polarização do intermediário acílico, favorecendo o **ataque nucleofílico pela água ou álcoois (vi)**, produzindo ácidos ou ésteres¹⁵⁻¹⁷. Efetivamente, na maior parte dos casos, a reação de carbonilação foi favorecida quando comparada com a reação de homologiação.

A **hidrogenação de intermediários acílicos e aldeídos (vii)**, e destes aos álcoois homólogos, pode estar relacionada com uma cooperação entre as duas espécies de rutênio, identificadas em solução: $H^+[Ru(CO)_3I_3]^-$ ativa o substrato oxigenado e produz o intermediário acílico; e a espécie $[HRu_3(CO)_{11}]^-$ hidrogena o intermediário acílico, formando espécies polinucleares de rutênio. Estas podem restituir ao sistema as espécies inicialmente presentes, reiniciando o ciclo catalítico. A presença das duas espécies, contemporaneamente, foi evidenciada nas reações com etanol, conduzidas na presença de promotores que atuavam como aceptores de I^- , os quais favorecem a formação de espécies com baixo conteúdo de íons iodeto (Fig. 2, Espectro E).

CONCLUSÃO

Estes resultados demonstram a peculiaridade do sistema catalítico $Ru(acac)_3$ /iodeto em ativar, além dos álcoois, também os éteres e ésteres. Deste modo, o uso combinado do processo de hidrocarbonilação de álcoois, com o reciclo dos éteres e ésteres produzidos inicialmente, pode resultar na formação de compostos oxigenados os quais podem ser utilizados, por exemplo, como combustíveis ou aditivos para a gasolina, já que apresentam boa solubilidade com a gasolina, e alto número de octanagem.

Quanto às espécies metálicas em solução os dados indicam a participação conjunta dos dois compostos $H^+[Ru(CO)_3I_3]^-$ e $[HRu_3(CO)_{11}]^-$, no processo de homologiação de álcoois

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro e ao Prof. Dr. Giuseppe Braca e a Profa. Dra. Anna Maria Raspolli Galletti, do "Dipartimento di Chimica Industriale di Pisa", Itália, pela utilização de seus laboratórios e discussão dos resultados.

REFERÊNCIAS

1. Gutmann, V.; *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225.
2. Braca, G.; Sbrana, G.; Valentini, G.; Andrich, G.,

- Gregorio, G. - In: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*; Tsutsui, M., Ed.; New York and London 1979, p 221.
3. Braca, G., Sbrana, G.; In: *Aspects of Homogeneous Catalysis*; Ugo, R., Ed.; Reidel Publishing Company, Dordrecht and Boston 1984; p 241.
 4. Pretzer, W. R., Habib, M. M.; In: *Catalytic Conversions of Synthesis Gas and Alcohols to Chemicals*; Herman, R. G., Ed.; Plenum Press; New York 1984.
 5. Braca, G.; Raspolli Galletti, A. M., Sbrana, G.; In: *Industrial Chemicals via CI Processes*; Fahey, D., Ed.; Washington 1987, p 220.
 6. Jenner, G., Andrianary, P.; *J. Catal.* **1987**, *103*, 37.
 7. Braca, G.; Sbrana, G.; Raspolli Galletti, A. M., Trabuco, E., In: *VIII International Symposium on Alcohols Fuels* **1988**, *1*, 231.
 8. Jenner, G.; *Applied Catalysis* **1989**, *50*, 99.
 9. Braca, G.; Sbrana, G.; Valentini, G., Barberini, C.; *CI Mol. Chem.* **1984**, *1*, 9.
 10. Braca, G.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G., Berti, S.; *J. Org. Chem.* **1988**, *342*, 245.
 11. Barbieri, C.; *Att. Accad. Lincei* **1914**, *23*, 334.
 12. Trabuco, E.; Tese de Doutorado; Depto. de Química e Física Molecular, IFQ.SC, USP - São Carlos, 1990. p 16
 13. Braca, G.; Sbrana, G.; Valentini, G., Cini, M.; *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 323.
 14. Braca, G.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G., Zanni, F.; *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 183.
 15. Beda Butts, S. et alii; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5864.
 16. La Croce, S. J.; Cctler, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2312.
 17. Richmond, T. G; Basolo, F.; Shriver, D. F.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1272.
 18. Braca, G.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G.; Trabuco, E.; In: *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions*; Moser, W. R. and Slocum, D. W., Eds.; Washington, 1992; p 309.
 19. Braca, G.; Paladini, L.; Sbrana, G.; Valentini, G.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 115.
 20. Knifton, J. F.; *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 91.
 21. Dombek, B. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6508.
 22. Braca, G.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G.; Trabuco, E.; *J. Mol. Catal.* **1989**, *55*, 184.
 23. Braca, G.; Guainai, G.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G., Valentini, G.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 409.