

Influencia de la presión y la temperatura en la reacción de hidroformilación en medio bifásico del 1-hexeno en régimen continuo con el complejo catalítico $[(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})\text{Rh}]_2$ (I)

Victor Guanipa, Ramón Lujano, Arnoldo Bruss, Pablo Baricelli

Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Email: vguanipa@uc.edu.ve

Resumen

En este trabajo se presenta una evaluación catalítica de la reacción de hidroformilación del 1-hexeno, mediante el uso del complejo organometálico binuclear hidrosoluble de rodio, $[(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})\text{Rh}]_2$ (I) en régimen por carga y continuo referido a la dosificación de gas de síntesis. Este precursor catalítico se sintetizó y se caracterizó por técnicas espectroscópicas de UV-visible, infrarrojo y resonancia magnética nuclear ^1H y ^{31}P , con el objeto de verificar la obtención de dicho compuesto, resultando positivo con una pureza del 85 %. La conversión en el equilibrio para el 1-hexeno de 97 % (18 h) y de 98 % (12 h), en régimen por carga y continuo; respectivamente. Se establecieron las mejores condiciones para régimen continuo, empleando 1-hexeno en heptano. Éstas fueron: 70 °C, 825 psi, relación sustrato a catalizador (S/C) de 200 / 1.

Palabras Clave: Hidroformilación, rodio, fosfinas, hexeno, catálisis bifásica.

Influence of the pressure and the temperature in the reaction of hydroformylation of the 1-hexene in biphasic media in continuous running with the catalytic complex $[(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})\text{Rh}]_2$ (I)

Abstract

A water-soluble organometallic complex of rhodium, $[(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})\text{Rh}]_2$ (I), was used in the catalytic activity evaluation of the hydroformylation reaction of 1-hexene in continuous and batch regime referred the synthesis gas metering. This catalytic precursor was synthesized and characterized by spectroscopic techniques of UV-visible, infrared, ^1H and ^{31}P nuclear magnetic resonance, with the intention of verifying this compound, being positive with a purity of 85 %. The conversion of balance for the 1-hexene was 97 % (18 h) and 98 % (12 h), in continuous and batch regime. The best conditions for continuous running, using 1-hexene in heptane, were: 70 °C, 825 psi, relation S/C of 200/1.

Keywords: Hydroformylation, rhodium, phosphines, hexene, aqueous biphasic catalysis

1. INTRODUCCIÓN

La hidroformilación consiste en someter a una olefina a condiciones donde un catalizador promueve su interacción con el gas de síntesis rico en CO e H₂, para la producción de aldehídos [1]. Estos productos son de gran interés industrial, debido a sus múltiples aplicaciones en la manufactura de plastificantes, solventes, materiales de revestimiento, alcoholes detergentes biodegradables,

monómeros para polimerización, alcoholes cortos, vitamina A, perfumes y aromas, ésteres lubricantes, etc. [2]. Esto refleja el gran potencial de la hidroformilación, que incentiva a seguir investigando para mejorar el proceso en la catálisis bifásica, aunado a las ventajas que ésta presenta frente a las otras catálisis, tanto en condiciones de reacción como en recuperación y estabilidad del catalizador.

Este proceso ha sido desarrollado por Rhone Poulenc y Ruhrchemie y fue comercializado por

Ruhrchemie en 1984 [3]. El ligando más adecuado, usado en este proceso, es la trifenilfosfina tri-meta-sulfonatada (TFFTS). Gracias a la estabilidad del complejo de Rh(I) en agua y a su insolubilidad en los productos oxo, este el proceso es esencialmente reducido en un reactor continuo seguido de un separador de fases (decantador) y de una columna de despojamiento; lo cual representa una ventaja en la simplificación del proceso de hidroformilación convencional. Además, de lo antes expuesto, este reactor opera a condiciones moderadas: 120 °C, 50 atm (a una relación de H₂/CO igual a 1), relación normal aldehídos : iso aldehídos (n:iso) de 97:3, selectividad de 97 %. La fase de agua contiene cerca de 300 ppm de Rh a una razón de TFFTS/Rh (molar) de 50-100. La razón de fase acuosa/orgánica en el reactor es alta (cerca de 6) para aportar una alta concentración de Rh en el reactor [4]. Por ende, representa condiciones de reacción menos severas y elevada cantidad de los productos deseados (los normal aldehídos), gracias a un catalizador sumamente activo y selectivo. En los últimos años, a nivel mundial se ha dado un vuelco al proceso de hidroformilación, gracias a las investigaciones sobre otros ligandos hidrosolubles que permiten mejorar la solubilización y en muchos casos, la estabilización del centro metálico en el agua [1,3-19,20], lo que facilita la catálisis en un medio bifásico (agua/hidrocarburo); aportando otra alternativa a la ya demostrada por Rhone Poulenc y Ruhrchemie [3].

En Venezuela, las investigaciones sobre la hidroformilación de olefinas vía catálisis homogénea han comenzado por la síntesis de los compuestos organometálicos [5], así como en el estudio de las reacciones con alquenos o grupos de alquenos en reactores por carga [5,6,13,18,19]; quedando un camino muy amplio en cuanto a las evaluaciones de éstas en régimen continuo. Por lo tanto, se hace propicio comenzar con estudios a escala de laboratorio más cercanos al comportamiento a escala industrial, es por ello que el diseño de un sistema en régimen continuo de alimentación de gas de síntesis, postula la mejor predicción del comportamiento de esta reacción [20], evaluar los problemas posibles e iniciar un perfeccionamiento progresivo en cuanto a control operacional y la cinética de la reacción en cuestión.

Por esta razón se presenta este trabajo que consiste en realizar una evaluación de la actividad catalítica de un complejo organometálico binuclear de rodio en las reacciones de hidroformilación de 1-hexeno en régimen continuo y por carga.

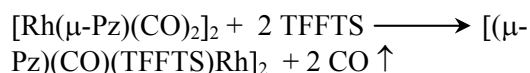
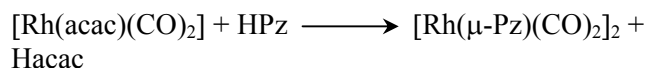
2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Procedimiento general

Los solventes orgánicos y el 1-hexeno fueron purificados por destilación. La sal de RhCl₃.3H₂O y el 1-hexeno empleados fueron de pureza grado analítico. Los otros químicos son productos comerciales y fueron purificados por destilación. Todos los gases empleados tenían una alta pureza (>99 %). El espectro de infrarrojo fue tomado de un espectrómetro Perkin-Elmer 1000 o Nicolet Magna 560 FTIR en muestras con KBr. Los análisis de GC fueron desarrollados con un cromatógrafo Hewlett Packard 5971 Plus Series II con detector de ionización de flama, Ultra-1, con una columna capilar DB-1, (10 % dimetil polysiloxano), 25 m, 0.32 mm, columna de 0.52 μm para separar los productos. La cuantificación se realizó usando heptano como estándar interno y todos los picos fueron identificados por sistema acoplado GC/MS en un HP 5890/5971 usando una columna Quadrex PONA 10 % dimetil polysiloxano, 25 m, columna de 0.52 μm.

2.2. Síntesis del complejo binuclear

Todas las manipulaciones para la síntesis del complejo binuclear fueron llevadas a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno utilizando la técnica estándar Schlenck. Para el logro de este objetivo se sintetizó el ligando hidrosoluble tris(m-sulfofenil)fosfina de sodio [(C₆H₅ SO₃Na)₂ P (m-C₆H₄SO₃Na)], siguiendo la metodología que consiste en la sulfonación de la trifenilfosfina [5]. Posteriormente, se sintetizó el complejo intermediario (acetilacetato)dicarbonilrodio (I) [Rh(acac)(CO)₂] [21]; y finalmente, se sintetizó el complejo binuclear de rodio bis[μ-(N¹, N²- pirazolato)-carbonil-tris(m-sulfofenil)fosfina rodio]₂ (II). Este complejo se sintetizó siguiendo la metodología propuesta en la bibliografía [13], el cual se utiliza en las reacciones de hidroformilación del 1-hexeno, de esta investigación. Las reacciones ocurridas para sintetizar dicho complejo binuclear fueron:



También, se tomó en cuenta la recomendación bibliográfica [6], de utilizar una mezcla de metanol y agua como solvente para la reacción, con el objeto de

favorecer la obtención del complejo binuclear y el posterior intercambio de ligandos (CO por TFFTS). Bruss y otros [6] señalan que esto se logra al incrementar el carácter polar del metanol adicionando una pequeña cantidad de agua destilada, mejorando de esta manera la solubilidad del ligando en éste. Esta recomendación surgió por la solubilidad parcial de la TFFTS en metanol y la solubilidad total que presenta en agua.

Este complejo presenta un carácter polar fuerte, observándose una alta solubilidad en compuestos polares y, por ende, una muy baja afinidad hacia los solventes orgánicos, como n-heptano, donde tiene insolubilidad total, tanto en frío como en caliente. Esta característica es ventajosa precisamente por poder utilizar al agua como medio de reacción, debido a que el agua posee gran afinidad a los complejos organometálicos, como el caso en estudio, haciendo posible retenerlos en el medio catalítico, separándolos por método físico de los productos de reacción, tan simple como una decantación.

2.3. Hidroformilación catalítica

Todas las reacciones catalíticas fueron evaluadas a presión constante en un autoclave de acero inoxidable (Parr), de alta presión de 50 mL, con agitación mecánica interna, con un reservorio de alta presión, una unidad de control de temperatura y una válvula para toma de muestra. Para cada catálisis, la corrida de hidroformilación fue llevada a cabo para el 1-hexeno en presencia de heptano, para comprobar la actividad de este precursor catalítico frente a un gran número de alquenos presentes y chequear el grado de selectividad hacia los aldehídos lineales.

2.4. Reacción bifásica

En un típico experimento, se colocan 0,0168 g (0,03 mmol) de precursor catalítico, previamente disuelto en 18 mL de agua destilada, posteriormente se agrega una solución que contiene el sustrato (1,4 mL de 1-hexeno) disuelto en 18 mL de heptano al reactor. Se purga 3 veces el sistema. Luego, se adiciona CO y luego H₂ a fin de obtener una relación CO/H₂ = 1/1. Se fija la temperatura y agitación deseada en el controlador. Se va retirando pequeñas porciones de mezcla, como muestras a analizar, a diferentes periodos de tiempo en el avance de la reacción. Una vez transcurrido el tiempo de reacción (aproximadamente 15 horas), se separan las fases, procediendo al análisis de la fase orgánica por cromatografía de gases (GC) y espectroscopia de masa

(GC-MS), y el análisis de la fase acuosa por espectrofotometría de UV-Visible. El primer análisis se realiza a la fase orgánica cada 4, 8 o 12 horas después de estabilizada la temperatura, así como antes de iniciar la reacción, para la estimación de la conversión. En este procedimiento, la presión en el reactor debe ser restituida con la adición de gas de síntesis en el caso de régimen por carga, pues para el régimen continuo de dosificación de gas de síntesis, la presión interna en el reactor permanece invariable.

2.5. Diseño del sistema de dosificación continua de gas de síntesis

El equipo diseñado para realizar reacciones a presión con monóxido de carbono, hidrógeno o mezclas de ambos gases (Figura 1), permite trabajar a presión constante con retiro de muestra en el tiempo, ya que dispone de un depósito de gas (pulmón) que admite una presión máxima de 50 bar. Dicho pulmón se alimenta por dos líneas independientes de H₂(g) y CO(g) que están conectadas a dos cilindros de los gases respectivos. Además, cuenta con otra línea independiente de suministro opcional de otro gas de alimentación. Estas líneas disponen de una válvula anti-retorno que impide el desplazamiento del gas en dirección contraria una vez que se ha introducido la mezcla en el pulmón.

El pulmón está conectado a una válvula de seguridad, que abre cuando la presión excede de 50 bares, y a un transductor de presión con indicador digital que envía información a un ordenador. A la descarga del pulmón está instalado un manoreductor que permite el trabajo a presión constante (mezclas CO/H₂) cuando se conecta al reactor. A la entrada inmediata del pulmón se sitúa otra válvula de retención por seguridad al momento de despresurizar el sistema de distribución de gases, por medio de una vía de purga de gases, instalada antes de dicha válvula de retención. La línea de descarga del pulmón de gases se divide en dos, una dirigida hacia el acumulador de olefinas, con la intención de establecer la presión adecuada para el flujo del fluido en cuestión hacia el reactor. Para ello, se cuenta con dos válvulas de dosificación tipo aguja; y la segunda se subdivide en dos corrientes posibles, gracias a una válvula de tres vías, la primera posición es para enviar los gases directo al reactor y la otra es opcional, funciona como una salida de gases mezclado hacia otro equipo adyacente destinado a realizar ensayos análogos o que empleen estos gases. La salida del acumulador de olefinas es hacia el reactor, dosificado por medio de una válvula de aguja.

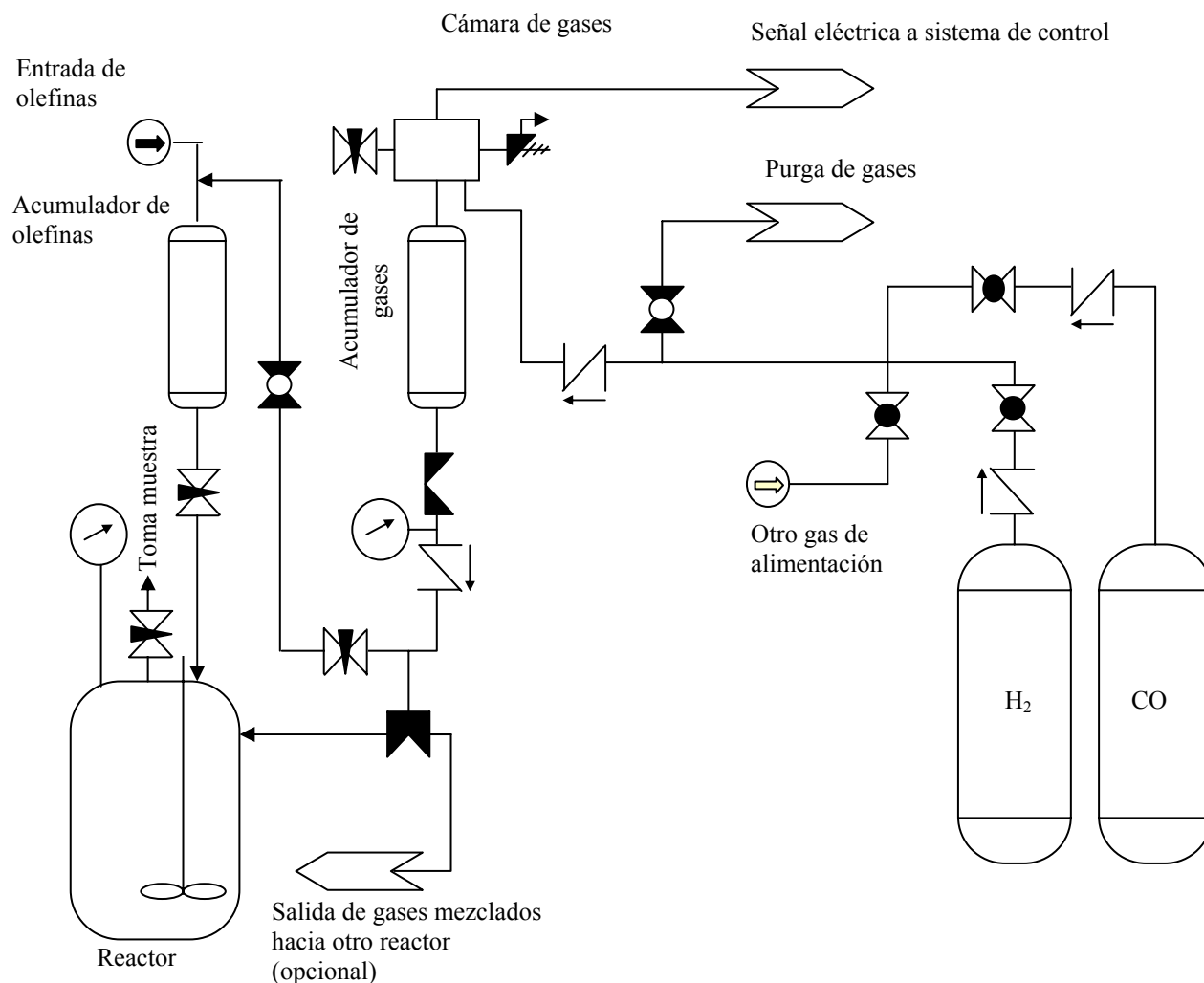


Figura 1. Diagrama de flujo del sistema para la distribución de gases y olefina al micro reactor para reacciones de hidroformilación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del complejo binuclear

En los resultados del ensayo de Infrarrojo por Transformada de Fourier para el complejo binuclear (Figura 2), aparecen tres sobretonos a 623, 690 y 790 cm^{-1} que son característicos de los enlaces S–O (observados también por Lujano y otros [13], Baricelli y col. [5]); posteriormente, tres bandas de absorción observadas a 1399, 1465 y 1632 cm^{-1} que corresponden al carácter aromático de los grupos fenilos que están acoplados en las fosfinas; una fuerte absorción a 1195 cm^{-1} ocasionada por la vibración de tensión simétrica y asimétrica del grupo SO_3 , y dos señales de absorción a 1972 y 2078 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones intrínsecas de los grupos carbonilos de la esfera de coordinación, igualmente observadas por Kalck y col. [11]. La banda de mayor absorción a 1972 cm^{-1} sugiere una conformación transpor parte de los carbonilos, de acuerdo a lo observado por Rodríguez [18]. Finalmente, una banda ancha a 3419 cm^{-1} provocada por la tensión del –OH proveniente de las moléculas de agua asociadas a las fosfinas. Toda esta elucidación fue también comprobada por Lujano y col. [13].

En el análisis del espectro de RMN ^1H en D_2O (Figura 3), se observaron dos señales (singletes), la primera a 5,8 ppm y la segunda a 6,6 ppm que se atribuyen a los protones correspondientes del grupo pirazolato, ubicados en los carbonos inmediatos enlazados directamente a los

nitrógenos en el pirazolato, igualmente observados por Rodríguez [16] y P.J. Baricelli [4]. Posteriormente, se presentan tres señales múltiples en 7,4; 7,7 y 8,0 ppm, correspondientes a los protones de las fosfinas coordinadas al centro metálico.

Para el espectro de RMN ^{31}P del complejo organometálico en D_2O (Figura 4), se evidenció una señal desdoblada centrada se presenta en 47,39 ppm que identifica el acoplamiento del núcleo de ^{31}P con el centro metálico ^{101}Rh . También se presentan dos señales de intensidad baja a 35 y 45 ppm, que reflejan trazas de otros compuestos presentes en el complejo obtenido.

Seguidamente, se analizaron los resultados espectroscópicos de UV-visible (Figura 5), donde se ubicaron tres bandas de absorción, para una solución diluida del complejo de concentración conocida, Co. Apreciándose que la señal de mayor intensidad (2.4 AU) se localiza a 230 nm, y se presume que es ocasionada por las fosfinas sulfonadas acopladas al complejo binuclear.

Es conveniente recalcar que este precursor catalítico fue caracterizado y reportado con anterioridad por Lujano y col. [13]. En cuanto a la estimación de la pureza, se dió en el orden del 85 % aproximadamente, valor aceptable al compararlo con el obtenido por Lujano y col. [13], el cual fue de 86 %.

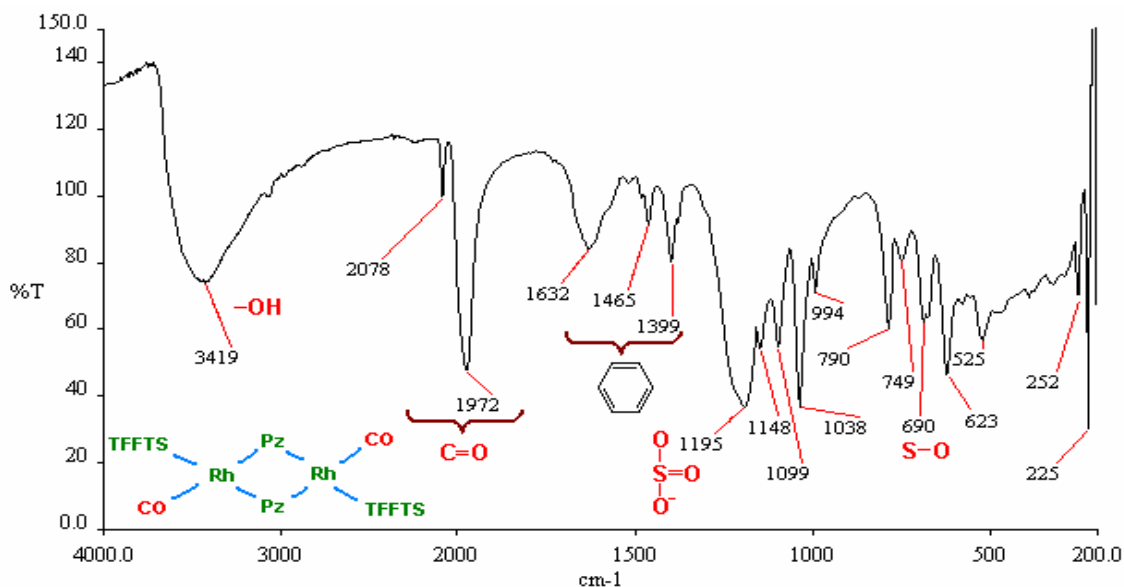


Figura 2. Espectro Infrarrojo del Complejo bis[(μ -pirazolato)-carbonil-tris(m-sulfofenil)fosfinarodio] (I). Hidrosoluble [(μ -Pz)(CO)(TFFTS)Rh] $_2$ (I).

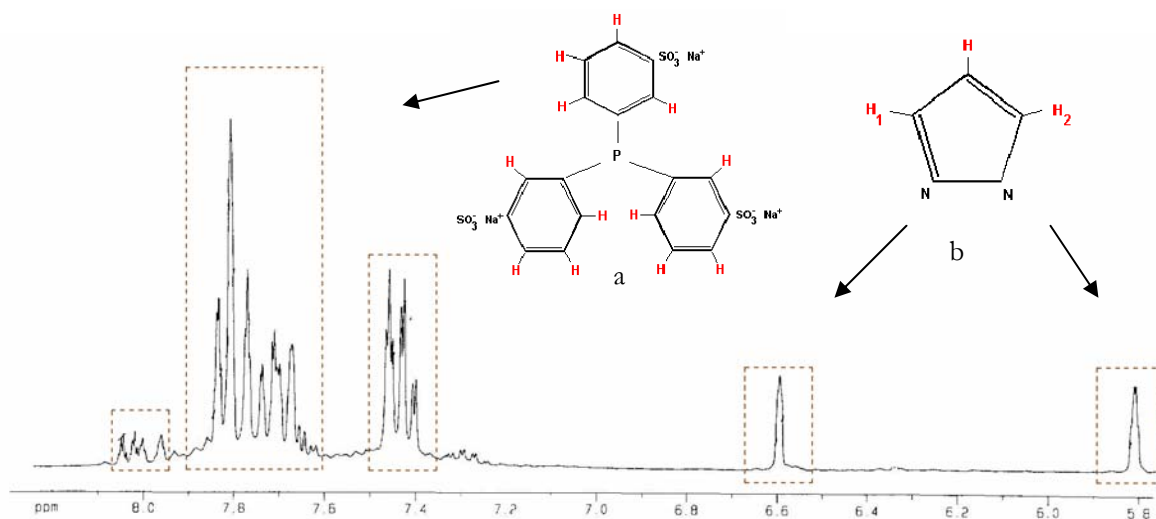


Figura 3. Espectro de RMN ^1H del Complejo Hidrosoluble $[(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})\text{Rh}]_2$ (I) en D_2O . a. TFFTS, b. Pirazolato.

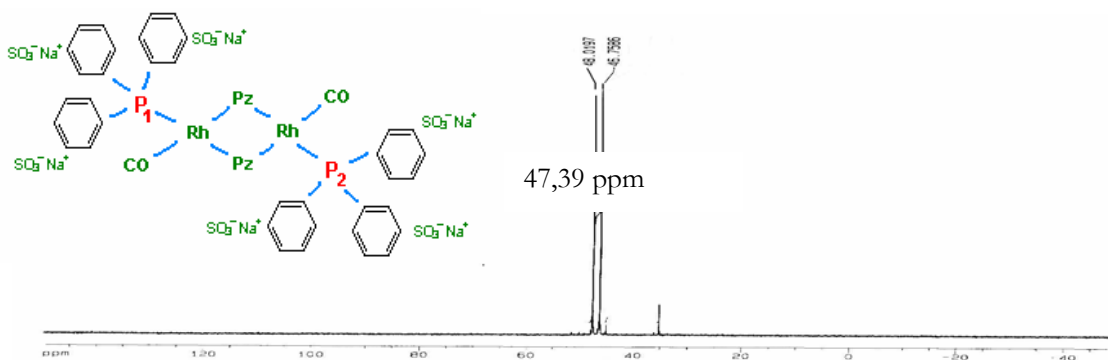


Figura 4. Espectro de RMN ^{31}P del Complejo Hidrosoluble $[(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})\text{Rh}]_2$ (I) en D_2O . a. Complejo en estudio.

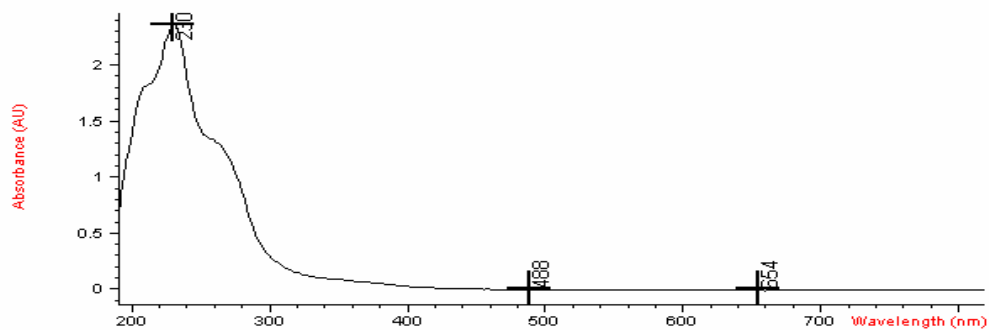


Figura 5. Espectro de UV-visible del Complejo Hidrosoluble $[(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})\text{Rh}]_2$ (I) en H_2O .

3.2. Hidroformilación del 1-hexeno en heptano

Las reacciones de hidroformilación del 1-hexeno fueron estudiadas en régimen por carga, en el reactor tipo Parr y en régimen continuo de alimentación de gas de síntesis, debido a que se hace propicio comenzar con estudios a escala de laboratorio más cercanos al comportamiento a escala industrial. Este diseño, detallado en la sección 2.5, postula la mejor predicción del comportamiento de esta reacción, evaluar los problemas posibles e iniciar un perfeccionamiento progresivo en cuanto a control operacional y la cinética de la reacción en cuestión.

3.2.1. Régimen por carga

Se utilizó al 1-hexeno como olefina modelo o patrón por su fácil reactividad [13]. Este ensayo se realizó a las mejores condiciones: $P = 700$ psi de gas de síntesis ($\text{CO}/\text{H}_2 : 1/1$), $T = 70$ °C, relación $S/C = 200/1$ moles de sustrato/mol de catalizador con el sistema bifásico: agua/n-heptano [13].

El estudio de la conversión del 1-hexeno en heptano, muestra un aumento en el transcurso del tiempo, alcanzando valores muy altos luego de pasar 10 horas de reacción, (Figura 6). Después de 12 h, se observa un

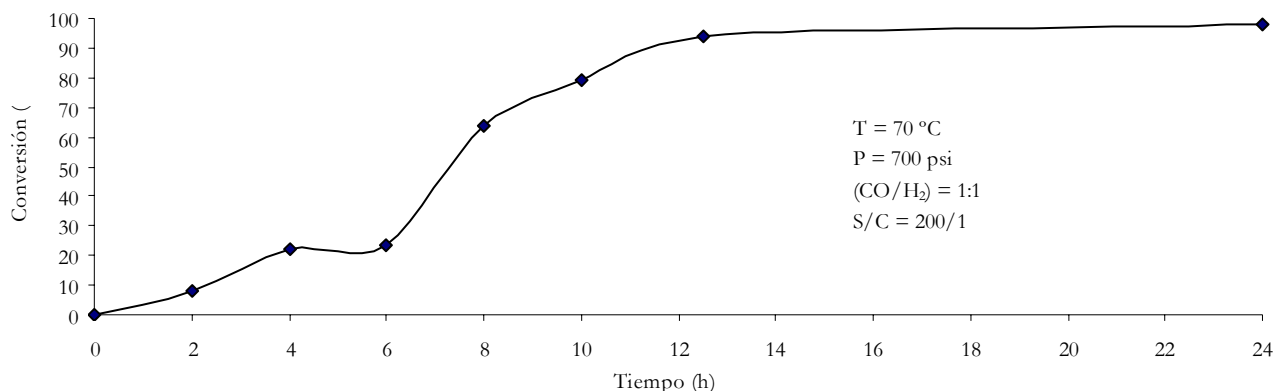


Figura 6. Conversión del 1-hexeno en heptano en la reacción de hidroformilación bajo régimen por carga en las mejores condiciones de operación.

3.2.2. Régimen continuo en cuanto a la dosificación de gas de síntesis

Se realizaron los ensayos de las reacciones de condiciones de reacción, específicamente la presión y la temperatura, a fin de compararlas con el régimen por carga, cuando utilizan al 1-hexeno como sustrato y dar una referencia de la competitividad del sistema y régimen

comportamiento constante de la conversión, hasta llegar a la condición de equilibrio.

La dificultad que tiene el proceso en hidroformilar una olefina más impedida, explica la distribución casi invariable del 2-hexeno que presentó hasta 12,5 h (Figura 7). En cuanto a la distribución de productos, existe una fuerte tendencia hacia la formación del heptanal y el 2-hexeno, sin embargo no se observaron productos de hidrogenación.

Lujano y col. [13] trataron de explicar el repentino incremento de la conversión, luego de 6 h; analizaron la fase acuosa mediante la técnica espectroscópica de UV-visible, a intervalos de 4 h. Sus resultados mostraron nuevas señales de absorción, lo cual ratifica la formación de una entidad catalítica más activa. Probablemente, el precursor binuclear de rodio sufre ruptura en su estructura, formando alguna especie mononuclear de rodio, que beneficia la conversión de la olefina y explica el cambio de pendiente en la curva de conversión en el tiempo mostrada en la Figura 6.

Desde el punto de vista de la evolución de la conversión se observó el mismo comportamiento evidenciado en los ensayos de Lujano y col. [13], lo que corrobora la alta actividad del precursor catalítico para este sustrato, alcanzando a 24 h una conversión cercana al 98 %.

Así los parámetros de flujo están diseñados en función de garantizar el mantenimiento de la presión interna en el reactor, independientemente de la realización de la toma de muestra durante el transcurso del avance de la reacción.

Los resultados se muestran a continuación, en la Figura 7.

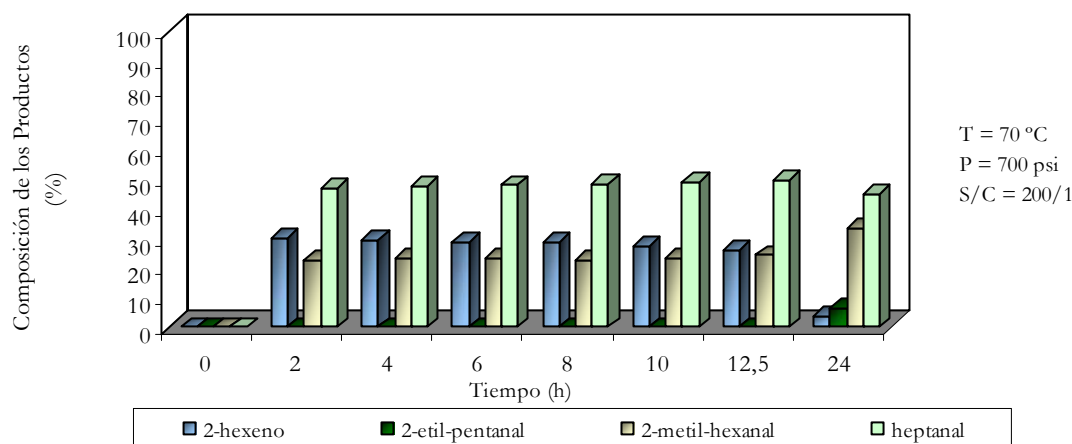


Figura 7. Composición de los productos con el tiempo

3.2.2.1. Influencia de la variable temperatura en la reacción de hidroformilación

Se procedió a estudiar el efecto de la influencia de la temperatura sobre la conversión catalítica en la reacción de hidroformilación del 1-hexeno, obteniéndose los resultados reportados en la Tabla 1, donde una variación esperada de la conversión del sustrato estudiado es evidenciada, como indicativo de la energía que requiere el sistema para vencer esta energía de activación, donde a mayor temperatura de reacción se logra convertir el sustrato en mayor proporción en un menor tiempo. En esta Tabla 1 se observa que a 55 °C la energía

suministrada al sistema no es la suficiente, logrando alcanzar una conversión total de apenas un 41 % al cabo de 4 h; no obstante a 70 y 85 °C la conversión alcanza altos valores. El comportamiento de la reacción para estas dos últimas temperaturas es muy similar en cuanto a la conversión, aunque con un ligero incremento para la condición de 85 °C. Sin embargo, se presentan cambios significativos en cuanto a la distribución de los productos (Tabla 1), donde hay un mayor contenido de 2-hexeno, producto de isomerización, a medida que se aumenta la temperatura, alcanzando en 8 h una proporción cercana a 15 % molar para el ensayo a 85 °C.

Tabla 1. Composiciones de los productos de reacción de hidroformilación del 1-hexeno en heptano a varias temperaturas en régimen continuo.

Compuestos	Porcentaje Molar % (Adim)											
	55 °C				70 °C				85 °C			
	7 h	15 h	24 h	48 h	8 h	16 h	24 h	48 h	5 h	8 h	16 h	24 h
heptanal	47	54	53	52	45	48	52	50	43	41	43	45
2-hexeno	23	4	0	0	12	5	0	0	15	17	7	0
2-etilpentanal	1	5	12	13	6	10	10	11	10	9	12	14
2-metilhexanal	29	37	37	35	37	37	38	39	32	33	38	41
Conversión, %	41	73	93	98	96	96	98	99	96	90	92	99
Rendimiento, %	19	39	49	51	43	46	51	50	41	37	40	45
Relación n/r	60/40	55/45	53/47	52/48	51/49	50/50	52/48	50/50	51/49	49/51	47/53	45/56

Condiciones de reacción: P = 700 psig, S/C: 200/1, V: 750 r.p.m.

Como se observa en la Tabla 2, a medida que se aumenta la presión disminuye la cantidad de isómero en el transcurso de la reacción, esto se debe a que a medida que

se incrementa la presión, aumenta la solubilidad del gas de síntesis en la fase acuosa favoreciéndose de esta manera la formación de los aldehídos. Por otro lado, la

selectividad hacia el heptanal se incrementa a 550 psi, y para 700 y 950 psi en menor intensidad, encontrándose una pequeña variación entre ellas, así para 700 psi exhibe una mayor relación n/iso, mientras que hay una mayor tendencia hacia la isomerización en comparación con una presión de reacción de 950 psi.

Al referirse a los rendimientos obtenidos al variar la presión del gas de síntesis (Tabla 2), se puede apreciar que los mejores valores se ubican a 700 psi para situarse en un 50 % a 24 h. Para el ensayo a 950 psi, se tienen también altos y constantes valores de conversión (45 a 48 %) que en el caso de 550 psi (24 a 34 %) a tiempos menores a 12 h, mostrando un mayor rendimiento hacia la formación del n-heptanal. Por otro lado, se presenta un comportamiento no esperado a 24 h para el caso de 950

psi, el cual tiene un menor valor de rendimiento (48 %) con respecto a 700 psi (50 %), atribuido posiblemente a errores experimentales inherentes a la cuantía de este parámetro. Nótese, que la determinación del rendimiento se hizo a partir de la selectividad hacia el heptanal y la conversión obtenida a ese tiempo específico, donde la conversión y el rendimiento, representan parámetros que orientan hacia la selección de las mejores condiciones de reacción.

De acuerdo a lo expuesto, existe un rango atractivo entre 700-950 psi, para seleccionar la presión de operación más apropiada que favorece la formación del producto deseado y en virtud de aprovechar la mayor actividad del precursor catalítico a altas presión se fija un valor promedio de 825 psi de gas síntesis.

Tabla 2. Composiciones de los productos de reacción de hidroformilación del 1-hexeno en heptano a varias presiones en régimen continuo.

Compuestos	Porcentaje Molar, %											
	550 psi				700 psi				950 psi			
	4 h	9 h	12 h	23 h	4 h	8 h	12 h	24 h	4 h	9 h	13 h	24 h
heptanal	41	43	44	46	46	48	52	50	46	48	47	48
2-hexeno	41	12	9	0	11	5	0	0	5	2	1	0
2-etilpentanal	0	9	10	13	6	10	10	11	11	11	11	11
2-metilhexanal	18	36	37	41	37	37	38	39	38	39	41	41
Conversión, %	59	78	95	98	96	96	98	99	97	99	99	100
Rendimiento, %	24	34	41	45	44	46	51	50	45	48	47	48
Relación n/iso	68/32	48/52	48/52	46/54	51/49	50/50	52/48	50/50	48/52	49/51	48/52	47/53

Condiciones de reacción: T = 70 °C, S/C: 200/1, V: 750 r.p.m

Como se observa en la Tabla 2, a medida que se aumenta la presión disminuye la cantidad de isómero en el transcurso de la reacción, esto se debe a que a medida que se incrementa la presión, aumenta la solubilidad del gas de síntesis en la fase acuosa favoreciéndose de esta manera la formación de los aldehídos. Por otro lado, la selectividad hacia el heptanal se incrementa a 550 psi, y para 700 y 950 psi en menor intensidad, encontrándose una pequeña variación entre ellas, así para 700 psi exhibe una mayor relación n/iso, mientras que hay una mayor tendencia hacia la isomerización en comparación con una presión de reacción de 950 psi.

Al referirse a los rendimientos obtenidos al variar la presión del gas de síntesis (Tabla 2), se puede apreciar que los mejores valores se ubican a 700 psi para situarse en un 50 % a 24 h. Para el ensayo a 950 psi, se tienen también altos y constantes valores de conversión (45 a 48 %) que en el caso de 550 psi (24 a 34 %) a tiempos menores a 12 h, mostrando un mayor rendimiento hacia la formación del n-heptanal. Por otro lado, se presenta un comportamiento no esperado a 24 h para el caso de 950 psi, el cual tiene un menor valor de rendimiento (48 %)

con respecto a 700 psi (50 %), atribuido posiblemente a errores experimentales inherentes a la cuantía de este parámetro. Nótese, que la determinación del rendimiento se hizo a partir de la selectividad hacia el heptanal y la conversión obtenida a ese tiempo específico, donde la conversión y el rendimiento, representan parámetros que orientan hacia la selección de las mejores condiciones de reacción.

De acuerdo a lo expuesto, existe un rango atractivo entre 700-950 psi, para seleccionar la presión de operación más apropiada que favorece la formación del producto deseado y en virtud de aprovechar la mayor actividad del precursor catalítico a altas presión se fija un valor promedio de 825 psi de gas síntesis.

3.2.2.3. Mejores condiciones de reacción

Después de todo el estudio anterior, se llegó a que las mejores condiciones de reacción para esta olefina patrón, son las siguientes: 70 °C de temperatura, 825 psi de presión de gas de síntesis, a una velocidad de agitación de 750 r.p.m. y con una relación de sustrato/catalizador de 200/1, para llevar a cabo la reacción de hidroformilación del 1-hexeno utilizando heptano como solvente orgánico.

4. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el complejo binuclear hidrosoluble de rodio: bis[(μ -pirazolato)-carbonil-tris(m-sulfonilfosfina) rodio] (I), con una pureza de aproximadamente 85 %, utilizando las técnicas de espectroscópicas de infrarrojo por transformada de Fourier, resonancia magnética nuclear de ^{31}P y ^1H , UV-visible, las cuales permitieron evidenciar la formación del complejo binuclear hidrosoluble de rodio. Se evidenció que el complejo binuclear es activo para las reacciones de hidroformilación del 1-hexeno, en régimen por carga y continuo. La conversión de equilibrio para el 1-hexeno fue de 97 % (18 h), en régimen por carga. El régimen continuo favoreció la formación del n-heptanal (50 % a 24 h) para las reacciones de hidroformilación del 1-hexeno, en comparación con el régimen por carga (48 % a 24 h). Para el 1-hexeno, en régimen por carga, presentó 6 % de 2-hexeno al cabo de 24 h, mientras que éste no se identificó a este tiempo para el sistema en continuo bajo las mismas condiciones de reacción. Las mejores condiciones de reacción del sistema en régimen continuo fueron 70 °C, 825 psi de gas de síntesis y una relación molar de sustrato/catalizador de 200/1, empleando al 1-hexeno en heptano como sustrato. Se evidenció que al aumentar la temperatura se incrementó las cantidades de 2-hexeno y decrece la relación n / i, pero al disminuir la temperatura se hace menor la actividad del complejo, en las reacciones de hidroformilación del 1-hexeno en heptano bajo régimen continuo. Se demostró que al aumentar la presión disminuye la cantidad de 2-hexeno, la relación n/iso y aumenta la actividad del complejo, en las reacciones de hidroformilación del 1-hexeno en heptano bajo régimen continuo.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio Organometálico-Centro Química-I.V.I.C. por su colaboración de algunas materias primas y análisis con técnicas especiales. Gracias al CDCH-UC, por el financiamiento otorgado para la ejecución de este trabajo. Gracias al FONACYT-Agenda Petróleo-CONIPET 93-3777 Proyecto F-97003766, por el financiamiento otorgado para la ejecución de este proyecto.

REFERENCIAS

[1] Páez, D., Catálisis Homogénea en Agua. (1997). Estado del Arte, Vision Tecnológica, Vol. 4, N° 2, p.58-67.

- [2] Sri Consulting. (2000). Proceso de los Alcoholes Oxo. Pequiven, p.1289-1295.
- [3] Piet Wn M, Carmen Claver. (2000). Rhodium Catalyzed Hydroformylation, Kluwer Academic Publishers, Volume 22, London, p.45-76.
- [4] ORO, L. A.; SOLA, E. (2000). Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea. Cooperación Iberoamericana CYTED. Capítulos 6, p.65 –92.
- [5] Baricelli P. J. López J., Lujano E., López Linares F. (2002). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 3575, p.1-7 2000.
- [6] Bruss, A., (2002). Hidroformilación de olefinas livianas mediante un precursor binuclear de rodio en sistema bifásico, Trabajo Especial de Grado, Universidad de Carabobo, Valencia, p.41-149.
- [7] Bartik T., Bartik B., Hanson E., Glass T., Bebout W. (1991). American Chemical Society.; p.2667-2669.
- [8] Bonati, F., Wilkinson. G.J. (1964). Chem Soc A. 3156, p.34-38.
- [9] Cornils, B., Wiebus, E. Y. (1996). Water-soluble catalysts improve hydroformylation of olefins, Hydrocarbon Process, p.678-690.
- [10] Cornils Boy, Herrmann W. (1998). Aqueous Phase Organometallic Catalysis, Wiley VCH, Germany, p.423-456.
- [11] Dessent T. A., Palmer R. A., Horner. S. M. (1974). ACS Symposium Series; 5. Robert . Gould, Series. Editor. p.131.
- [12] Haggins, J. (1994). Aqueous media offer promises and problems in organometallic catalysis. Chem. & Eng. News, Letters, 72:28-36.
- [13] Lujano, E., P. Baricelli., A. Bruss. (2004). "Hidroformilación de olefinas cortas empleando precursores catalíticos a base de rodio en medio bifásico. VI Congreso Venezolano de Química. Universidad de Margarita. p.1264-1267. CI-8.
- [14] Kalck Philippe, Escaffre Pascale, Serein-Spirau Françoise, Thorez Alain. (1988). New Journal of

Chemistry, vol 12, N° 6-7, p.68-72.

- [15] Loeffler, C.E.; Stautzenberg, L. Y Unruh, J.D. (1977). Butiraldehydes and Butyl alcohols, en J. J. McKetta y W. A. Cunningham, Eds., Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol 5, DeKker, New York, p.358.
- [16] Pino, P; Piacenti, F., Bianchi, M. (2000). Reactions of Carbon Monoxide and hydrogen with cobalt Carbonyls in Homogeneous catalysis II. Advances in Chemistry, p.123-145.
- [17] Smith, J.M. (1977). Ingeniería de la cinética química, segunda edición, editorial continental, p.567-580.
- [18] Rodríguez, P., (2001). Actividad catalítica de un complejo binuclear de rodio en reacciones de hidroformilación de olefinas cortas en medio bifásico, Trabajo Especial de Grado, Universidad de Carabobo, Valencia, p.50-53.
- [19] Santos, R., P. J. Baricelli, E. Lujano, A. J. Pardey, (2004). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 207, p.83-89 1999.
- [20] Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J. (1999). Coordinación Chemistry Reviews, p.190-192.
- [21] Varshavskii Y. S., Cherkaova T. G., Russ. (1997). J. Inorg. Chem. 12, p.899 (Engl. Transl.).