



## Optimización de parámetros en la hidroformilación de nafta catalítica con complejos de rodio y molibdeno en medio bifásico orgánico/agua

Marisela Reyes<sup>\*</sup>, Lenis Prado, Bernardo Fontal, Trino Suárez,  
Fernando Bellandi, Yuraima Fonseca y Pedro Cancines

Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química,  
Laboratorio de Organometálicos, Mérida 5101, Venezuela.

(\* [reyes@ula.ve](mailto:reyes@ula.ve))

Recibido: 03/04/2009

Revisado: 04/06/2009

Aceptado: 20/06/2009

### Resumen:

Los complejos: Clorocarbonil bis-(difencil[meta-sulfonato sódico fenil]fosfina) de Rodio(I)  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]_2]$ , Clorocarbonil bis-(fenil[meta-sulfonato sódico di-fenil]fosfina) de Rodio(I)  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]_2]$  y Tetracarbonil cis-bis-[para-piridin sulfonato sódico] de Molibdeno (0)  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{p}-(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})_2]$ , y los respectivos ligandos (TPPMS Trifenilfosfina Monosulfonada =  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]$  (TPPDS= Trifenilfosfina meta-disulfonada =  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]$  y  $\text{pySO}_3\text{Na}$  = para-Piridin sulfonato de sodio =  $[\text{p}-(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na}]$ , presentaron actividad catalítica en reacciones de hidroformilación utilizando sustratos modelos presentes en las naftas reales; tales como 1-hexeno, ciclohexeno, 2-metil-2-penteno y 2,3-metil-2-butenos, así como también en algunas pruebas puntuales con nafta real. Las reacciones para la nafta real fueron llevadas a cabo en reactores variando para cada una de ellas la presión, temperatura, cantidad de catalizador y tiempo de reacción obteniéndose excelentes resultados en la optimización de cada parámetro así como en la producción de productos oxigenados, minimizando el porcentaje de olefinas en gasolina.

**Palabras claves:** , nafta; sistemas bifásicos; complejos organometálicos

### Abstract

**Catalytic naphtha hydroformylation with Rh and Mo complexes in biphasic medium. Parameter optimization.** The Chlorocarbonyl bis-(diphenyl[meta-sulphonate of sodium phenyl]phosphine)Rhodium(I)  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]_2]$ , Chlorocarbonyl bis-(phenyl[meta-sulphonate of sodium diphenyl]phosphine)Rhodium(I)  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]_2]$  and Tetracarbonyl bis-[para-pyridine sulphonate of sodium] Molybdenum (0)  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{p}-(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})_2]$  (TPPMS Triphenylphosphine Monosulphonate =  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]$  (TPPDS= Triphenylphosphine meta-disulphonate =  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}]$  and  $\text{pySO}_3\text{Na}$ = para-Pyridine sulphonate of sodium =  $[\text{p}-(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na}]$  complexes were used as catalytic precursors in the catalytic hydroformylation of real naphtha in biphasic organic/water medium. With complexes (1) and (2) there is a good conversion of olefins to medium sized linear and substituted aldehydes and alcohols, and with complex (3) not catalytic activity in hydroformylation reactions of light naphtha was observed.

**Keywords:** catalytic naphtha; biphasic systems; Rh and Mo organometallic complexes

### Introducción

Desde el comienzo de la revolución industrial, la contaminación ha ido en aumento; la disminución en la emisión de contaminantes durante los procesos industriales, ha requerido la intervención de diversas disciplinas, en la cual la química juega un papel importante, ya que a través del diseño de reacciones más

limpias y de menor costo energético se puede controlar la cantidad de desechos haciendo el proceso mas amigable al medio ambiente<sup>1</sup> De acuerdo con la demanda actual de gasolinas limpias y ecológicas, se impone una fuerte presión sobre los refinadores de petróleo que deben satisfacer esta demanda. Dentro de los procesos catalíticos que ayudan a la industria petrolera y otras industrias químicas a cumplir con esta demanda para la obtención de

aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos está la hidroformilación (síntesis OXO), a partir de olefinas como materia prima<sup>2</sup>. La importancia de esta reacción reside en que permite funcionalizar las olefinas, provenientes del petróleo, introduciendo un grupo formilo en la estructura del sustrato e hidrogenando la posición adyacente. La catálisis bifásica constituye una ruta prometedora, ya que podemos tener los productos de reacción y el catalizador en fases inmiscibles entre sí, y de esta manera se puede recuperar y reutilizar con facilidad el catalizador. Gracias a este avance en la catálisis, se disminuye la contaminación ambiental, ya que en la catálisis bifásica se busca utilizar solventes que sean amigables al ambiente y que a su vez, sean reusables. Para disminuir el porcentaje de olefinas en un corte de nafta que generalmente posee un 33% (como en la nafta de la refinería de El Palito), se propuso en este trabajo, estudiar la nafta en reacciones de hidroformilación catalizadas con complejos organometálicos, tales como  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-(C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na})]_2]$ ,  $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)[(m\text{-(C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na})_2]_2]$  y  $\text{Mo}(\text{CO})_4(p\text{-(NC}_5\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2]$ .

## Parte experimental

### Reactivos y materiales

Todos los reactivos y solventes utilizados en las síntesis y reacciones catalíticas se adquirieron de casas comerciales; Alfa División: hexacarbonilo de molibdeno  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ; Merck Co: sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) y cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ). BDH Laboratory Reagents: piridina, Riedel-de-Haen: metanol (MeOH) y etanol (EtOH) al 99%. Aldrich: trifetilfosfina 99% de, Merck: hidróxido de sodio (NaOH) 95%, Allied Chemical Corporation: ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y fumante al 36% en  $\text{SO}_3$  y carbón activo, los gases utilizados como el argón, monóxido de carbono e hidrógeno fueron suministrados por AGA de Venezuela C.A. Los espectros infrarrojos se realizaron en un rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $450\text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer serie 1600 y se utilizaron pastillas de KBr al 3%. La identificación de los compuestos resultantes de las reacciones de hidroformilación se realizó por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem GC 900 con un detector de ionización de llama (FID), con integrador-calculador de la misma marca y una rampa de calentamiento de  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  con una temperatura inicial de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y una temperatura final de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , las corridas se realizan en un tiempo optimizado de 60 min. La columna utilizada fue una Quadrex de metil silicona de 50 m de longitud y  $0,52\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor Parr Instruments tipo Batch de  $450\text{ cm}^3$  de capacidad, modelo 4532, con una capacidad de hasta 2500 psi de presión, un vaso interior de vidrio agitación magnética y llave de toma

de muestras, calentándose este sistema en baño de aceite estabilizado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

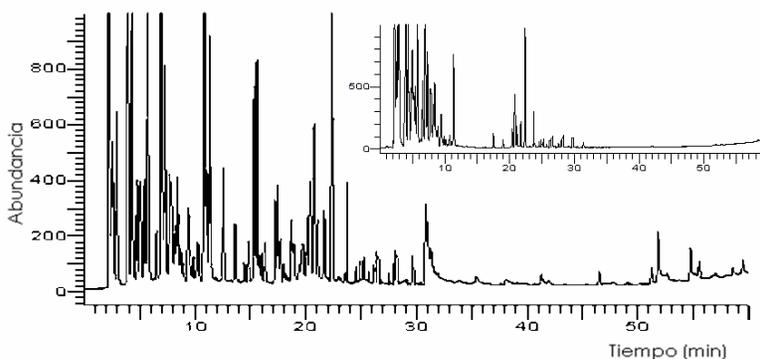
### Reacciones

Las reacciones de preparación de los complejos organometálicos se realizaron bajo atmosfera inerte. Los solventes empleados fueron destilados según procedimientos adecuados y desoxigenados por burbujeo de nitrógeno antes de su uso. El ligando 4-piridinsulfonato de sodio (4-PySO<sub>3</sub>Na) se sintetizó siguiendo el método de Evans y colaboradores<sup>3</sup> con algunas modificaciones hechas en el Laboratorio de Organometálicos de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. La síntesis de meta-sulfonatosodicofenildifenilfosfina (TPPMS) y el ligando meta-sulfonatosodicodifenilfosfina (TPPDS) se llevaron a cabo según el método descrito por Kovacs y colaboradores<sup>4</sup> respectivamente. El complejo de molibdeno se sintetizó utilizando el ligando 4-PySO<sub>3</sub>Na de acuerdo al método reportado por T. Suarez y colaboradores<sup>5</sup>. Los complejos de rodio se sintetizaron utilizando el dímero  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ , este se sintetizó según el método descrito por Mc. Cleverty y Wilkinson<sup>6</sup>. Las reacciones de hidroformilación se realizaron en medio bifásico orgánico/agua, utilizando como medio orgánico la nafta sin diluir y el catalizador disuelto en el agua. Los parámetros a optimizar fueron: temperatura, presión, cantidad de catalizador y tiempo de reacción<sup>7</sup>.

### Discusión de resultados

Se prepararon patrones de los posibles compuestos presentes en las naftas los cuales pueden ser compuestos saturados, insaturados y oxigenados desde  $\text{C}_4$  hasta  $\text{C}_{14}$  para determinar sus tiempos de retención en la nafta sin hidroformilar y así poder comparar con la nafta después del proceso de hidroformilación. Las primeras reacciones de hidroformilación se llevaron a cabo con condiciones ya estandarizadas en el laboratorio de Organometálicos en estudios previos<sup>7,8</sup>; temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , presión de gas de síntesis  $\text{CO}/\text{H}_2$  1000 psi, cantidad de catalizador 40 mg y tiempo de reacción de 24 h. A partir de estos se variaron para cada catalizador los parámetros indicados.

*Catalizador  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-(C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na})]_2]$* : se realizaron pruebas desde 10 hasta 70 mg de complejo con 24 h de reacción, 600 psi de gas de síntesis  $\text{CO}/\text{H}_2$  y  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados se presentan en la figura 1. Se observa la aparición de señales entre 10 y 20 minutos en los cuales aparecen los productos oxigenados de acuerdo a los patrones inyectados previamente en el cromatógrafo, en la parte superior de la figura se observa el cromatograma de la nafta sin hidroformilar y el de mayor tamaño corresponde a la nafta hidroformilada bajo las condiciones antes señaladas.

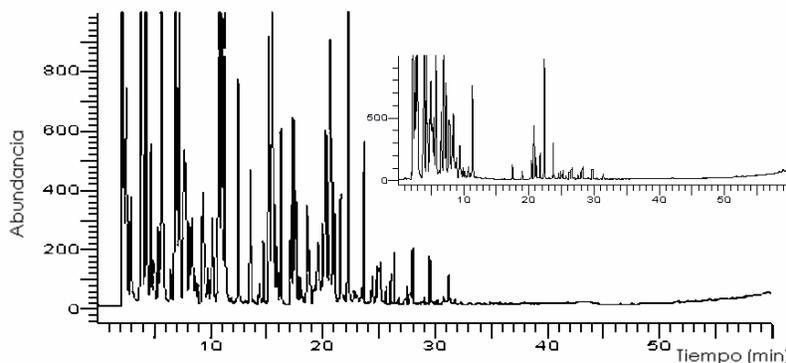


**Figura 1:** Cromatograma de nafta hidroformilada con  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na})_2]_2]$  con 10mg de catalizador, 24h de reacción y 1000 psi de gas de síntesis  $\text{CO}/\text{H}_2$ .

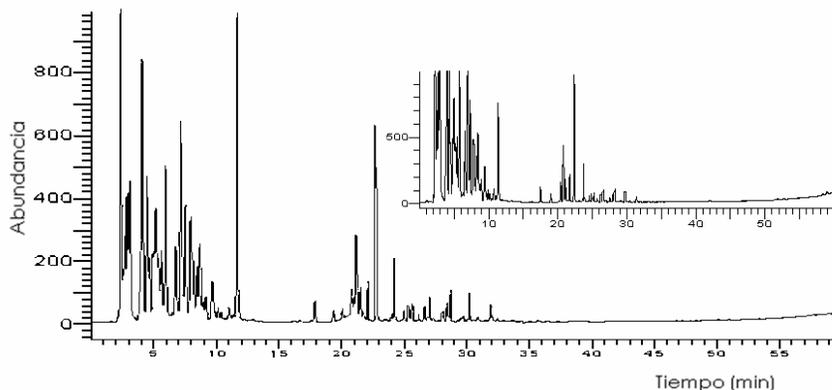
Ya que con pequeñas cantidades del catalizador se obtuvieron los resultados esperados de formación de productos oxigenados en el medio de reacción, se tomó 10 mg como cantidad óptima de catalizador bajo las condiciones de estudio. Se varió la presión desde 600psi a 1000psi, obteniéndose 1000 psi como la presión óptima.

*Catalizador*  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(m\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na})_2]_2]$ : en los tiempos de retención en el rango de 10-20 min

aparecen señales atribuidas a productos de reacciones de hidroformilación; así como también la variación notable de las señales que se encuentran a tiempos de retención menores a 10 min. En estos tiempos menores, las señales aumentan notablemente su intensidad, para este caso, la reacción de hidrogenación esta en competencia con la isomerización.



**Figura 2:** Cromatograma de nafta hidroformilada con  $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(m\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na})_2]_2]$  con 40 mg de catalizador, 24h de reacción, 1000 psi de gas de síntesis y 100 °C



**Figura 3:** Cromatograma de nafta hidroformilada con  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(p\text{-}(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})_2]$  con 100mg de catalizador y 48h de reacción y 100psi de presión de gas de síntesis.

La cantidad de catalizador óptima fue 40 mg de catalizador. Esto se atribuye a que el ligando tiene dos grupos hidrofílicos, haciéndolo más soluble en agua, por lo que su interacción con la fase orgánica se ve disminuida. La presión se varió desde 600 a 1000 psi obteniéndose como la presión óptima 1000 psi. Se observó así mismo el aumento en intensidad y la aparición de nuevas señales entre 0 y 10 minutos de tiempos de retención, correspondientes a productos de hidrogenación.

*Catalizador* [ $Mo(CO)_4(p-(NC_5H_4)SO_3Na)_2$ ]: En la figura 3 se observan los resultados obtenidos en la reacción de hidroformilación para el complejo de molibdeno. La actividad catalítica de este precursor no es tan eficiente en reacciones de hidroformilación de nafta catalítica como los reportados en sustratos modelos<sup>9</sup>. Los cromatogramas de la nafta antes y después de la reacción de hidroformilación no mostraron diferencia significativa.

### Conclusiones

Los precursores catalíticos de rodio empleados en este estudio mostraron actividad catalítica en las reacciones de hidroformilación de nafta liviana en las condiciones optimizadas de reacción. El precursor de molibdeno no mostró actividad catalítica en la nafta estudiada.

### Bibliografía

1. Anastas PT, Kirchoff MM. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, **35**, 686-694 (2002)
2. Wijngaarden, RJ, Kronberg A, Westerterp KR. Industrial Catalysis. Wiley-VCH. Fed. Republic of Germany. (1998).
3. Evans RF, Brown HC, Van der Plas HC. 4-pyridinesulfonic Acid. **Organic Syntheses**, **5**, 977-981 (1973).
4. Joó F, Kovaacs J, Kathó A, Benyei AC, Decuir T, Darensbourg DJ. Ligands for water-solubilizing organometallic compounds. **Inorganic Syntheses**, **32** (1998).
5. Suárez T, Fontal B, Zambrano G, Reyes M, Bellandi F, Contreras RR, Diaz JC, Cancines P, Fonseca Y, Romero I. Synthesis and Characterization of trans- $Mo(CO)_4(p-C_5NH_4SO_3Na)_2$  **Reaction Kinetics & Catalysis Letters**, **94** (1), 21-26 (2008).
6. Evans D, Osborn JA, Wilkinson G. Continuing Advances in Ligand Design and Synthesis. **Inorganic Syntheses**, **11** (1968).
7. Suárez T, Fontal B, León G, Reyes M, Bellandi F, Contreras RR, Cancines P. Aqueous biphasic olefin hydroformylation catalyzed by water-soluble rhodium complexes. **Transition Metal Chemistry**, **31**, 974-976 (2006).
8. Reyes M, Mercades D, Fontal B, Suárez T, Bellandi F, Contreras RR, Romero I, Fonseca Y, Cancines P.

Hydroformylation of naphthas with a rhodium complex in biphasic medium. **Reactions Kinetics & Catalysis Letter**, **90** (2), 347-354 (2007).

9. Suárez T, Fontal B, Zambrano G, Reyes M, Bellandi F, Contreras RR, Diaz JC, Cancines P, Fonseca Y, Romero I. Hydroformylation reactions of trans- $Mo(CO)_4(p-C_5NH_4SO_3Na)_2$  complex in biphasic medium. **Reactions Kinetics & Catalysis Letter**, **94** (1), 27-34 (2008).