

HIDROFORMILACION DEL OCTENO POR CATALISIS EN FASE ACUOSA SOPORTADA. CINETICA, PARAMETROS DE INGENIERIA Y PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL SISTEMA

Ing. Ulises J. Jáuregui Haza, Investigador Auxiliar.

Departamento de Desarrollo Tecnológico, Centro de Química Farmacéutica, Calle 200 y 21,
Apartado Postal 16042, Atabey, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

8 de enero de 2002.

TRABAJO PRESENTADO EN OPCION AL GRADO CIENTIFICO DE DOCTOR EN CIENCIAS TECNICAS.

Los procesos catalíticos se utilizan ampliamente en las industrias química y biotecnológica, especialmente, en la petroquímica, química fina y farmacéutica. En Cuba, con una industria química modesta, los procesos catalíticos desempeñan un papel importante en la mayoría de sus producciones, específicamente en la industria del petróleo y la química de base. La catálisis está igualmente presente en el control de las emanaciones, en las producciones biotecnológicas y farmacéuticas y en la industria alimentaria. El 80 % de los productos químicos pasan, al menos, por una etapa catalítica durante su síntesis. Los procesos catalíticos son cada vez más importantes en la química ambiental y en la producción de alimentos, donde tanto la catálisis convencional como la enzimática representan un papel protagónico. Lo anterior evidencia que los avances de la ciencia y la tecnología han puesto en manos de la sociedad contemporánea miles de productos obtenidos por vía catalítica, que van desde derivados del petróleo hasta los más disímiles principios activos farmacéuticos. Los volúmenes de producción y la complejidad de algunos de estos productos imponen nuevos retos en la búsqueda de procedimientos más económicos desde el punto de vista energético y más seguros para la protección del hombre y el medio ambiente.

En los primeros procesos catalíticos industriales, muchos de ellos utilizados hoy día, se utilizaban metales o sus óxidos como activadores de las reacciones. Con el decursar del tiempo, y en búsqueda de condiciones de reacción más nobles, se logró trabajar con complejos catalíticos que permitieron pasar de procesos en medio heterogéneo a homogéneo. La catálisis en medio homogéneo permite trabajar a presiones y temperaturas poco elevadas con buenos rendimientos, pero presenta como mayor inconveniente la difícil separación del catalizador de los productos de reacción. En el caso en que tanto las sustancias reaccionantes como los productos sean ligeros, como en el proceso de hidroformilación del propeno, la destilación puede utilizarse como medio de separación. Sin embargo, al trabajar con compuestos más pesados ya no es posible la separación por destilación sin que el catalizador, que contiene metales de transición caros y peligrosos para el medio ambiente, se degrade térmicamente. Es por ello que desde hace varios años se trabaja en la búsqueda de métodos para "heterogenizar" los catalizadores homogéneos sin que para ello haya que acudir a los sistemas catalíticos clásicos.

Estos métodos se orientan en tres direcciones principales. La primera consiste en fijar el complejo sobre un soporte. Este es el caso de las sílices sintéticas o de los polímeros funcionalizados. Gracias a esta técnica, la separación entre el catalizador y los productos es satisfactoria, aunque pueden ocurrir pérdidas de catalizador cuando los enlaces entre el soporte y el complejo son lábiles. La segunda dirección es la de los sistemas bifásicos, siendo el ejemplo más común el de los complejos catalíticos hidrosolubles, que quedan en la fase acuosa, mientras que las sustancias reaccionantes y los productos de la reacción quedan en una segunda fase orgánica. En este caso, la separación ocurre por simple decantación y el agua, disolvente interesante tanto desde el punto de vista económico como ecológico, se puede recircular en el propio proceso. Durante la reacción ocurren problemas de transferencia de fase y de pérdidas del catalizador a la fase orgánica. Se han estudiado varios métodos para aumentar la transferencia de masa entre la fase acuosa y orgánica, entre los cuales se pueden citar la utilización de un codisolvente o de un ligando apropiado; el uso de tensoactivos; la catálisis por transferencia de fase inversa y los sistemas bifásicos fluorados. El tercer grupo incluye a los catalizadores en fase líquida soportada, los que permiten resolver los problemas de transferencia de masa y una separación adecuada entre el catalizador y los productos de reacción.

El desarrollo acelerado de la química de los ligandos hidrosolubles y de sus complejos metálicos ha favorecido la aparición a escala industrial de procesos catalíticos bifásicos y el avance en los estudios en fase líquida soportada. El inicio de la producción de butanal, en 1984, por Ruhrchemie/Rhône-Poulenc marcó el comienzo de la era de los catalizadores hidrosolubles en la industria.

El reciente desarrollo de la catálisis en fase acuosa soportada (CFAS) por Arhancet y col. en 1989, abrió el camino para hidroformilar alquenos muy hidrofóbicos como el octeno o el dicitopentadieno, entre otras muchas aplicaciones. Entre las ventajas de la CFAS se tiene que se alcanza un elevado grado de conversión y selectividad en condiciones relativamente suaves de reacción (temperaturas de hasta 120 °C y presiones de hasta 20 bar); no hay pérdidas significativas de catalizador y se logra una buena separación y recuperación de este. Sin embargo, aún no existe ninguna tecnología a escala industrial bajo el principio de CFAS. Esto se debe a la inestabilidad de la conversión en los procesos por CFAS en función del contenido de agua del soporte y a la limitación en la reutilización de las matrices soporte-complejo catalítico, lo que se ha atribuido a la pérdida de agua de ciclo en ciclo y a la degradabilidad de los ligandos hidrosolubles. En estas dos últimas direcciones se centran hoy las investigaciones de ingeniería básica en CFAS. En este contexto, el objetivo general del presente trabajo fue evaluar algunas posibles soluciones a los problemas que limitan la introducción de la CFAS en la industria, como son, la estabilización de la conversión ante las variaciones de hidratación del soporte y la reutilización del catalizador en fase acuosa soportada. Para ello, el autor partió de la hipótesis de que la saturación de los poros del soporte con una disolución acuosa del complejo catalítico y del ligando hidrosoluble podría conducir la CFAS por

un nuevo mecanismo que establezca la conversión química en función de la hidratación del soporte y garantice la reutilización del CFAS en varios ciclos.

Las mayores perspectivas para la aplicación de los CFAS en la industria están en la hidroformilación de alquenos pesados para la obtención de aldehídos, así como la hidroformilación y la hidrogenación de otros sustratos para producir principios activos e intermedios de interés para la química fina y farmacéutica.

La hidroformilación es la reacción catalítica de adición de monóxido de carbono e hidrógeno a un compuesto orgánico con doble enlace entre dos carbonos. Como producto se obtiene un aldehído y sus isómeros de posición. La hidroformilación es una de las vías de obtención de numerosos intermediarios y productos de interés para la química farmacéutica. Aún cuando a escala industrial la reacción de hidroformilación homogénea se realiza con alquenos de cadenas de hasta 16 carbonos, la catálisis bifásica acuosa se emplea sólo en la hidroformilación del propeno y buteno. Es evidente que la disminución de la solubilidad de los alquenos en el agua predispone el uso del proceso bifásico para las cadenas con más de cuatro carbonos. Los aldehídos de más de ocho carbonos en su cadena son convertidos en alcoholes, para ser utilizados en la producción de cloruro de polivinilo, como plastificantes y detergentes. Las plantas industriales de hidroformilación utilizan en calidad de catalizadores complejos de rodio y cobalto, donde los primeros han ido sustituyendo a los últimos por ser los complejos de rodio más activos y selectivos en condiciones de operación menos drásticas. Teniendo en cuenta lo anterior, se decidió utilizar como sistema modelo en el trabajo la hidroformilación del octeno con complejos de rodio.

En él se abordan los estudios realizados en la hidroformilación del octeno por CFAS, en específico, la influencia de los parámetros de ingeniería y las propiedades físico-químicas de este sistema polifásico (gas-líquido-líquido-sólido) en la eficiencia (conversión y selectividad) de la reacción.

El trabajo está estructurado en cuatro capítulos, además de Introducción, Conclusiones, Recomendaciones, Bibliografía (general y propia del autor), Agradecimientos. Consta de 174 páginas, 46 figuras y 21 tablas. Se refieren 255 trabajos, de los que más del 55 % corresponde a la última década y más del 75 % a los últimos veinte años. El autor ha publicado seis artículos relacionados con la tesis. En anexos se aportan varios cromatogramas, tablas y el análisis estadístico de los datos.

La Introducción aborda los antecedentes, las hipótesis y los objetivos del trabajo. El primer capítulo corresponde a la revisión bibliográfica y presenta un panorama general acerca de la evolución de la catálisis heterogénea y homogénea, así como un análisis exhaustivo de los resultados obtenidos por otros investigadores en la CFAS. En el segundo capítulo se caracterizan los complejos de rodio y los soportes utilizados en el trabajo. En calidad de ligando hidrosoluble se empleó *tris*(sodio-*m*-sulfonatofenil)fosfina (TSSFF). De los dos complejos catalíticos estudiados, $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^i\text{Bu})(\text{CO})(\text{TSSFF})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{TSSFF}_2$, el primero resultó más eficaz por lo que fue seleccionado para continuar las investigaciones. El tercero presenta y discute los resultados relacionados con la influencia de las propiedades físico-químicas del soporte en la reacción de hidroformilación por CFAS. Se evaluaron cuatro sílices diferentes y un fosfato sintético. El cuarto capítulo está dedicado al estudio experimental y la modelación de la cinética de la hidroformilación del octeno cuando se emplea CFAS.

Entre los nuevos aportes al conocimiento científico del trabajo se encuentra la descripción de un nuevo mecanismo de acción de la CFAS cuando los poros del soporte se saturan en agua y la reacción ocurre en el exterior del soporte en la interfase acuosa-orgánica. Este hallazgo constituye además, una novedad tecnológica, al garantizar que el sistema sea estable ante la variación del contenido de agua del soporte, lo que hasta la fecha era la limitación más importante para la introducción de la CFAS en la práctica industrial. Se demostró de la factibilidad del uso de un fosfato apatítico sintético como soporte en la CFAS, con el que se logró una gran conversión durante la hidroformilación del octeno en solo tres horas de reacción. Al igual que para el resto de los soportes de sílice utilizados, se alcanzó una selectividad en el aldehído lineal entre el 79 y el 85 %, al utilizar el complejo $[\text{Rh}(\text{mm-S}^i\text{Bu})(\text{CO})(\text{TSSFF})_2]$.

Además, se reportan, por primera vez, las isotermas de adsorción de la TSSFF y los complejos $[\text{Rh}(\text{mm-S}^i\text{Bu})(\text{CO})(\text{TSSFF})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{TSSFF}_2$ en las sílices DS22, DS50, S60 y S200, con una elevada capacidad de adsorción en todos los casos. El equilibrio de adsorción se describió por distintos modelos. La isoterma de Fowler y el modelo de Fowler-Guggenheim/Jovanovic-Freundlich fueron los que mejor describieron el proceso de adsorción.

Al estudiar la influencia de las propiedades físico-químicas del soporte en la reacción catalítica, se evidenció que el tamaño de poros y las superficies interna y externa representan un papel importante en la CFAS. Existe un tamaño crítico de poro y de espesor de la capa de agua que condicionan la eficiencia de la CFAS, tanto por el mecanismo clásico (reacción en el interior de los poros) como por el mecanismo propuesto en este trabajo.

Al estudiar la cinética de la hidroformilación del octeno por CFAS, se apreció la existencia de puntos comunes con la catálisis homogénea en sistemas homogéneos y bifásicos, en particular, en el comportamiento ante la variación de la concentración de hidrógeno y de monóxido de carbono, con la inhibición por este último en el caso de elevadas presiones parciales de CO. Se evidenció, por primera vez, la existencia de inhibición por el octeno. Se evaluó un nuevo modelo semiempírico, del tipo Langmuir-Hinshelwood, que describe de forma adecuada el comportamiento de la velocidad inicial de reacción en función de los parámetros que inciden en el proceso. El modelo parte de la consideración de que cada partícula de soporte es un microrreactor y que la reacción tiene lugar en la interfase acuosa-orgánica y en la fase acuosa.

Finalmente, se logró hidroformilar el linalol, por el nuevo mecanismo descrito de la CFAS con una selectividad del 100 % en aldehídos y de más del 95 % para el aldehído lineal. Esto no había sido posible antes al utilizar la catálisis bifásica. El nuevo aldehído obtenido a partir del linalol es un producto de interés para la industria por sus propiedades como desinfectante y odorizante.