

CIENCIA 22 (Número Especial), 104 - 111, 2014  
Maracaibo, Venezuela

## Hidroformilación bifásica acuosa de 1-hexeno catalizada por sistemas de cobalto conteniendo trifenilfosfina monosulfonada

Pablo J. Baricelli<sup>1\*</sup>, Carla Pacheco<sup>1</sup>, Alexandra Vázquez<sup>1</sup>, Luis G. Melean<sup>1</sup> María Modroño-Alonso<sup>1</sup>, Merlín Rosales<sup>2</sup>, Ángel González<sup>2</sup> e Inés Pacheco<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia (Venezuela). <sup>2</sup>Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Universidad del Zulia (L.U.Z.). Apdo. 526, Maracaibo (Venezuela).

Recibido: 14-02-14 Aceptado: 24-05-14

### Resumen

Se evaluaron las actividades de sistemas de cobalto con trifenilfosfina monosulfonada (TFFMS) en reacciones de hidroformilación bifásica de 1-hexeno. Se varió la temperatura y presión de gas de síntesis en rangos de 80 - 100°C y de 600 - 1000 psi (41 - 68 atm); las concentraciones de 1-hexeno se modificaron en el rango de 0,4 - 0,1 M y la del catalizador de  $1 \times 10^{-3}$  -  $8 \times 10^{-3}$  M. Además, se estudió la influencia de la proporción de CO/H<sub>2</sub> y se determinó la cinética preliminar del sistema bajo las mejores condiciones de reacción. Los sistemas mostraron ser activos para la reacción de hidroformilación de 1-hexeno bajo condiciones de reacción moderadas (100°C; 1000 psi (68 atm) de gas de síntesis (CO/H<sub>2</sub> = 1/1); 0,005 mmol de Co; 0,5 mmol de 1-hexeno; 8 mmol de TFFMS; y 1020 rpm), obteniendo conversiones de 95%, con una quimioselectividad hacia los aldehídos del 83% y menos del 10% de 2-hexeno en 8 h de reacción. Finalmente, se determinó el orden de la reacción respecto de la olefina usando el método integral y se encontró que el sistema Co/TFFMS "in situ" y el complejo CoCl<sub>2</sub>(TFFMS)<sub>2</sub> poseen el mismo orden y la misma constante de velocidad aparente, por lo cual se infiere que en ambos sistemas se forma la misma especie catalíticamente activa.

**Palabras claves:** Catálisis; cobalto; TFFMS, hidroformilación bifásica, olefinas.

## Aqueous-biphasic hydroformylation of 1-hexene catalyzed by cobalt systems containing monosulfonated triphenylphosphine

### Abstract

The activities of cobalt systems containing monosulfonated triphenylphosphine (TPPMS) were evaluated for the aqueous-biphasic hydroformylation of 1-hexene. The temperature and pressure of syngas were varied in the range 80 - 100°C and 600 - 1000 psi (41 - 68 atm); the concentrations of 1-hexene were modified from 0.4 to 0.1 M, and the catalyst ones from  $1 \times 10^{-3}$  -  $8 \times 10^{-3}$  M. Additionally, the influence of the CO/H<sub>2</sub> ratio and a preliminary kinetics of the system under the best conditions were studied. The system Co/TPPMS was active for the hydroformylation reaction under mild reaction conditions (100°C;

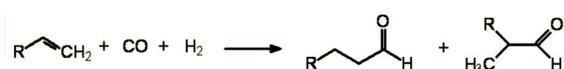
\* Autor para la correspondencia: pbaricel@uc.edu.ve; pjbaricelli@gmail.com

1000 psi (68 atm) of syngas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ); 0,005 mmol Co; 0,5 mmol 1-hexene; 8 mmol de TPPMS; and 1020 rpm), obtaining conversions of 95 % and chemoselectivities of 83% toward the aldehydes and lesser than 10% of 2-hexene in 8 h. Finally, the reaction order with respect to the olefin concentration was determined by the integral method, finding that the *in situ* system Co/TPPMS and the complex  $\text{CoCl}_2(\text{TPPMS})_2$  have the same kinetic order (first order) and rate constant, therefore it is assumed that both systems generate the same catalytically active species in the hydroformylation reaction.

**Keywords:** Catalysis, cobalt, TPPMS, biphasic hydroformylation, olefins.

## Introducción

La hidroformilación de olefinas, también denominada proceso OXO, representa el mayor proceso de catálisis homogénea a nivel industrial, en la cual el sustrato insaturado reacciona con el gas de síntesis ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) para producir los aldehídos correspondientes (Esquema 1) mediante el empleo de complejos organometálicos (1, 2). La principal aplicación industrial de este proceso lo representa la hidroformilación del propeno a n-butanal, producto que una vez convertido en 2 etil-hexenal es hidrogenado a etil-hexanol y este a su vez esterificado a dioctilester ftálico (DOP), el cual es utilizado en grandes cantidades para la producción de plastificantes como el PVC (1-4). Sin embargo, más recientemente otras aplicaciones de esta reacción han emergido en la literatura, tales como la obtención de productos de alto valor agregado y de combustibles ecológicos (5).



Esquema 1. Proceso de hidroformilación de olefinas.

La primera generación de catalizadores fueron complejos no modificados de cobalto y el primer proceso industrial usado fue desarrollado e implementado por BASF y EXXON durante la década de los 50. Para la segunda generación de catalizadores industriales de cobalto en la década de los 60 se usaron fosfinas como ligandos estabilizadores (tributilfosfina), de tal manera que la es-

pecie activa fue el complejo  $\text{HCo}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)$  ( $n = 2, 3$ ). Sin embargo, entre mediados de los 70 y los 80 el rodio reemplazó al cobalto, tal que los complejos  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  por la Union Carbide Corporation y  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  por la Ruhrchemie/Rhône-Poulenc son los que se utilizan en la actualidad (1-4). Sistemas de rodio con ligandos fosfinas bi- (6, 7) y tridentadas (8) también han sido utilizados como precatalizadores de hidroformilación. Desafortunadamente, los procesos con rodio se utilizan únicamente para la hidroformilación de alquenos de cadena corta.

A pesar de lo que se puede pensar, los procesos industriales de hidroformilación con sistemas de cobalto no están extintos; es así como los sistemas de cobalto de segunda generación son los ideales para la producción económica de aldehídos y alcoholes de cadena larga. Actualmente, la capacidad anual del proceso OXO es de ocho millones de toneladas de productos (aldehídos y alcoholes), de las cuales un millón de toneladas siguen siendo producidas mediante complejos de cobalto en sus procesos (1-4).

Uno de los problemas principales asociados con la catálisis homogénea es la recuperación y reciclaje del catalizador; una manera elegante de solventar este problema de la separación de los productos del catalizador en la catálisis homogénea es la utilización de la catálisis bifásica acuosa (9) empleando fosfinas sulfonadas tales como la trifenilfosfina mono- (TFFMS) y trisulfonada (TFFTS), las cuales se muestran en el Esquema 2. Sin embargo, la hidroformilación

bifásica acuosa de olefinas con sistemas de cobalto ha sido poco estudiada.

Beller y Krauter (10) realizaron estudios con un sistema de cobalto con la TFFTS para hidroformilación de pentenos logrando, a elevadas temperaturas, relaciones de aldehídos n/iso de 70/30. Además, lograron el reciclaje y reuso del catalizador cuatro veces sin pérdida de actividad. Parmar y col. (11) sintetizaron el complejo  $\text{CoCl}_2(\text{TFFTS})_2$  y evaluaron la hidroformilación de 1-hexeno, obteniendo que con la modificación del complejo se logra hidroformilar la olefina bajo condiciones intermedias de  $100^\circ\text{C}$  y 1300 psi (90 atm) de gas de síntesis.

Posteriormente, Dabbawala y col. (12) trabajaron con el mismo complejo,  $\text{CoCl}_2(\text{TFFTS})_2$ , pero con 1-octeno y 1-deceno como sustratos, en presencia de surfactantes y co-solventes; en estos casos se lograron hidroformilar las olefinas a  $100^\circ\text{C}$  y 1160 psi (80 atm). Al usar cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante se mejora la actividad catalítica manteniendo la selectividad hacia la formación de los aldehídos. Además, con el uso de un exceso de TFFTS, se disminuyó y en algunos casos se eliminó (cuando se usó TFFTS/Co en proporción 8/1) la migración del cobalto a la fase orgánica, facilitando de esta manera la separación de la fase catalítica.

Con una relación de precios de 2175:1 ( /mol) Rh/Co (13) y una relación de actividad en hidroformilación de 1000:1 Rh/Co (1-4), se hace atractiva la evaluación de la actividad catalítica de sistemas de cobalto con trifenilfosfina monosulfonada (Co/TFFMS). En el presente trabajo se

estudió la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por sistemas de cobalto conteniendo TFFMS en medio bifásico acuoso, incluyendo un estudio cinético preliminar de la reacción.

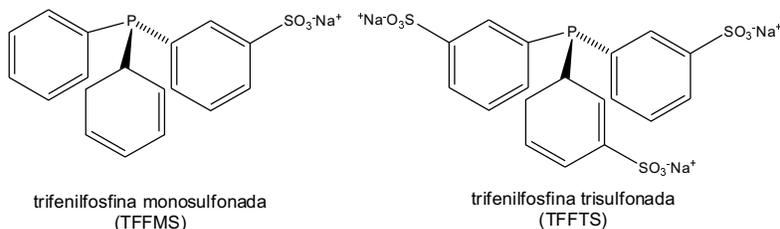
## Materiales y métodos

### Instrumentos y materiales

Todas las manipulaciones de reactivos para síntesis se realizaron bajo atmósfera inerte ( $\text{N}_2$  o Ar), usando técnicas de Schlenck. Todos los gases son UAP adquiridos de la compañía AGA-Gas Venezuela. Para realizar el análisis de la mezcla catalítica se empleó un cromatógrafo de gases Marca Agilent modelo 5890 Plus. Detector de masas por impacto de electrones con columna HP1 de 30m, 320 mm y detector ultra 2.5% fenil metil silicona y librería de componentes NIST 98.

### Reacciones catalíticas bifásicas

Todas las reacciones catalíticas se realizaron bajo presión constante en reactores por carga, de acero inoxidable (Parr Instruments, 100 mL) el cual está provisto de un sistema de agitación mecánica, un tanque acondicionado para alta presión, una unidad de control de temperatura y un sistema para toma de muestras. En un experimento típico, se desoxigenaron 5 mL de agua, se adicionan 0,018 g (0,05 mmol) de TFFMS y 0,0012 g (0,005 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se alimentan al reactor. La solución contenida en el reactor fue purgada tres veces con una mezcla  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1, 5 atm), después de lo cual se presurizó hasta la presión de operación del reactor, entre



Esquema 2. Estructuras de las trifenilfosfinas sulfonadas.

600 - 1000 psi (41 - 68 atm). El reactor se calentó a la temperatura deseada (80 - 100°C) y se ajustó la agitación a 1020 rpm. La olefina se suministra mediante una bureta de alta presión, lo cual se considera como el inicio de la reacción. Al final de la reacción, el reactor fue enfriado en baño de hielo y ventilado lentamente antes de abrirlo para analizar la fase orgánica final del proceso, mediante GC-MS.

### Síntesis del complejo $\text{CoCl}_2(\text{TFFMS})_2$

El complejo  $\text{CoCl}_2(\text{TFFMS})_2$  fue sintetizado usando la metodología reportada por Cotton (14) para el análogo organosoluble. Se desoxigenaron 5 mL de etanol y 0,5 mL de agua. Se disolvieron 80 mg (0,22 mmol) de TFFMS en el agua y 25 mg (0,105 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el etanol. Las soluciones se introducen en un balón de tres bocas provisto de sistema de agitación, calentamiento y condensador. Se agitó la mezcla en reflujo por dos horas, al final de las cuales se enfría la solución, se evapora el etanol en vacío y se obtiene un sólido azul.

### Cinética preliminar del sistema

Respecto al modelo de velocidad se trabaja con la ecuación [1] genérica para cualquier sustrato, se puede escribir:

$$v = k[\text{cat}]^\alpha [A]^\beta [H_2]^\delta [CO]^\phi \quad [1]$$

donde:  $v$ : velocidad de reacción (M/s),  $k$ : constante cinética de velocidad, ( $\text{cat}$ ): concentración molar de catalizador, ( $A$ ): concentración molar de 1-hexeno, ( $H_2$ ): concentración molar de hidrógeno, ( $CO$ ): concentración molar de monóxido de carbono y  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  y  $\phi$ : órdenes parciales de reacción.

Debido a que la concentración del catalizador y las concentraciones de los componentes del gas de síntesis disueltos se mantienen constantes por la alta presión en el sistema, la ecuación anterior se simplifica de la siguiente manera:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k' [A]^\beta \quad [2]$$

donde  $k'$  agrupa la constante de velocidad y las concentraciones del catalizador y de los componentes del gas de síntesis. Suponiendo orden uno para el sustrato ( $\beta = 1$ ), la ecuación de velocidad integrada será:

$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k' t \quad [3]$$

donde  $[A]_0$  es la concentración molar inicial de 1-hexeno

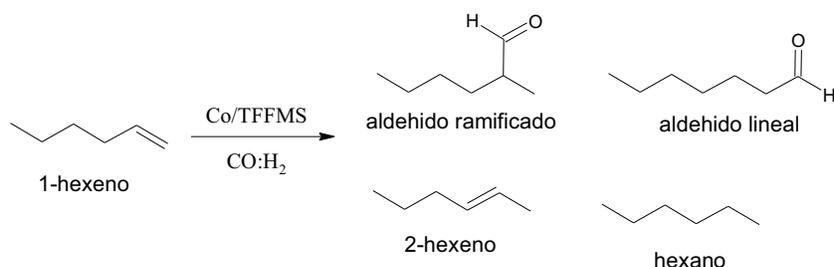
Si la suposición es correcta la representación gráfica de dicho modelo poseerá una tendencia lineal.

## Resultados y discusión

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica del sistema formado *in situ* por reacción de cloruro de cobalto hidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) con ocho equivalentes de TFFMS ( $\text{Co}/\text{TFFMS}$ ). El estudio se inició evaluando el efecto de la presión y la temperatura sobre la conversión total del 1-hexeno. Para ello se estudió la reacción a 80, 90 y 100°C, y para cada temperatura se analizaron los porcentajes de conversión y la distribución de productos a 600, 800 y 1000 psi de gas de síntesis en una proporción 1:1, manteniéndose constantes las otras condiciones de reacción (S/C: 400/1; 1020 rpm.; 8 h de reacción; 0,005 mmol de catalizador; 5 mL de agua; 5 mL de heptano; 8 mmol de TPPMS en exceso).

Las reacciones de hidroformilación de 1-hexeno con el sistema de cobalto y TFFMS generan diversos productos como puede observarse en el esquema 3: productos de hidrogenación (hexano), isomerización (2-hexeno) y los respectivos aldehídos (lineal y ramificado); siendo el hexano el producto minoritario en todos los casos.

Los resultados de la conversión y distribuciones de productos se muestran en la figura 1.



Esquema 3. Reacción de hidroformilación del 1-hexeno con el sistema Co/TFFMS.

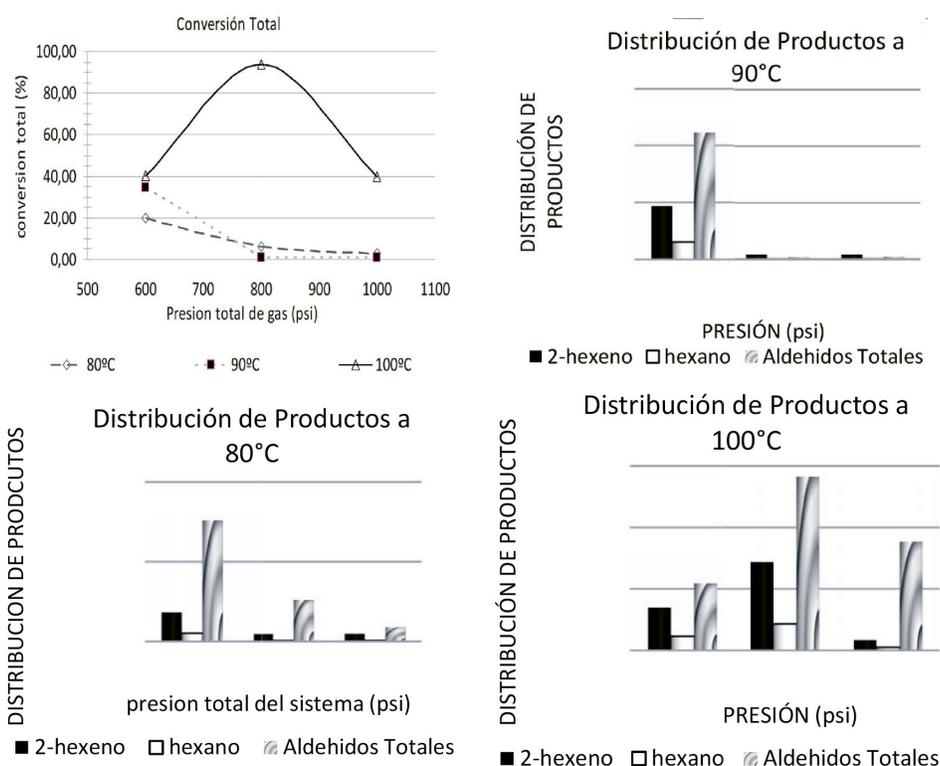


Figura 1. Influencia de la presión y la temperatura en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno con el sistema Co/TFFMS.

En la figura 1 se observa que para temperaturas inferiores a 100°C las conversiones a 8 h de reacción son muy bajas por lo que se selecciona dicha temperatura como el valor óptimo para la reacción. Para seleccionar la presión de gas de síntesis a ser utilizada, se calculó la relación aldehídos/isómeros para todas las condiciones evaluadas (figura 2), observándose que la mejor proporción de aldehídos sobre el 2-hexeno se

obtiene a 100°C y 1000 psi de gas de síntesis. Bajo estas condiciones se inhibe la isomerización del 1-hexeno por lo que se emplean dichas condiciones para las siguientes experiencias.

Seguidamente se estudió la influencia de la concentración de la olefina, la concentración del catalizador y la relación CO/H<sub>2</sub> sobre la actividad catalítica y selectividad de la reacción; los resultados se resumen en la

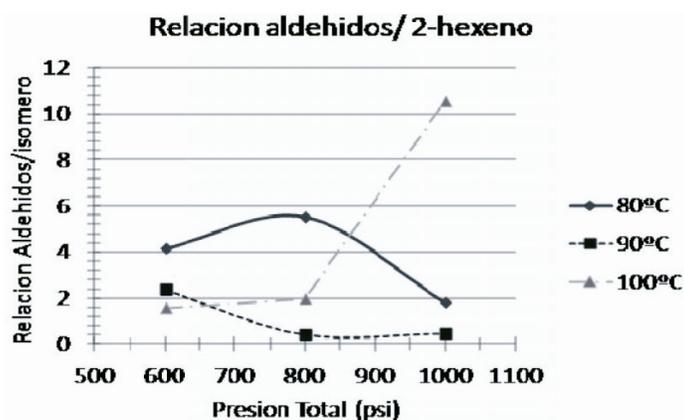


Figura 2. Relación de moles de aldehídos producidos respecto a los de 2-hexeno en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno con el sistema Co/TFMMS.

Tabla 1

Efecto de la concentración del sustrato, la del catalizador y la de la proporción CO/H<sub>2</sub> sobre la actividad y selectividad en la hidroformilación bifásica acuosa de 1-hexeno catalizada por el sistema Co/TFMMS

Co (M)	Mmol 1-hexeno	PH <sub>2</sub> psi	PCO psi	Conversión %	% aldehídos	% 2-hexeno	% Hexano	Relación Aldehídos/ 2-hexeno
0,001	0,25	500	500	95,1	81,5	11,4	2,2	7,2
0,001	0,5	500	500	95,0	83,3	9,3	2,4	9,0
0,001	1	500	500	98,1	75,2	18,9	4,0	3,9
0,001	2	500	500	39,8	35,4	3,4	1,0	10,4
0,02 <sup>a</sup>	2	500	500	3,1	0,3	2,7	0,1	0,1
0,04 <sup>a</sup>	2	500	500	3,2	0,5	2,6	0,1	0,2
0,08 <sup>a</sup>	2	500	500	3,1	0,3	2,7	0,1	0,1
0,001	0,5	333	667	3,0	0,7	2,2	0,1	0,3
0,001	0,5	667 <sup>b</sup>	333	3,0	0,6	2,2	0,2	0,3

Condiciones: 5 mL H<sub>2</sub>O, 1020 rpm, 5 mL heptano, T = 100°C, <sup>a</sup>se observa un precipitado rosado en forma de agujas. <sup>b</sup>El pH final de la fase acuosa fue 5.

tabla 1. En esta tabla se observa que para concentraciones superiores a 0,002 M el catalizador precipita por lo que la actividad decae a valores cercanos a cero; a concentraciones inferiores o iguales a 0,001 M la conversión sube a valores cercanos al 100%, obteniéndose alta selectividad hacia los aldehídos. A diferencia de todas las reacciones

anteriores donde el pH se mantiene en 7, al trabajar con un exceso de hidrógeno (relación H<sub>2</sub>/CO de 2:1), el pH de la fase acuosa disminuye a 5, posiblemente por la formación de polihidruros de cobalto en equilibrio durante la reacción. Con el fin de sustentar esta suposición se agregó a una porción de la fase acuosa un par de gotas de solución de

nitrate de plata, formándose una turbidez blanca en la solución confirmando la presencia de iones cloruro desplazados del centro metálico en el medio de reacción.

Cuando se usó un exceso de CO (relación  $H_2/CO$  de 1:2), la actividad tiende a cero, esto puede ser debido a la formación de especies policarbonílicas no activas para este proceso (2).

Finalmente, se determinó la cinética preliminar de la reacción bajo las mejores condiciones encontradas:  $100^\circ C$ ; 1000 psi (68 atm) gas de síntesis; 1:1  $CO/H_2$ ; 0,005 mmol de catalizador; 8 mmol de TFFMS; 0,5 mmol de 1-hexeno; 5 mL de agua y 5 mL de heptano. Se realizó la reacción tomando muestras cada hora y analizando la fase orgánica por GC-MS. Se realizó un estudio comparativo de los perfiles de reacción utilizando el complejo formado *in situ* y el complejo sintetizado mediante la metodología reportada por Cotton (14) para el complejo análogo organosoluble. Los perfiles se muestran en la figura 3:

Del análisis de la figura 3, se puede inferir que al usar el complejo sintetizado vía Cotton hay un tiempo de inducción aproximado de 3,5 h, mientras que el sistema  $Co/TFFMS$  requiere 4,5 h. El mayor período de inducción observado para el sistema *in situ* se puede deber a la formación inicial de un complejo cobalto trifenilfosfina monosulfonada, posiblemente  $CoCl_2(TFFMS)_2$ , el cual reaccionaría con gas de síntesis para formar especies de tipo  $CoH(CO)_x(TFFMS)_y$  ( $x=2, y=2$ ;  $x=3, y=1$ ) como ha sido reportado por Bartik y col. (15). Una vez alcanzado el tiempo de inducción los perfiles de conversión se comportan de manera similar, lo cual nos hace inferir que se trata de la misma especie catalíticamente activa en ambos casos.

Al graficar el  $-\ln\{(A)/(A)_0\}$  versus el tiempo, figura 4, para la hidroformilación bifásica acuosa de 1-hexeno catalizada por el sistema *in situ*  $Co/TFFMS$  y por el complejo  $CoCl_2(TFFMS)_2$ , tanto el orden supuesto (primer orden respecto al 1-hexeno) como la

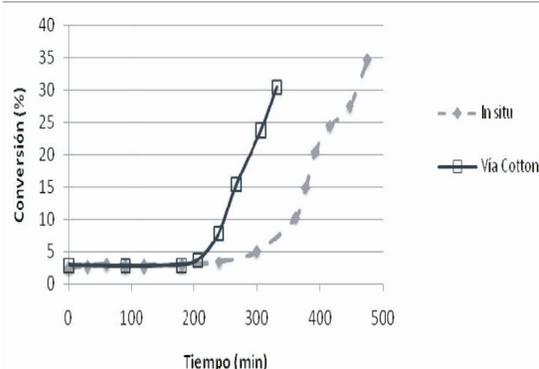


Figura 3. Perfiles de conversión de 1 hexeno usando el sistema *in situ*  $Co/TFFMS$  y el complejo  $CoCl_2(TFFMS)_2$ .

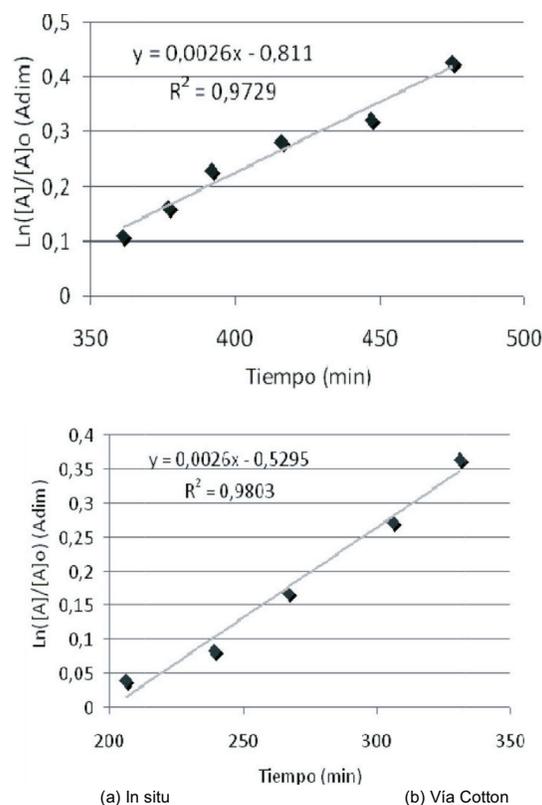


Figura 4. Gráfica de  $-\ln\{(A)/(A)_0\}$  versus el tiempo para la hidroformilación bifásica acuosa de 1-hexeno catalizada por (a)  $Co/TFFMS$  y (b)  $CoCl_2(TFFMS)_2$ .

constante de velocidad aparente ( $k' = 0,0026 \text{ min}^{-1}$ ) son iguales para ambos casos, lo cual corrobora el hecho de suponer que el mecanismo de la reacción involucra la misma especie catalíticamente activa.

### Conclusiones

El sistema Co/TFFMS resultó ser activo para la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con conversiones mayores a 95%; de los cuales el 83% son aldehídos y menos del 10% son isómeros en 8 h de reacción. Las condiciones óptimas de reacción fueron: 100°C; 1000 psi; 0,005 mmol de Co; 0,5 mmol de 1-hexeno; 8 mmol de TFFMS; 1/1 CO/H<sub>2</sub> y 1020 rpm. Finalmente, de la cinética preliminar se concluye que el sistema *in situ* Co/TFFMS y el complejo CoCl<sub>2</sub>(TFFMS)<sub>2</sub> poseen el mismo orden de reacción y la misma constante de velocidad aparente en la hidroformilación de 1-hexeno por lo cual se infiere que ambos procesos involucran la misma especie activa en el sistema de reacción.

### Agradecimientos

Agradecemos a FONACIT (Caracas) por el soporte financiero mediante el proyecto F-97003766, al CODECIH-UC proyecto 94017. A la Universidad de Carabobo por permitir la publicación de este trabajo.

### Referencias bibliográficas

- CORNILS R.B., HERMANN W.A. **Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds** Wiley VCH. Weinheim. 507-520. 1996.
- ORO L., SOLA E. (Eds) **Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea**, INO Publicaciones. Zaragoza (España). 65-66.
- BHADURI S., MUKESH D. **Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications**. John Wiley and Sons Publications. Nueva York (USA). 70-73. 2000.
- BEHR A., NEUBERT P. **Applied Homogeneous Catalysis**. Wiley – VCH, Berlin (Alemania). 278-281. 2012.
- ROSALES M., BARICELLI P.J., GONZALEZ A. **Ciencia** 20: 73-85. 2012.
- VAN LEEUWEN P.W.N.M., CLAVER C. **Rhodium catalyzed hydroformylation**. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 62-105. 2000.
- ROSALES M., GONZALEZ A., GUERRERO Y., PACHECO I., SANCHEZ-DELGADO R.A. **J Mol Catal A: Chem** 270: 241-249. 2007.
- ROSALES M., CHACON G., GONZALEZ A., PACHECO I., BARICELLI P. MELEAN L.G. **J Mol Catal A: Chem** 270: 250-256. 2007.
- JOO F. **Aqueous Organometallic Catalysis in Catalysis by Metal Complexes** (Eds. James B., van Leeuwen P.W.N.M.). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 1-9. 2001.
- BELLER M., KRAUTER M. **J Mol Catal**. 143: 31-39. 1999.
- PARMAR AD.U, HARI C. BAJAJ A,1, RAKSH V. JASRAA, B.M. MOROSB, A. LIKHOLOBOV B. **J Mol Catal A: Chemical**. 211: 83-87. 2003.
- DABBAWALA A.A., PARMAR D.U., BAJAJ H.C., JASRA R.V. **J Mol Catal A: Chemical**. 282: 99-106. 2007.
- www.matthey.com. Página consultada el 29-01-2014.
- COTTON F.A., FAUT O.D., GOODGAME D.M.L., HOLM R.H. **J Amer Chem Soc** 83:1780-1785. 1961.
- BARTIK T., BARTIK B. HANSON B.E., WHITMIRE K.H., GUO I. **Inorg Chem** 32: 5833-5837. 1993.