

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Propiedades catalíticas de complejos organometálicos de rodio : hidroformilación de 1-hepteno

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Manrique Carrasco

DIRECTOR:

Miguel Royo Macia

Madrid, 2015

Antonio Manrique Carrasco

TP
1980

079



* 5 3 0 9 8 5 3 3 0 2 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

Y - 52 - 044288 - 2

PROPIEDADES CATALITICAS
DE COMPLEJOS ORGANOMETALICOS
DE RODIO
Hidroformilación de 1 - hepteno

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas .
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Antonio Manrique Carrasco
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-17177-1980

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**PROPIEDADES CATALITICAS
DE COMPLEJOS ORGANOMETALICOS
DE RODIO**

Hidroformilación de 1-hepteno

T E S I S

para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

por

ANTONIO MANRIQUE CARRASCO

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C. S. I. C.

Madrid, Diciembre de 1979

A mis padres

A Ma. Reyes

Esta Tesis ha sido realizada en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Dr. Miguel Royo Maciá a quien quiero agradecer sus orientaciones y ayuda.

Agradezco, también, a la Dirección del mencionado Instituto, las facilidades que me han sido dadas en él.

Igualmente, quiero agradecer al Prof. Luis A. Oro, su valioso asesoramiento y colaboración, así como al Dr. José V. Heras, por la síntesis de los complejos catiónicos.

I N D I C E

| | Pág. |
|--|------|
| I.- INTRODUCCION. | 1 |
| II.- TECNICAS EXPERIMENTALES. | 8 |
| II.a. <u>Sistema de reacción</u> | 8 |
| II.a.1. Alimentación de gases | 8 |
| II.a.2. Reactor con agitador. | 9 |
| II.a.3. Toma de muestras. | 10 |
| II.a.4. Sistema de medida y control de temperaturas y presiones | 10 |
| II.b. <u>Metodología experimental</u> | 11 |
| II.c. <u>Técnicas analíticas</u> | 12 |
| III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES | 16 |
| III.a. <u>Ensayos exploratorios</u> | 16 |
| III.a.1. Preparación del catalizador. | 16 |
| III.a.2. Condiciones de operación | 17 |
| III.a.3. Selección del disolvente | 17 |
| III.a.4. Efecto de las variables de operación a bajas presiones. | 18 |
| III.a.5. Estudio del catalizador modificado con distintas fosfinas | 22 |
| III.a.6. Ensayos con distintos precursores y ensayos de isomerización | 24 |
| III.a.7. Efecto de la presión total | 28 |
| III.b. <u>Ensayos cinéticos</u> | 29 |
| III.b.1. Efecto de la temperatura de reacción | 29 |

| | Pág. |
|---|------|
| III.b.2. Efecto de la concentración de rodio. | 30 |
| III.b.3. Efecto del exceso de trifenilfosfina | 31 |
| III.b.4. Efecto de la relación H ₂ : CO | 31 |
| IV.- DISCUSION DE RESULTADOS. | 115 |
| IV.a. <u>Ensayos previos</u> | 117 |
| IV.a.1. Disolventes | 117 |
| IV.a.2. Catalizador modificado con diferentes fosfinas. | 120 |
| IV.a.3. Precursores | 124 |
| IV.a.4. Variables de operación. | 133 |
| IV.b. <u>Determinación de los órdenes de reacción.</u> | 140 |
| IV.b.1. Orden de reacción con respecto a la concen- tración de 1-hepteno. | 140 |
| IV.b.2. Influencia del exceso de fosfina. | 143 |
| IV.b.3. Orden de reacción con respecto a la concen- tración de rodio. | 145 |
| IV.b.4. Orden de reacción con respecto a las presio- nes parciales de hidrógeno y monóxido de carbono | 147 |
| IV.c. <u>Cinética global aparente.</u> | 154 |
| IV.c.1. Velocidad de reacción del 1-hepteno | 154 |
| IV.c.2. Velocidad de formación de los aldehidos | 156 |
| IV.c.3. Energías de activación. | 159 |
| IV.d. <u>Transferencia de materia.</u> | 161 |
| V.- RESUMEN Y CONCLUSIONES. | 171 |
| VI.- BIBLIOGRAFIA | 179 |

NOMENCLATURA

| | | |
|------------------|--|---|
| a | área de interfase por unidad de volumen | cm^{-1} |
| A | factor de frecuencia | $\text{min}^{-1} \text{moles}^{0,25} / \text{l}^{0,25}$ |
| $[A_1]$ | concentración de n-octanal | moles/l. |
| $[A_2]$ | concentración de 2-metilheptanal | moles/l. |
| C | concentración de 1-hepteno | moles/l. |
| C_i | concentración de la especie i | moles/l. |
| C_{i0} | concentración inicial de la especie i | moles/l. |
| C_{ie} | concentración en el equilibrio de gas absorbido en el seno del líquido | moles/l. |
| C_i' | concentración de gas absorbido en el seno del líquido | moles/l. |
| C_i^* | concentración de gas absorbido en la interfase gas-líquido | moles/l. |
| $\mathcal{D}(i)$ | coeficiente de difusión de la especie i | cm^2/s |
| E_a | energía de activación | Kcal/mol |
| $H(i)$ | constante de la ley Henry para la especie i | atm.l/mol |
| k_i, k_i' | constantes cinéticas | según los casos |
| $k_L(i)$ | coeficiente de transferencia de materia en fase líquida de la especie i | cm/s |
| N_i | flujo másico a través de la interfase por unidad de área interfacial de la especie i | moles.cm/l.min |
| P_A | presión parcial de la especie A | Kgr/cm^2 |
| P_T | presión total | Kgr/cm^2 |
| $[Rh]$ | concentración de rodio | moles/l. |
| R | coeficiente de correlación | adimensional |
| S_{AN} | selectividad a n-octanal | tanto por ciento |

| | | |
|-------------|---------------------------------------|---------------|
| T | temperatura | °C (°K) |
| t | tiempo | min |
| v_i | velocidad de reacción de la especie i | moles/l.min |
| x_i | conversión de la especie i | tanto por uno |
| x_0 | conversión de 1-hepteno | tanto por uno |
| x_1 | conversión a n-octanal | tanto por uno |
| x_2 | conversión a 2-metilheptanal | tanto por uno |
| x_3 | conversión a 2-etilhexanal | tanto por uno |
| x_4 | conversión a 2-propilpentanal | tanto por uno |
| x_5 | conversión a 2-hepteno (trans) | tanto por uno |
| x_6 | conversión a 2-hepteno (cis) | tanto por uno |
| x_7 | conversión a isoacetal | tanto por uno |
| x_8 | conversión a n-acetal | tanto por uno |
| μ | viscosidad dinámica | centipoises |
| $\gamma(i)$ | solubilidad de la especie i | adimensional |

I.. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

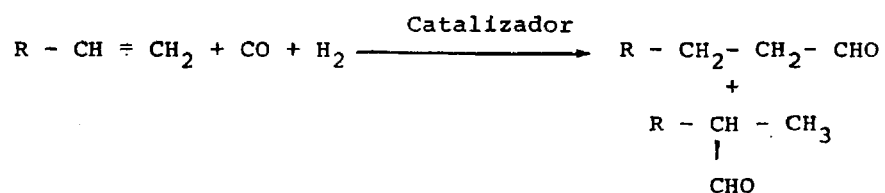
Durante largo tiempo los procesos heterogéneos han dominado la mayoría de las aplicaciones industriales de la Catálisis. Las claras ventajas de una mayor estabilidad del catalizador y su más fácil separación de los productos de reacción han contribuido a ello. Sin embargo, recientes avances en el campo de la Catálisis Homogénea, así como ciertos cambios en la problemática industrial, han hecho no sólo que aumenten en los últimos años los procesos en fase homogénea o pseudo-homogénea, sino que exista actualmente un gran interés puesto en el desarrollo futuro de la Catálisis Homogénea.

La propia naturaleza de los procesos homogéneos, más accesibles al investigador químico que los heterogéneos, junto al desarrollo de nuevas técnicas más o menos sofisticadas, han permitido que, en los últimos veinte años, se haya avanzado más en el conocimiento del mecanismo de estos procesos homogéneos, que lo que se ha avanzado en el de los heterogéneos en los últimos cincuenta años.

Este conocimiento de las reacciones catalíticas homogéneas ofrece interesantes perspectivas, no sólo en cuanto pueda proporcionar catalizadores más selectivos, sino también en cuanto pueda ayudar a comprender la naturaleza de las reacciones catalíticas heterogéneas, debido a similitudes existentes entre ambas. Por otro lado, los catalizadores homogéneos se empiezan a vislumbrar con excelentes perspectivas dentro de la problemática actual de conservación de energía y de materias primas.

Dentro de los procesos catalíticos en fase homogénea puede resaltarse por su interés, tanto en el campo industrial como bajo el

punto de vista de investigación básica, la reacción de hidroformilación de olefinas, objeto de esta Memoria, consistente en hacer reaccionar una olefina con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehidos, según el esquema:



reacción que presenta una gran importancia en la industria petroquímica, estimándose actualmente una producción de cinco millones de toneladas métricas al año, de aldehidos o derivados, (1) (2) (3) (4), siendo éstos base primordial en la producción de alcoholes, plastificante (5) (6), detergentes (7), lubricantes (5) (6) (8) (9) (10) (11) etc.

La reacción de hidroformilación, también llamada reacción oxo (12), fue descubierta por Otto Roelen en 1938 (13) (14) mientras investigaba la influencia de las olefinas en la reacción Fischer-Tropsch (2). El catalizador empleado en principio, en procesos industriales de hidroformilación, fue un carbonilo de cobalto en fase homogénea (15).

En posteriores estudios se emplearon como catalizadores, carbonilos de elementos próximos al cobalto en el Sistema Periódico, aunque por la gran inestabilidad que presentaban así como las drásticas condiciones de operación necesarias para llevar a cabo la reacción de hidroformilación, fueron desechados.

En siguientes investigaciones de optimación de la actividad catalítica así como de la selectividad a aldehido lineal, cuando se

empleaba carbonilo de cobalto como catalizador, se sustituyeron grupos Co por triálquil y triarilfosfinas mediante la adición de éstas al medio de reacción (16) (17).

En 1956 fueron patentados los carbonilos de rodio e iridio como catalizadores para las reacciones de hidroformilación (18) (19) (20), los cuales presentaban la ventaja de una mayor actividad que los correspondientes de cobalto (del orden de 10^3 - 10^4 veces mayor) (21) (22) (23).

La modificación del catalizador de rodio mediante la adición de fosfinas al medio de reacción fue desarrollada por G. Wilkinson et al. en 1965 (24) y por Shell Oil en 1966 (25).

Así mismo, han sido muchos los ensayos realizados con carbonilos de distintos metales del grupo VIII del Sistema Periódico, tales como iridio, rutenio y osmio (26), incluso los de platino y paladio (27) (28), presentando todos ellos una actividad inferior a la observada con el rodio.

En resumen, la hidroformilación con complejos de rodio estabilizados con ligandos de tipo fosfina permite alcanzar elevadas conversiones a aldehidos lineales sin que se produzca practicamente isomerización ni hidrogenación de la olefina, inconveniente típico de los sistemas de cobalto. Otra ventaja consiste en la posibilidad de obtención de aldehidos con estructuras especiales (compuestos estereoespecíficos) (29) (30) (7). Es por ello, por lo que en la industria química se ha investigado y desarrollado este tipo de catalizadores con gran interés, como lo demuestra la aparición de numerosas patentes (27) (31) (32) (33) (34) y la existencia de plantas en funcionamiento,

operando con este tipo de proceso, una vez que se han conseguido notables avances en la recuperación del rodio (35) (36).

Por otra parte y dentro de nuevos complejos organometálicos de rodio, sintetizados en los últimos años, es de destacar una interesante familia de compuestos catiónicos de rodio (I) conteniendo ligandos diolefinicos de formulación general $\left[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L} \right]_2^+/A$ que son capaces de actuar como catalizadores efectivos de hidrogenación de olefinas y cetonas (37) - (47).

Estos complejos diolefinicos catiónicos deben considerarse estrictamente como precursores del catalizador, ya que la diolefina que generalmente estabiliza el complejo haciéndolo estable al aire, se elimina al tratar con hidrógeno, generando la especie catalíticamente activa en los procesos de hidrogenación. En general estos complejos pueden prepararse mediante rutas relativamente simples y con rendimientos elevados.

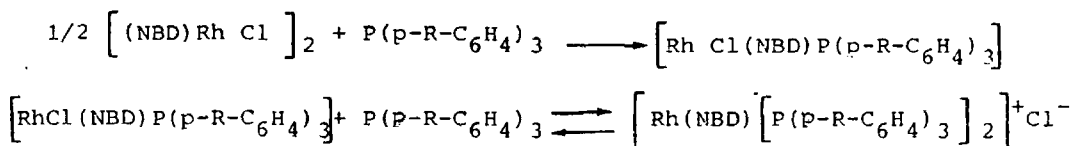
Junto a estas razones, y desde el punto de vista experimental, la presencia de especies catiónicas permitirá estudios en disolventes polares que prácticamente no han sido estudiados, no siendo previsible "a priori" la desactivación del catalizador por procesos de dimerización como el observado en el "catalizador de Wilkinson", $\left[\text{Rh Cl} \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_3 \right]^+$, (48), ya que nos encontramos ante especies con carga positiva. Finalmente y dado que la diolefina desaparece en la hidrogenación (ó carbonilación), se crean vacantes potencialmente utilizables por los sustratos insaturados.

Este conjunto de consideraciones fue el que nos indujo al estudio de los sistemas de rodio que se describen en esta Memoria, en

procesos de hidroformilación de olefinas. Mientras este trabajo estaba siendo realizado han aparecido dos breves comunicaciones utilizando la especie catiónica $\left[\text{Rh}(\text{COD}) \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2 \right]^+$ (49) (50). Sin embargo hemos utilizado derivados de rodio estabilizados con 2,5-norbornadieno (NBD) como diolefina, ya que los estudios de intercambio realizados por Volger et al. (51) han mostrado que, aunque el 2,5-norbornadieno posee una mayor estabilidad termodinámica en su enlace con el átomo de rodio frente al 1,5-ciclooctadieno, es mucho más lábil cinéticamente. De acuerdo con ello, las especies catiónicas del tipo $\left[\text{Rh}(\text{diolefina}) \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2 \right]^+$ conteniendo norbornadieno reaccionan con hidrógeno molecular alrededor de cien veces más rápidas que sus homólogas con ciclooctadieno (39).

Con objeto de estudiar la capacidad de hidroformilación de estas especies catiónicas, se ha realizado la preparación de una serie de complejos catiónicos de formulación, $\left[\text{Rh}(\text{NBD}) \left[\text{P}(\text{p-R-C}_6\text{H}_4) \right]_2 \right] \text{ClO}_4$, en la que el sustituyente, R, provoca un aumento de la basicidad de la fosfina, sin notables modificaciones estéricas, en el sentido: $\text{Cl} < \text{F} < \text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{O}$.

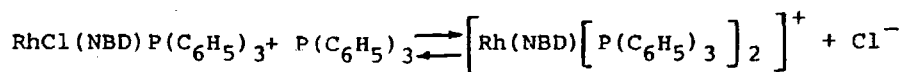
Estos complejos se prepararon por adición de la correspondiente triarilfosfina a una suspensión metanólica del complejo dímero $\left[(\text{NBD}) \text{Rh Cl} \right]_2$. Dicha adición produce una rápida solubilización con formación de un típico color naranja producido por la formación de especies catiónicas según la reacción y equilibrio siguientes:



de modo que la simple adición de NaClO_4 da lugar a la formación de los correspondientes complejos $\left[\text{Rh}(\text{NBD}) \left[\text{P}(\text{p-R-C}_6\text{H}_4)_3 \right]_2 \right] \text{ClO}_4$, que se precipitaron con éter dietílico, se filtraron y se lavaron con metanol-agua, metanol y éter dietílico (52).

En cuanto a la preparación del sistema precursor más ampliamente estudiado en este trabajo, se ha utilizado en todos los casos como material de partida bis(norbornadieno)-di- μ -cloro-dirodio (I), sintetizado según el método de Abel et al. (53) por reacción de $\text{Rh Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con 2,5-norbornadieno en medio etanólico. El compuesto dímero así obtenido, $\left[(\text{NBD}) \text{Rh Cl} \right]_2$, se cristalizó por disolución en diclorometano y precipitación con metanol.

Este precursor, en medios polares, se modificaba mediante la adición de fosfinas, de modo que, de acuerdo con los estudios de Haines (54), se produce un equilibrio del tipo:



Este sistema es capaz de hidrogenar olefinas (55) (56), cetonas (57) (58), así como bases de Schiff (56) (59).

En esta Memoria se describen los estudios realizados sobre la actividad catalítica en procesos de hidroformilación de 1-hepteno, de sistemas precursores de rodio que tienen en común especies del tipo $\left[(\text{NBD}) \text{Rh}(\text{PR}_3)_2 \right]^+$, donde por PR_3 representamos fosfinas terciarias monodentadas. Estas fosfinas utilizadas han sido variadas, así se han utilizado especialmente fosfinas del tipo $\text{P}(\text{p-R-C}_6\text{H}_4)_3$, ya que al estar el sustituyente en posición "para" y por tanto muy alejado del átomo de rodio, el efecto estérico es prácticamente despreciable, de

modo que el sustituyente R influye únicamente en la basicidad de la fosfina, que crece en el sentido $\text{Cl} < \text{F} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{O}$. Otra serie de fosfinas utilizadas, ordenadas según basicidad creciente, es $\text{PPh}_3 < \text{PPh}_2\text{Et} < \text{PPhEt}_2 < \text{PEt}_3 < \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, en la que junto al aumento de basicidad, se produce paralelamente un descenso en el "ángulo cónico", que es una medida de volumen ocupado, que toma los valores, 145, 140, 136, 132 y 170° respectivamente (60). También se han ensayado sistemas con difosfinas y diarsinas.

Finalmente, utilizando el precursor $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ modificado con trifenilfosfina, se ha llevado a cabo un estudio cinético de hidroformilación de 1-hepteno.

Para facilitar la exposición de este trabajo, se considerará dividida la presente Memoria en cuatro apartados principales. En el primero se describen las TÉCNICAS EXPERIMENTALES utilizadas en el desarrollo de este estudio; en el segundo apartado se exponen los RESULTADOS EXPERIMENTALES, que se comentan en el tercero, DISCUSION DE RESULTADOS. Finalmente, el cuarto apartado recoge el RESUMEN Y CONCLUSIONES derivados del trabajo realizado.

..... II: TECNICAS EXPERIMENTALES

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

La reacción de hidroformilación de olefinas se ha estudiado experimentalmente en un reactor provisto de agitación y diseñado para operar a altas presiones.

A continuación se describen brevemente los componentes fundamentales de que consta el sistema de reacción utilizado, el modo de operar en la realización de un experimento, y las técnicas analíticas utilizadas en este estudio.

II.a. Sistema de reacción

En la figura 1, se muestra el diagrama de flujo simplificado de la instalación experimental. Las líneas de conexión entre las diferentes partes del montaje están constituidas por tubería de acero inoxidable de 1/4" o de 1/8" de diámetro.

Para facilitar la descripción de esta instalación se consideraran los siguientes apartados:

- 1) Alimentación de gases
- 2) Reactor con agitador
- 3) Toma de muestras
- 4) Sistema de medida y control de temperaturas y presiones

II.a.1. Alimentación de gases

El sistema de alimentación de gases está constituido fundamentalmente por unos cilindros de alta presión y un mezclador de gases.

Los cilindros van provistos de manorreductores, capaces de regular presiones de salida de hasta 100 Kgr/cm^2 , conectados a un cilindro de acero inoxidable, de 300 cm^3 y capaz de soportar presiones de hasta 120 Kgr/cm^2 , en el cual se prepara la mezcla de gases adecuada, que posteriormente será alimentada al reactor.

Este mezclador va provisto de sendas válvulas de aguja, a la entrada (A) y a la salida (B) así como de un indicador de presión.

Con objeto de purgar este sistema con nitrógeno, se dispone en el montaje de una línea paralela y de una válvula C, que permiten efectuar esta operación sin necesidad de pasar por el reactor.

II.a.2. Reactor con agitador

Consiste en un autoclave de acero inoxidable, marca "Autoclave Engineers" modelo "Magnetdrive", con un volumen nominal de 300 ml , que puede operar a una presión máxima de 340 Kgr/cm^2 y a una temperatura de 345°C .

Este reactor lleva incorporado un sistema de agitación magnética, compuesto de un eje con turbina de seis paletas, de velocidad variable entre 100 y 2500 r.p.m. Así mismo va provisto de un horno eléctrico exterior para la calefacción del cilindro de reacción y conectado a un sistema de regulación de temperaturas.

Este reactor también dispone de un sistema de seguridad consistente en un disco de ruptura con escape conducido. En cada caso, según las condiciones de operación, se emplearon discos con diferentes presiones de ruptura.

El interior del reactor se lleva a presión atmosférica por apertura de la válvula D que comunica con el exterior mediante tubería de 1/2".

II.a.3. Toma de muestras

Con objeto de recoger muestras líquidas del interior del reactor, se dispone de una tubería de 1/8" de diámetro introducida en éste.

El manejo de la válvula de aguja, E, permite realizar la toma de muestras una vez drenada la tubería.

II.a.4. Sistema de medida y control de temperaturas y presiones

El reactor dispone de una entrada, a través de la cual se introduce un termopar de "chromel-alumel", a fin de medir la temperatura en el interior de éste. La señal de este termopar es recogida en un milivoltímetro digital. A su vez, la calefacción del reactor se controla actuando sobre el horno eléctrico a través de una resistencia variable.

La presión, tanto en el cilindro de mezcla, como en el reactor, es medida por manómetros, marca "Wika", con escalas de 1 a 40 Kgr/cm² y de 1 a 100 Kgr/cm², empleados según la presión de operación, y con una precisión del 0,5%. Con el fin de mantener constante la presión en el interior del reactor, se actúa sobre la válvula B que comunica a éste con el cilindro de mezcla.

II.b. Metodología experimental

En primer lugar se introduce en el reactor un volumen determinado de la mezcla de reacción, compuesta por la olefina a hidroformilar (5 ml), un disolvente adecuado (100 ml), el precursor y aditivos.

A continuación se cierra el reactor y se inicia la agitación, al tiempo que se introduce monóxido de carbono, efectuándose varias purgas con el fin de eliminar el aire. Una vez purgado el reactor se inicia la calefacción bajo una cierta presión de monóxido de carbono.

Alcanzada la temperatura de trabajo y ajustada la presión de monóxido de carbono, se introduce el hidrógeno hasta alcanzar el valor de la presión total de trabajo y se toma la muestra número cero, empezando en ese momento a contarse el tiempo de reacción.

Con objeto de mantener constante la presión en el reactor a lo largo de la reacción, se almacenan en el mezclador monóxido de carbono e hidrógeno, en relación 1:1, y a una presión superior a la del reactor. Por medio de la válvula B se adiciona la mezcla de gases al reactor, con el fin de compensar la bajada de presión debida a la reacción.

A determinados intervalos de tiempo se toman muestras de la mezcla de reacción, de 0,5 ml de volumen, mediante el sistema dispuesto para este uso. Las muestras, recogidas en recipientes a baja temperatura, se analizan inmediatamente para prevenir cambios en su composición.

Al término del tiempo necesario de reacción se interrumpe la calefacción y, una vez frío el reactor, se descargan los gases del mismo y del mezclador, para barrer con nitrógeno el sistema.

Las sustancias empleadas sistemáticamente en este estudio fueron: hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, todos ellos suministrados por la Sociedad Española de Oxígeno y de una pureza del 99,9%, 1-hepteno (I.C.N. Pharmaceuticals, Inc.) para patrón cromatográfico, propanona (Riedel) de una pureza del 99,5% y trifenilfosfina (Merck) para síntesis.

Tanto estos gases como los reactivos fueron utilizados sin posterior purificación, con excepción de la trifenilfosfina que fue recristalizada en metanol.

II.c Técnicas analíticas

La técnica analítica que se utilizó de forma sistemática, para llevar a cabo los análisis cualitativos y cuantitativos, fue la cromatografía gas-líquido.

También se emplearon como técnicas auxiliares, en algunos casos, la espectroscopía de infrarrojo, la espectrometría de masas y la resonancia de spin electrónico.

El análisis de olefinas fue llevado a cabo en una columna de β - 1' oxipropionitrilo al 23% sobre Cromosorb P. de 80-100 mallas, siendo la longitud de la columna 4 metros y su diámetro 1/8". Con esta columna se consigue la separación de 1-hexeno, 1-hepteno, n-heptano 2- hepteno (trans) y 2-hepteno (cis).

Para este tipo de análisis se empleó un cromatógrafo, marca "Perkin-Elmer" modelo "Sigma-2", con detectores de conductividad térmica, un integrador "Perkin-Elmer" modelo "Minigrator" y un registro marca "Fisher" modelo "Recordall-5000". El bloque de inyección, al igual que los detectores, se mantuvieron a 200°C, y los filamentos se alimentaron con una corriente de 150 mA.

El volumen de las muestras inyectadas fue de 0,5µl. Se utilizó helio como gas portador, con un flujo de 60 ml/min, medido en condiciones normales.

El programa de temperaturas fue el siguiente:

Temperatura inicial = 40°C, isoterma durante 10 minutos.

Velocidad de programa = 24°/min.

Temperatura final = 90°C.

El análisis global del reactante líquido, disolvente y productos de reacción se llevó a cabo con una columna de las siguientes características: Carbowax 20 M al 16% sobre Cromosorb W AW-DMCS de 80-100 mallas, siendo la longitud de la columna de 3,7 metros y su diámetro de 1/8". Con esta columna se consiguió la separación de n-heptano, 1-hepteno, acetona y otros disolventes, n-octanal, 2 metilheptanal y 2 etil-pentanal. Se empleó un cromatógrafo, marca "Perkin-Elmer" modelo 990, con detectores de conductividad térmica, un integrador "Perkin-Elmer" modelo "Minigrator" y un registro "Hitachi-Perkin" modelo 159.

Las condiciones del bloque de inyección y de los detectores son idénticas a las anteriormente descritas.

El programa de temperatura fue el siguiente:

Temperatura inicial = 100°C, isoterma durante 2 minutos.

Velocidad de programa = 24°/min.

Temperatura final = 200°C

Para los análisis cuantitativos se efectuaron los calibrados correspondientes, utilizando la técnica de normalización interna.

En las Tablas I, II y III se señalan los tiempos de retención y los factores de proporcionalidad para cada uno de los productos analizados, en las condiciones de operación expuestas.

En las figuras 2 y 3 se muestran, a modo de ejemplo, algunos de los cromatogramas obtenidos.

TABLA I

| Componente | t.r. (seg.) | factor |
|------------------|-------------|--------|
| 1-hepteno | 85 | 1,02 |
| Acetona | 100 | 1,01 |
| 2 metil-heptanal | 538 | 0,81 |
| n-octanal | 699 | 0,81 |

TABLA II

| Componente | t.r.(seg.) | factor |
|-------------------|------------|--------|
| n-hexeno | 210 | - |
| 1-hepteno | 303 | 1,02 |
| 2-hepteno (trans) | 348 | 1,02 |
| 2-hepteno (cis) | 401 | 1,02 |

TABLA III

| Componente | factor |
|--------------|--------|
| Metanol | 1,04 |
| Metoxietanol | 0,99 |
| Benceno | 1,03 |
| Dioxano | 0,96 |
| Acetofenona | 0,83 |
| Etanol | 1,08 |
| Butanol | 0,99 |
| Octanol | 0,91 |

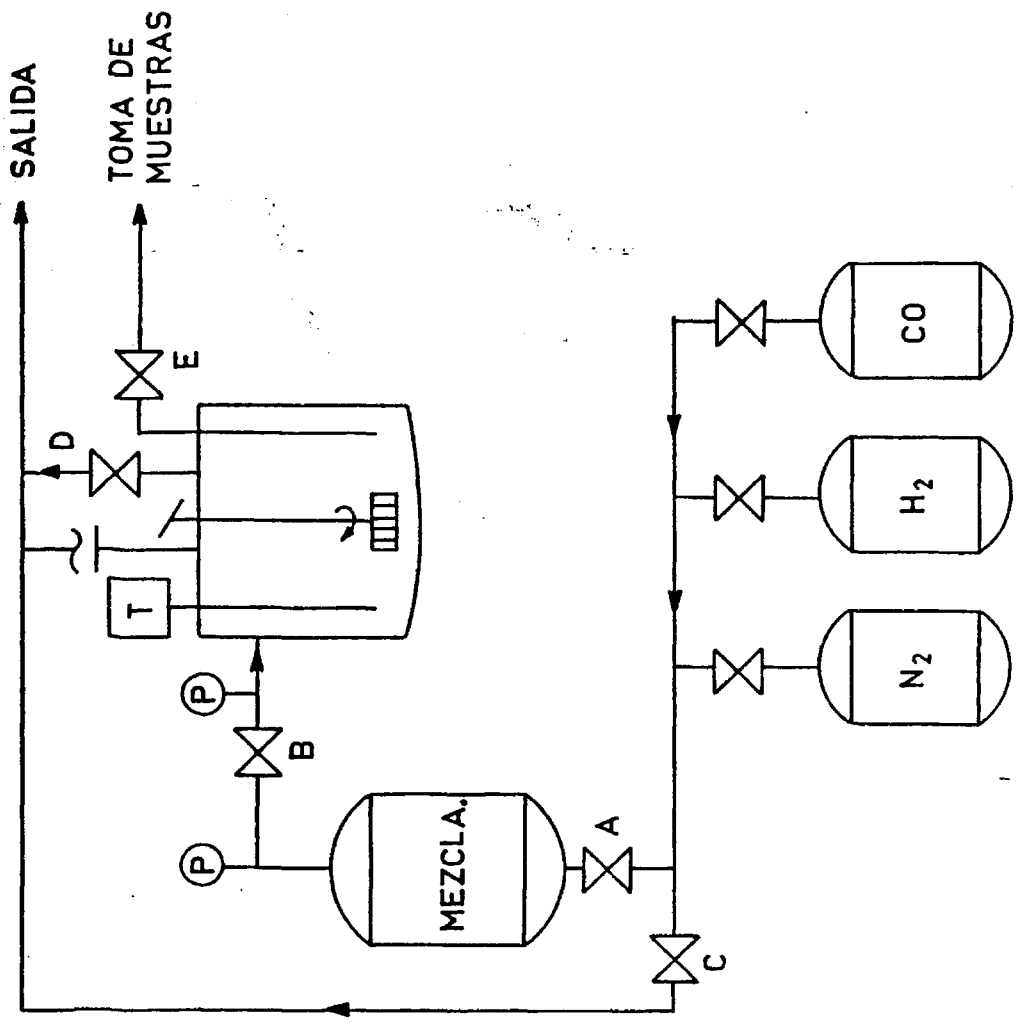


Fig. 1

15-2

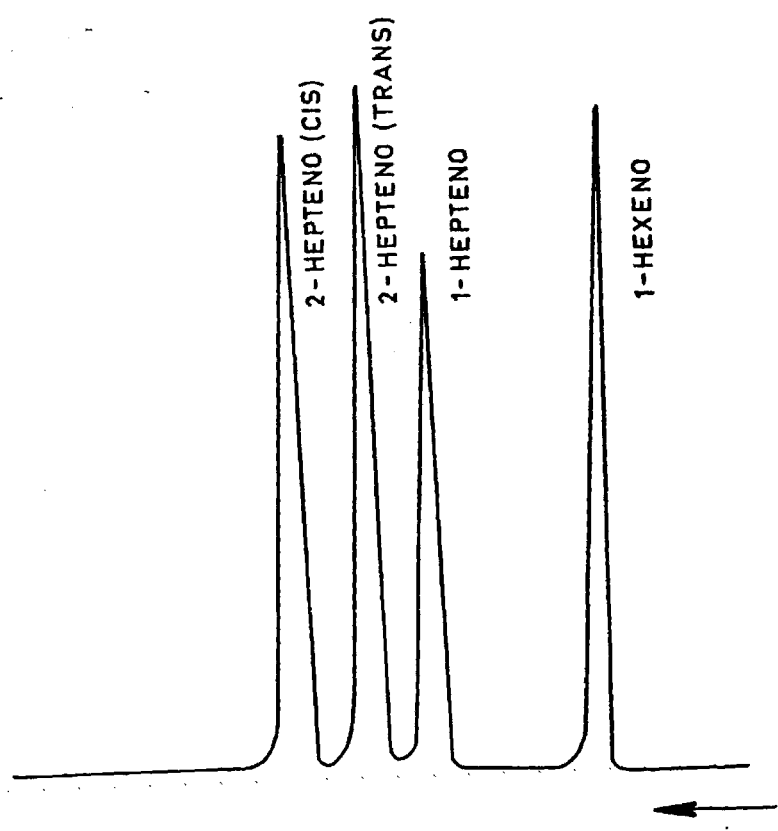


Fig. 2

15-3

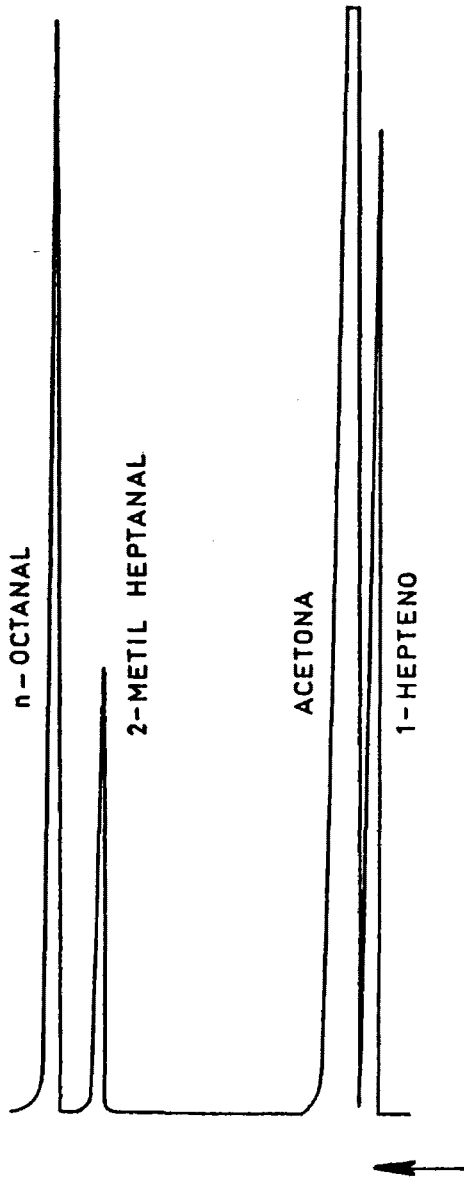


Fig. 3

..... III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.a. Ensayos exploratorios

III.a.1. Preparación del catalizador

La preparación del catalizador se efectúa en el seno de la mezcla de reacción, para ello se parte de un complejo organometálico dímico, $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, sólido de color amarillo, pequeñas cantidades del cual, previamente a ser utilizadas, se recristalizan.

El procedimiento a seguir consiste en disolver el precursor en diclorometano para, posteriormente, añadir unas gotas de metanol, apareciendo de esta forma cristales que se filtran y se secan a vacío.

Lo que se pretende con la recristalización del precursor es el evitar el problema del envejecimiento de la especie.

A continuación, con la cantidad adecuada de fosfina (generalmente trifenilfosfina), el precursor formará el catalizador de acuerdo con: $1/2 [(\text{NBD})\text{RhCl}]_2 + 2\text{PPh}_3 \longrightarrow \text{CAT}$, operación que ha de efectuarse en el disolvente en que se lleva a cabo la reacción.

No obstante, la especie resultante de lo anteriormente expuesto no constituye la especie activa propiamente dicha, ya que para la formación de ésta han de intervenir los gases reaccionantes: el monóxido de carbono y el hidrógeno.

Tanto el disolvente como la fosfina han de ser de alta pureza, ya que algunas impurezas en éstos podrían afectar de alguna forma a la actividad catalítica de las especies activas. Para ello, y en algunos casos, se destiló el disolvente y se sometió a la acción de algunos agentes desecantes (SO_4Cu , Zeolita 4A, Cl_2Ca , etc.). Igualmente

se recrystalizaron las fosfinas sólidas en etanol.

Por otro lado, a modo de comprobación de la ausencia de envejecimiento de la especie precursora, se llevaron a cabo periódicamente ensayos de actividad. Para ello se utilizó la reacción de hidrogenación del 1-hepteno a n-heptano como prueba patrón sencilla y rápida.

III.a.2. Condiciones de operación

Debido a que no se encontró referencia alguna en la bibliografía acerca de las posibles propiedades catalíticas de las especies generadas por el precursor $[(NBD) Rh Cl]_2$ en reacciones de hidroformilación de olefinas, se llevó a cabo una extensa serie de ensayos exploratorios, moviendo las posibles variables en amplios intervalos, para estudiar el comportamiento de dicha especie en la mencionada reacción.

De este modo se realizaron ensayos variando la temperatura de reacción desde 60 a 140°C, el exceso de fosfina, con respecto al átomo metálico, de 0 a 30 y la concentración de rodio de 0,254 a 3,40 mM; todo ello operando a presión total de 14 Kgr/cm², con relaciones de H₂: CO comprendidas entre 11:3 y 3:11, una concentración inicial de olefina 0,338 M, y una velocidad de agitación de 500 r.p.m.

III.a.3. Selección del disolvente

Para llevar a cabo un estudio de la actividad catalítica del complejo organometálico de rodio, anteriormente descrito, en la

reacción de hidroformilación de 1-hepteno, se ensayó en primer lugar el efecto en la velocidad de reacción de distintos disolventes.

Para realizar este estudio se eligieron diversos solventes atendiendo a su distinta polaridad y capacidad protónica.

Los disolventes escogidos fueron: propanona (ACET), benceno (BENC), dioxano (DIOX), acetofenona (ACTF), metoxietanol (MMEOH) y metanol (MEOH). Los ensayos con estos disolventes se llevaron a cabo en el sistema experimental anteriormente descrito, partiendo de:

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Disolvente | 100 ml |
| 1 - hepteno. | 1 ml |
| Ph ₃ P | 223,2 mgr |
| Precursor. | 16,33 mgr |

y operando en las siguientes condiciones:

| | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Temperatura de reacción | = 80°C |
| Presión parcial de CO | = 6 Kgr/cm ² |
| Presión parcial de H ₂ | = 6 Kgr/cm ² |
| Velocidad de agitación | = 500 r.p.m. |

efectuándose la toma de muestras cada 20 ó 30 minutos según los casos.

La variación de la conversión de olefina (x_o) con el tiempo, para cada disolvente ensayado, se muestra en la Tabla IV

III.a.4. Efecto de las variables de operación a bajas presiones

Posteriormente se llevaron a cabo una serie de experimentos con los que se trataba de observar la influencia de distintas variables sobre la velocidad y selectividad de la reacción de hidroformila-

ción.

Las variables ensayadas fueron: temperatura, exceso de Ph_3P , concentración de rodio y relación $\text{CO}:\text{H}_2$. Todos los ensayos se realizaron a una presión total de 14 Kgr/cm^2 y una velocidad de agitación de 500 r.p.m.. El disolvente empleado en todos los casos fue acetona (100 ml) y la olefina 1-hepteno (5 ml).

Influencia de la Temperatura

En este apartado se han realizado ensayos en los que se ha variado la temperatura de reacción en el rango comprendido entre 60° y 140°C , de 10 en 10°C .

En todos los casos, la relación $\text{CO}:\text{H}_2$ fue 1:1, la presión total de 14 Kgr/cm^2 , en el exceso de trifenilfosfina de 10/1 con respecto al rodio, la concentración de rodio $0,676 \text{ mM}$, la velocidad de agitación de 500 r.p.m. y la concentración inicial de olefina $0,338 \text{ M}$.

Las conversiones de olefina (x_0), de aldehído ramificado (x_2) y de aldehído lineal (x_1), en función del tiempo, obtenidas para las temperaturas de 60 , 70 , 80 , 90 y 100°C se muestran en las Tablas V, VI, VII, VIII y IX respectivamente, y en la Tabla X para las temperaturas de 110 , 120 y 140°C .

En la Tabla XI, aparecen los resultados obtenidos operando a 100°C y en las anteriores condiciones, pero cambiando la concentración inicial de olefina ($0,676 \text{ M}$), y en la Tabla XII cambiando la velocidad de agitación (1000 r.p.m.).

Influencia de la concentración de rodio

Se realizaron algunos ensayos empleando concentraciones de rodio comprendidas entre 0,254 mM y 3,4 mM.

En todos ellos, se mantuvieron constantes las siguientes variables: temperatura de reacción 100°C, relación CO:H₂ = 1:1, presión total 14 Kgr/cm², exceso de trifenilfosfina de 10/1 con respecto al rodio, velocidad de agitación 500 r.p.m. y concentración inicial de olefina 0,338 M.

Los resultados obtenidos con las concentraciones de rodio 0,254 mM, 1,01 mM, 2,03 mM y 3,4 mM se muestran en las Tablas XIII, XIV, XV y XVI respectivamente, y los correspondientes a la concentración 0,676 mM en la Tabla IX.

Influencia del exceso de trifenilfosfina

Se llevaron a cabo unos ensayos empleando distintos excesos de trifenilfosfina con respecto al rodio. El rango estudiado está comprendido entre los excesos 0 y 30.

Estos ensayos se llevaron a cabo operando en las siguientes condiciones: temperatura de reacción 100°C, relación CO:H₂ = 1:1, presión total 14 Kgr/cm², concentración de rodio 0,676 mM, la velocidad de agitación 500 r.p.m. y concentración inicial de olefina 0,338M.

Las conversiones de olefina (x_0), de aldehído ramificado (x_2) y de aldehído lineal (x_1), en función del tiempo, obtenidas de los excesos de trifenilfosfina: 2/1, 4/1, 14/1, 20/1 y 30/1, se muestran en las Tablas XVII, XVIII, XIX, XX y XXI respectivamente y los

de exceso 10/1, en la Tabla IX. El exceso 0/1 dió una conversión del 1,6% en 16 horas de reacción.

Influencia de la relación H_2 : CO

Se realizaron distintos ensayos en los que se varió la relación H_2 : CO entre 3:11 y 11:3.

En todos ellos, se mantuvieron constantes las siguientes variables: temperatura de reacción $100^\circ C$, presión total 14 Kgr/cm^2 , concentración de rodio $0,676 \text{ mM}$, exceso de trifenilfosfina 10/1, velocidad de agitación 500 r.p.m. y concentración inicial de olefina $0,338 \text{ M}$.

Los resultados obtenidos con las relaciones H_2 : CO = 3:11, 5:9, 9:5 y 11:3 se muestran en las Tablas XXII, XXIII, XXIV y XXV respectivamente y los correspondientes a la relación 1:1 en la Tabla IX.

Así mismo, en las Tablas XXVI y XXVII se exponen los resultados que se obtuvieron al operar a presión total de 26 Kgr/cm^2 y 38 Kgr/cm^2 respectivamente. En ambos se mantuvo la relación H_2 : CO de 11:3.

III.a.5. Estudio del catalizador modificado con distintas fosfinas

Se realizaron una serie de ensayos en los que se intentó estudiar la actividad del catalizador modificado con distintas fosfinas.

Para este estudio se partió del precursor ya mencionado: $[(\text{NBD}) \text{Rh Cl}]_2$ al cual, en cada caso, se le añadieron diferentes fosfinas para formar distintas especies activas.

Las fosfinas probadas fueron:

Trifenilfosfina, Ph_3P

Difeniletilfosfina, $\text{Ph}_2\text{Et P}$

Fenildietilfosfina, $\text{Ph Et}_2\text{P}$

Trietilfosfina, Et_3P

Triciclohexilfosfina, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$

Tri(p-Fluorofenil)fosfina, $\text{P}(\text{p} - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4)_3$

Tri(p-Metoxifenil)fosfina, $\text{P}(\text{p} - \text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3$

Tri(p-Metilfenil)fosfina, $\text{P}(\text{p} - \text{Me} - \text{C}_6\text{H}_4)_3$

La experimentación se hizo en las siguientes condiciones:

| | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Temperatura de reacción | = 100°C |
| Presión parcial de CO | = 6 Kgr/cm ² |
| Presión parcial de H ₂ | = 6 Kgr/cm ² |
| Concentración de rodio | = 0,676 mM |
| Velocidad de agitación | = 500 r.p.m. |

Disolvente (Acetona) 100 ml
Olefina (1-hepteno) 5 ml
Exceso de fosfina 10/1 respecto al rodio

También se llevaron a cabo ensayos en los que se utilizaron las siguientes difosfinas y diarsinas:

- A : $\text{Ph}_2 - \text{P} - \text{CH}_2 - \text{P} - \text{Ph}_2$
- B : $\text{Ph}_2 - \text{P} - (\text{CH}_2)_2 - \text{P} - \text{Ph}_2$
- C : $\text{Ph}_2 - \text{P} - (\text{CH}_2)_4 - \text{P} - \text{Ph}_2$
- D : $\text{Ph}_2 - \text{As} - \text{CH}_2 - \text{As} - \text{Ph}_2$
- E : $\text{Ph}_2 - \text{As} - (\text{CH}_2)_2 - \text{As} - \text{Ph}_2$

En ambas series se operó bajo las condiciones anteriormente descritas.

Atendiendo a las diferencias de basicidad, se ensayó primeramente el grupo de fosfinas: Et_3P , PhEt_2P , Ph_2EtP y Ph_3P .

Los resultados obtenidos con estas fosfinas se muestran en la Tabla XXVIII.

En el ensayo llevado a cabo empleando triciclohexilfosfina, se observó una total inactividad del catalizador a lo largo de siete horas de reacción.

Así mismo, se ensayó el siguiente grupo de fosfinas:

$\text{P}(\text{p} - \text{Me} - \text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{p} - \text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3$ y $\text{P}(\text{p} - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4)_3$.

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas XXIX, XXX y XXXI.

En las mismas condiciones experimentales se han realizado algunos ensayos empleando las difosfinas y diarsinas mencionadas anteriormente (A, B, C, D y E), como ligandos de la especie activa.

Experimentalmente se comprobó que las especies formadas con las difosfinas (A) y (B), no presentan actividad alguna a lo largo de siete horas de reacción.

Igualmente se observó que la especie formada con la difosfina (C), presenta baja actividad, obteniéndose conversiones del 14,8% en un tiempo de reacción de siete horas.

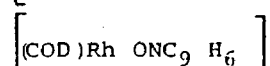
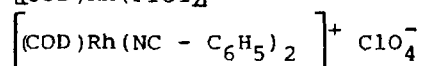
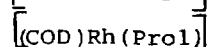
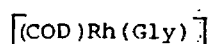
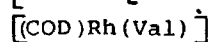
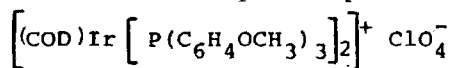
Así mismo con las diarsinas (D) y (E) se obtuvieron conversiones del 13,2% y del 10,6% respectivamente, en el mismo periodo de tiempo antes señalado.

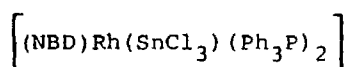
III.a.6. Ensayos con distintos precursores y ensayos de isomerización

Al igual que se ensayaron diferentes fosfinas, difosfinas y diarsinas, se intentó estudiar el comportamiento catalítico de nuevas especies precursoras, sintetizadas en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza.

La diferencia básica con el precursor hasta ahora estudiado, consiste en la sustitución de alguno o algunos ligandos del átomo metálico.

Estas nuevas especies precursoras fueron:





(COD : ciclooctadieno).

Como puede verse por las fórmulas simplificadas anteriores, en algunas de las nuevas especies se ha sustituido el átomo de cloro por un aminoácido u otro compuesto, en otra se ha cambiado el átomo metálico, mientras que en otras las especies son de carácter iónico.

La experimentación, en general, se llevó a cabo en las mismas condiciones anteriormente citadas.

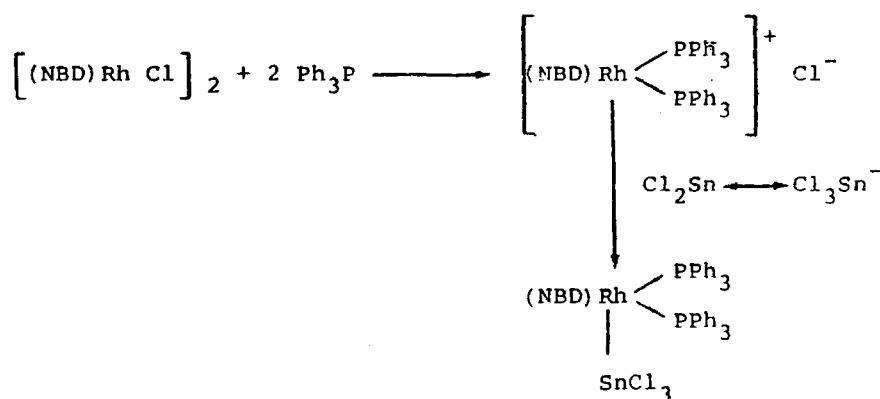
En el ensayo con la especie $\left[(\text{COD})\text{Ir}\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$ se modificaron las condiciones de operación, subiendo la presión total a 32 Kgr/cm² ya que no se observaba conversión alguna de olefina cuando se operó a una presión total de 14 Kgr/cm². No obstante, a pesar de las nuevas condiciones no hubo reacción en siete horas.

En el experimento llevado a cabo con $\left[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Val}) \right]$ se apreció en el cromatograma un desdoblamiento del pico de olefina, lo que indica isomerización. Así mismo se observó una muy ligera evolución de olefina a aldehído (conversión inferior al 3% en siete horas).

Idéntico comportamiento al anterior se observa con los precursores $\left[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Gly}) \right]$ y $\left[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Prol}) \right]$.

En el ensayo realizado con $\left[(\text{COD})\text{Rh}(\text{NC} - \text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$ no se apreció conversión alguna a aldehído a lo largo de siete horas de reacción. Con el catalizador $\left[(\text{COD})\text{Rh} \text{ONC}_9 \text{H}_6 \right]$ tampoco se observó conversión en el mismo tiempo de reacción.

La especie conteniendo SnCl₂ se preparó partiendo del precursor, $\left[(\text{NBD})\text{Rh} \text{Cl} \right]_2$, siguiendo el esquema siguiente:

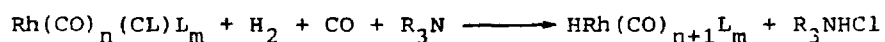


compuesto que se ensayó sin exceso de trifenilfosfina y con exceso 10/1. En ambos casos no se observó actividad alguna.

Empleo de compuestos nitrogenados

Otra serie de ensayos consistió en la adición de trietilamina ó piridina al medio de reacción, a fin de observar su influencia en la actividad y selectividad.

Es conocido, que estos compuestos nitrogenados actúan como agentes aceptores de los halógenos de las especies intermedias, reaccionando con el ácido clorhídrico formado, eliminando de esta forma el periodo de inducción y aumentando notablemente la velocidad de reacción. El esquema global podría representarse de la forma:



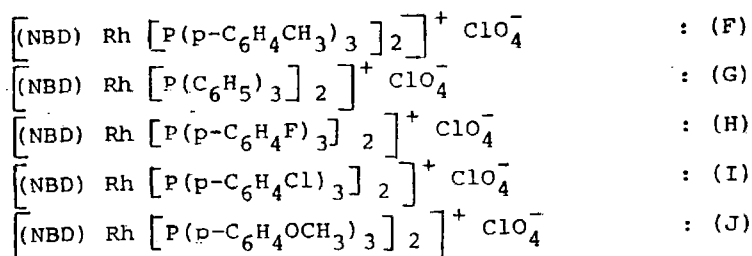
De la estequiometría del esquema anterior se desprende que las cantidades de trietilamina o piridina a utilizar deben ser equimoleculares con el rodio presente en el medio de reacción.

Los resultados obtenidos empleando trietilamina y piridina

se muestran en las Tablas XXXII y XXXIII respectivamente.

Estudio de catalizadores catiónicos

Un último grupo de catalizadores estudiados lo constituyen las siguientes especies catiónicas:



Con ellos se llevaron a cabo los ensayos de hidroformilación en las siguientes condiciones:

Temperatura = 100°C

Relación CO:H₂ = 1:1

Presión total = 50 Kgr/cm²

Exceso de fosfina = 10/1

Concentración de rodio = 0,169 mM

Velocidad de agitación = 500 r.p.m.

La variación de la conversión de olefina (x_0), aldehído ramificado (x_2) y aldehído lineal (x_1), en función del tiempo, empleando los precursores (F), (G), (H), (I) y (J) se muestran en las Tablas XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII y XXXVIII.

Comprobado experimentalmente, en los anteriores ensayos, que alguno de estos complejos catiónicos isomerizaban el 1-hepteno a 2-hepteno (cis) y 2-hepteno (trans) y, como consecuencia, se producían los aldehídos correspondientes a estas dos últimas olefinas, se

repetieron los ensayos con los catalizadores (J) e (I), disponiendo del sistema analítico adecuado (ver técnicas analíticas) para seguir la evolución de los distintos isómeros producidos.

Como comparación con lo anterior, se repitió el ensayo con el precursor habitual pero utilizando 2-hepteno (cis) como olefina de partida, y con el precursor habitual más trietilamina utilizando 1-hepteno y bajo las mismas condiciones experimentales que los ensayos anteriores.

En las Tablas XXXIX, XL y XLI, se muestran los resultados de conversión de 1-hepteno (x_0), 2-hepteno trans (x_5), 2-hepteno cis (x_6), 2-metil heptanal (x_2), n-octanal (x_1), 2-etil hexanal (x_3) y 2-propil pentanal (x_4), en función del tiempo, empleando los precursores (J), (I) y $[(\text{NBD})\text{Rh Cl}]_2$.

Así mismo los resultados de conversión de 1-hepteno (x_0), de 2-metil heptanal (x_2) y n-octanal (x_1), en función del tiempo, empleando el precursor $[(\text{NBD})\text{Rh Cl}]_2$ y trietilamina, se muestran en la Tabla XLII.

Los resultados de conversión frente al tiempo, operando en las anteriores condiciones, para el catalizador neutro $\text{ClCO Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2$, se muestran en la Tabla XLIII

III.a.7. Efecto de la presión total

Se llevó a cabo una serie de ensayos en los que se varió la presión total dentro del rango comprendido entre 14 y 80 Kgr/cm².

En todos ellos se mantuvieron constantes las siguientes

variables: temperatura de reacción 100°C, relación CO:H₂ = 1:1, concentración de rodio 0,676 mM, exceso de trifenilfosfina 10/1 con respecto al rodio, velocidad de agitación 500 r.p.m. y concentración inicial de olefina 0,338 M.

La variación de las conversiones de olefina y aldehidos en función del tiempo para presiones totales de 20, 26, 32, 38, 42, 50 y 80 Kgr/cm² se muestran en las Tablas XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX y L respectivamente, y para presión total de 14 Kgr/cm² en la Tabla IX.

III.b. Ensayos Cinéticos

Con objeto de llevar a cabo un estudio de la cinética aparente de la reacción de hidroformilación de 1-hepteno, se realizaron una serie de ensayos, a presiones totales de 50 y 80 Kgr/cm², variando en cada serie uno de los siguientes parámetros: temperatura de reacción, concentración de rodio, exceso de trifenilfosfina y relación CO:H₂.

En todos los casos se emplearon 5 ml de 1-hepteno, 100 ml de acetona como disolvente, y una velocidad de agitación de 500 r.p.m.

III.b.1. Efecto de la temperatura de reacción

Se realizó un estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad y selectividad de la reacción; para lo cual se experimentó en un rango de temperaturas comprendido entre 40 y 100°C.

En todos los ensayos se mantuvieron constantes las siguientes variables: presión total 50 Kgr/cm², relación CO:H₂ = 1:1, concen-

tración de rodio 0,676 mM, exceso de trifenilfosfina 10/1 con respecto al rodio.

Los valores de conversión de olefina (x_0), de aldehído ramificado (x_2) y aldehído lineal (x_1), en función del tiempo, obtenidos para las temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80 y 90°C se muestran en las Tablas LI, LII, LIII, LIV, LV y LVI respectivamente, y los correspondientes a 100°C en la Tabla XLIX.

El experimento realizado a 100°C se repitió empleando una velocidad de agitación de 1000 r.p.m., en lugar de 500 r.p.m. Los resultados se muestran en la Tabla LVII.

III.b.2. Efecto de la concentración de rodio

Así mismo se ha estudiado la influencia que pudiera tener sobre la velocidad de reacción y sobre la selectividad, la variación de la concentración de rodio en el intervalo comprendido entre 0,085 y 5,408 mM.

En todos los ensayos, se mantuvieron constantes las siguientes variables: temperatura de reacción 100°C, presión total 50 Kgr/cm², relación CO:H₂ = 1:1, y un exceso de trifenilfosfina 10/1 con respecto al rodio.

Los valores de conversión en función del tiempo, para las concentraciones de rodio: 0,0845 mM, 0,169 mM, 0,338 mM, 1,352 mM, 2,704 mM y 5,408 mM se muestran en las Tablas LVIII, LIX, LX, LXI, LXII y LXIII, y los correspondientes a la concentración 0,676 mM en la Tabla XLIX.

III.b.3. Efecto del exceso de trifenilfosfina

Se llevaron a cabo ensayos en un amplio rango de excesos de fosfina, con respecto al rodio presente en el precursor, con el objeto de observar su influencia en la actividad y selectividad del proceso. Este rango estuvo comprendido entre cero y veinte.

En todos los experimentos se mantuvieron constantes las siguientes variables: temperatura de reacción 100°C, presión total 50 Kgr/cm², relación CO:H₂ = 1:1, y concentración de rodio 0,676 mM.

Los resultados obtenidos, para los excesos de trifenilfosfina: 0/1, 1/1, 2/1, 4/1 y 20/1 se muestran en las Tablas LXIV, LXV, LXVI, LXVII y LXVIII respectivamente, y los correspondientes al exceso 10/1 en la Tabla XLIX.

III.b.4. Efecto de la relación H₂:CO

Con el objeto de poner de manifiesto la posible influencia de las presiones parciales de monóxido de carbono y de hidrógeno en la velocidad y selectividad de la reacción, se llevaron a cabo cuatro series de experimentos:

a) Ensayos realizados a una presión total de 50 Kgr/cm², en los que se varió la relación H₂:CO.

b) Ensayos realizados a una presión total de 80 Kgr/cm², en los que se varió la relación H₂:CO

c) Ensayos realizados a una presión total de 80 Kgr/cm², en los que se varió la presión parcial de hidrógeno, manteniendo constante la presión parcial de monóxido de carbono, mediante el empleo de un gas inerte (N₂).

d) Ensayos realizados a una presión total de 80 Kgr/cm^2 , en los que se varió la presión parcial de monóxido de carbono, manteniendo constante la presión parcial de hidrógeno mediante el empleo de un gas inerte (N_2).

En todos estos experimentos se mantuvieron constantes las siguientes variables: temperatura de reacción, 100°C , concentración de rodio, $0,676 \text{ mM}$, exceso de trifenilfosfina, $10/1$ con respecto al rodio.

La variación de la conversión de olefina y de los aldehidos en función del tiempo, para las relaciones de $\text{H}_2:\text{CO} = 40:10, 35:15, 30:20, 20:30$ y $15:35$, se muestran en las Tablas LXIX, LXX, LXXI, LXXII y LXXIII respectivamente; las correspondientes a las relaciones $\text{H}_2:\text{CO} = 60:20, 50:30, 30:50$ y $20:60$ en las Tablas LXXIV, LXXV, LXXVI y LXXVII; las correspondientes a las relaciones $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2 = 20:20:40, 20:40:20, 20:50:10, 30:20:30, 40:20:20$ y $50:20:10$ en las Tablas LXXVIII, LXXIX, LXXX, LXXXI, LXXXII y LXXXIII, y las correspondientes a las relaciones $\text{H}_2:\text{CO} = 25:25$ y $40:40$ en las Tablas XLIX y L respectivamente.

TABLA IV

Conversión de 1-hepteno, x_0

| t min | ACTF | BENC | DIOX | ACET | MMEOH | MEOH |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 15 | - | 0,010 | 0,050 | 0,020 | 0,105 | 0,200 |
| 30 | - | 0,020 | 0,075 | 0,090 | 0,265 | 0,465 |
| 45 | 0,005 | 0,030 | 0,105 | 0,265 | 0,465 | 0,750 |
| 60 | 0,010 | 0,040 | 0,130 | 0,475 | 0,615 | 0,870 |
| 75 | 0,015 | 0,055 | 0,160 | 0,590 | 0,755 | 0,925 |
| 90 | 0,020 | 0,065 | 0,185 | 0,675 | 0,850 | 0,960 |
| 105 | 0,025 | 0,085 | 0,205 | 0,760 | 0,920 | 1,000 |
| 120 | 0,035 | 0,105 | 0,230 | 0,825 | 0,970 | - |
| 135 | 0,050 | 0,125 | 0,255 | 0,870 | 1,000 | - |
| 150 | 0,080 | 0,145 | 0,280 | 0,905 | - | - |
| 180 | 0,150 | 0,200 | 0,335 | 0,965 | - | - |
| 240 | 0,325 | 0,355 | 0,435 | - | - | - |
| 300 | 0,490 | 0,510 | 0,535 | - | - | - |
| 420 | 0,750 | 0,730 | 0,700 | - | - | - |
| 540 | 0,865 | 0,835 | 0,805 | - | - | - |

TABLA V

Temperatura: 60°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 30 | - | - | - |
| 70 | 0,005 | - | 0,004 |
| 130 | 0,014 | 0,004 | 0,011 |
| 190 | 0,042 | 0,017 | 0,026 |
| 250 | 0,079 | 0,023 | 0,055 |
| 310 | 0,129 | 0,025 | 0,093 |
| 370 | 0,168 | 0,032 | 0,126 |
| 430 | 0,210 | 0,053 | 0,154 |
| 490 | 0,265 | 0,070 | 0,201 |
| 550 | 0,323 | 0,074 | 0,262 |
| 610 | 0,370 | 0,080 | 0,275 |
| 700 | 0,430 | 0,095 | 0,326 |

TABLA V
(continuación)

Temperatura: 60°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 760 | 0,456 | 0,095 | 0,341 |
| 820 | 0,493 | 0,108 | 0,368 |
| 880 | 0,530 | 0,121 | 0,398 |
| 940 | 0,577 | 0,138 | 0,428 |
| 1000 | 0,628 | 0,138 | 0,471 |
| 1060 | 0,670 | 0,164 | 0,517 |
| 1120 | 0,691 | 0,181 | 0,547 |
| 1210 | 0,719 | 0,174 | 0,562 |
| 1300 | 0,748 | 0,177 | 0,559 |
| 1360 | 0,769 | 0,189 | 0,587 |
| 1420 | 0,788 | 0,177 | 0,611 |

TABLA VI

Temperatura: 70°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,005 | - | - |
| 45 | 0,031 | 0,007 | 0,024 |
| 75 | 0,068 | 0,018 | 0,053 |
| 105 | 0,108 | 0,030 | 0,088 |
| 135 | 0,153 | 0,041 | 0,126 |
| 165 | 0,204 | 0,057 | 0,166 |
| 210 | 0,268 | 0,074 | 0,214 |
| 255 | 0,333 | 0,083 | 0,267 |
| 300 | 0,393 | 0,093 | 0,305 |
| 360 | 0,480 | 0,115 | 0,379 |

TABLA VI
(continuación)

Temperatura: 70°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 420 | 0,553 | 0,134 | 0,433 |
| 490 | 0,630 | 0,155 | 0,494 |
| 540 | 0,686 | 0,164 | 0,536 |
| 600 | 0,740 | 0,179 | 0,576 |
| 690 | 0,808 | 0,191 | 0,632 |
| 785 | 0,862 | 0,207 | 0,668 |
| 890 | 0,907 | 0,215 | 0,701 |
| 1025 | 0,939 | 0,222 | 0,723 |
| 1130 | 0,955 | 0,226 | 0,734 |

TABLA VIII

Temperatura: 80°C

| t min | x ₀ | x ₂ | x ₁ |
|----------|----------------|----------------|----------------|
| 20 | 0,012 | - | - |
| 50 | 0,013 | - | - |
| 80 | 0,059 | 0,021 | 0,037 |
| 110 | 0,117 | 0,041 | 0,080 |
| 140 | 0,168 | 0,062 | 0,106 |
| 170 | 0,236 | 0,055 | 0,205 |
| 210 | 0,338 | 0,078 | 0,251 |
| 240 | 0,417 | 0,098 | 0,359 |
| 270 | 0,477 | 0,107 | 0,363 |
| 300 | 0,559 | 0,137 | 0,444 |
| 330 | 0,626 | 0,147 | 0,483 |
| 360 | 0,647 | 0,156 | 0,483 |
| 400 | 0,701 | 0,174 | 0,548 |
| 430 | 0,773 | 0,181 | 0,590 |
| 460 | 0,806 | 0,197 | 0,631 |
| 490 | 0,826 | 0,191 | 0,636 |
| 520 | 0,866 | 0,207 | 0,659 |

TABLA VIII

Temperatura: 90°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,007 | 0,002 | 0,006 |
| 30 | 0,066 | 0,019 | 0,050 |
| 50 | 0,136 | 0,037 | 0,111 |
| 80 | 0,257 | 0,065 | 0,208 |
| 110 | 0,368 | 0,087 | 0,297 |
| 140 | 0,473 | 0,112 | 0,378 |
| 170 | 0,552 | 0,130 | 0,440 |
| 210 | 0,647 | 0,151 | 0,512 |
| 270 | 0,743 | 0,175 | 0,583 |
| 330 | 0,808 | 0,188 | 0,630 |
| 390 | 0,854 | 0,199 | 0,661 |
| 450 | 0,889 | 0,206 | 0,690 |
| 510 | 0,904 | 0,207 | 0,703 |

TABLA IX

Temperatura: 100°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 30 | 0,031 | 0,013 | 0,076 |
| 60 | 0,154 | 0,034 | 0,116 |
| 80 | 0,288 | 0,063 | 0,215 |
| 105 | 0,418 | 0,091 | 0,320 |
| 130 | 0,537 | 0,122 | 0,409 |
| 150 | 0,613 | 0,135 | 0,460 |
| 185 | 0,713 | 0,173 | 0,593 |
| 205 | 0,777 | 0,170 | 0,594 |
| 235 | 0,839 | 0,230 | 0,655 |
| 275 | 0,886 | 0,201 | 0,683 |
| 350 | 0,929 | 0,215 | 0,714 |

TABLA X

| t | T = 110°C | T = 120°C | T = 140°C |
|-----|-----------|-----------|-----------|
| min | x_0 | x_0 | x_0 |
| 30 | 0,010 | 0,030 | 0,020 |
| 60 | 0,040 | 0,105 | 0,080 |
| 90 | 0,095 | 0,190 | 0,145 |
| 120 | 0,160 | 0,300 | 0,225 |
| 150 | 0,220 | 0,400 | 0,300 |
| 180 | 0,270 | 0,490 | 0,375 |
| 240 | 0,355 | 0,650 | 0,460 |
| 300 | 0,430 | 0,745 | 0,490 |
| 360 | 0,485 | 0,800 | 0,505 |
| 420 | 0,515 | 0,840 | 0,510 |
| 480 | 0,530 | 0,865 | 0,525 |

TABLA XI

Temperatura: 100°C (doble conc. de olefina)

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | - | - | - |
| 40 | 0,086 | 0,030 | 0,052 |
| 55 | 0,188 | 0,049 | 0,139 |
| 70 | 0,319 | 0,068 | 0,249 |
| 110 | 0,570 | 0,141 | 0,478 |
| 140 | 0,666 | 0,195 | 0,503 |
| 245 | 0,719 | 0,197 | 0,535 |
| 305 | 0,741 | 0,225 | 0,523 |
| 365 | 0,754 | 0,223 | 0,547 |
| 425 | 0,768 | 0,228 | 0,540 |

TABLA XII

Temperatura: 100°C (1000 r.p.m.)

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | 0,035 | 0,006 | 0,029 |
| 35 | 0,245 | 0,084 | 0,213 |
| 50 | 0,438 | 0,119 | 0,336 |
| 65 | 0,582 | 0,127 | 0,478 |
| 80 | 0,685 | 0,154 | 0,557 |
| 105 | 0,736 | 0,149 | 0,599 |
| 195 | 0,789 | 0,168 | 0,624 |
| 320 | 0,806 | 0,193 | 0,627 |
| 350 | 0,813 | 0,191 | 0,631 |

TABLA XIII

Conc.rodio = 0,254 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 30 | 0,001 | - | - |
| 90 | 0,002 | - | - |
| 180 | 0,023 | 0,006 | 0,020 |
| 240 | 0,070 | 0,007 | 0,066 |
| 335 | 0,234 | 0,056 | 0,186 |
| 410 | 0,352 | 0,117 | 0,279 |
| 500 | 0,462 | 0,148 | 0,332 |
| 560 | 0,504 | 0,158 | 0,383 |
| 620 | 0,546 | 0,166 | 0,417 |
| 680 | 0,557 | 0,146 | 0,434 |
| 800 | 0,577 | 0,178 | 0,437 |
| 950 | 0,592 | 0,168 | 0,453 |
| 1070 | 0,604 | 0,177 | 0,460 |

TABLA XIV

Conc. rodio = 1,010 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,032 | 0,008 | 0,031 |
| 30 | 0,153 | 0,013 | 0,141 |
| 45 | 0,272 | 0,067 | 0,225 |
| 60 | 0,390 | 0,082 | 0,321 |
| 75 | 0,475 | 0,111 | 0,391 |
| 90 | 0,573 | 0,128 | 0,452 |
| 120 | 0,677 | 0,140 | 0,551 |
| 215 | 0,801 | 0,163 | 0,641 |
| 335 | 0,834 | 0,207 | 0,646 |
| 475 | 0,848 | 0,186 | 0,668 |

TABLA XV

Conc. rodio = 2,030 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,154 | 0,044 | 0,127 |
| 20 | 0,396 | 0,084 | 0,337 |
| 35 | 0,621 | 0,122 | 0,501 |
| 50 | 0,751 | 0,168 | 0,601 |
| 90 | 0,845 | 0,181 | 0,672 |
| 150 | 0,868 | 0,190 | 0,684 |

TABLA XVI

Conc. rodio = 3,400 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,066 | 0,022 | 0,046 |
| 30 | 0,184 | 0,040 | 0,142 |
| 45 | 0,289 | 0,085 | 0,237 |
| 60 | 0,493 | 0,099 | 0,396 |
| 95 | 0,633 | 0,138 | 0,512 |
| 125 | 0,726 | 0,168 | 0,576 |
| 165 | 0,823 | 0,181 | 0,658 |
| 285 | 0,911 | 0,195 | 0,720 |

TABLA XVII

Exc. $\text{Ph}_3\text{P} = 2/1$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 30 | 0,020 | 0,005 | 0,016 |
| 60 | 0,123 | 0,036 | 0,095 |
| 80 | 0,302 | 0,083 | 0,232 |
| 125 | 0,437 | 0,129 | 0,328 |
| 185 | 0,467 | 0,143 | 0,343 |
| 305 | 0,500 | 0,166 | 0,353 |
| 620 | 0,544 | 0,194 | 0,367 |
| 680 | 0,550 | 0,209 | 0,385 |
| 740 | 0,565 | 0,221 | 0,390 |
| 870 | 0,577 | 0,228 | 0,390 |

TABLA XVIII

Exc. $\text{Ph}_3\text{P} = 4/1$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 30 | 0,014 | - | 0,011 |
| 60 | 0,066 | 0,017 | 0,051 |
| 75 | 0,147 | 0,035 | 0,121 |
| 90 | 0,197 | 0,054 | 0,143 |
| 105 | 0,279 | 0,074 | 0,247 |
| 125 | 0,341 | 0,076 | 0,258 |
| 145 | 0,532 | 0,122 | 0,389 |
| 165 | 0,611 | 0,137 | 0,446 |
| 205 | 0,721 | 0,142 | 0,601 |
| 225 | 0,863 | 0,199 | 0,636 |
| 255 | 0,896 | 0,217 | 0,689 |
| 315 | 0,915 | 0,214 | 0,673 |
| 360 | 0,917 | 0,225 | 0,689 |

TABLA XIX

Exc. $\text{Ph}_3\text{P} = 14/1$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x_0</u> | <u>x_2</u> | <u>x_1</u> |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 20 | 0,090 | 0,023 | 0,077 |
| 35 | 0,242 | 0,052 | 0,203 |
| 50 | 0,391 | 0,081 | 0,323 |
| 65 | 0,513 | 0,104 | 0,425 |
| 105 | 0,694 | 0,148 | 0,554 |
| 140 | 0,777 | 0,162 | 0,627 |
| 320 | 0,840 | 0,182 | 0,667 |
| 485 | 0,861 | 0,192 | 0,677 |

TABLA XX

Exc. Ph₃P = 20/1

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,002 | - | - |
| 30 | 0,058 | 0,015 | 0,043 |
| 45 | 0,138 | 0,035 | 0,105 |
| 60 | 0,208 | 0,040 | 0,181 |
| 75 | 0,310 | 0,073 | 0,270 |
| 90 | 0,390 | 0,082 | 0,324 |
| 105 | 0,463 | 0,110 | 0,388 |
| 135 | 0,563 | 0,112 | 0,464 |
| 180 | 0,671 | 0,132 | 0,554 |
| 240 | 0,757 | 0,150 | 0,623 |
| 360 | 0,801 | 0,164 | 0,625 |
| 490 | 0,818 | 0,173 | 0,656 |

TABLA XXI

Exc. Ph₃P = 30/1

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,032 | 0,012 | 0,021 |
| 30 | 0,172 | 0,072 | 0,126 |
| 45 | 0,277 | 0,096 | 0,228 |
| 60 | 0,375 | 0,097 | 0,295 |
| 75 | 0,453 | 0,098 | 0,380 |
| 105 | 0,576 | 0,125 | 0,476 |
| 180 | 0,756 | 0,159 | 0,611 |
| 360 | 0,858 | 0,170 | 0,689 |
| 480 | 0,875 | 0,175 | 0,709 |

TABLA XXII

H₂: CO = 3:11

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | 0,018 | 0,006 | 0,012 |
| 40 | 0,185 | 0,045 | 0,161 |
| 60 | 0,336 | 0,055 | 0,281 |
| 90 | 0,446 | 0,108 | 0,367 |
| 110 | 0,477 | 0,126 | 0,379 |
| 130 | 0,489 | 0,137 | 0,381 |
| 230 | 0,521 | 0,166 | 0,382 |
| 305 | 0,540 | 0,176 | 0,384 |
| 365 | 0,548 | 0,188 | 0,384 |
| 425 | 0,565 | 0,189 | 0,385 |

TABLA XXIII

H₂: CO = 5:9

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | - | - | - |
| 40 | 0,073 | 0,029 | 0,042 |
| 70 | 0,238 | 0,037 | 0,201 |
| 95 | 0,408 | 0,092 | 0,316 |
| 120 | 0,582 | 0,135 | 0,447 |
| 180 | 0,712 | 0,185 | 0,492 |
| 225 | 0,769 | 0,200 | 0,552 |
| 275 | 0,791 | 0,211 | 0,580 |
| 335 | 0,801 | 0,212 | 0,584 |
| 365 | 0,805 | 0,213 | 0,613 |

TABLA XXIV

H₂: CO = 9:5

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | 0,012 | 0,004 | 0,009 |
| 50 | 0,284 | 0,046 | 0,196 |
| 70 | 0,431 | 0,065 | 0,382 |
| 95 | 0,581 | 0,094 | 0,413 |
| 120 | 0,678 | 0,124 | 0,508 |
| 140 | 0,727 | 0,130 | 0,646 |
| 200 | 0,785 | 0,143 | 0,650 |
| 270 | 0,812 | 0,144 | 0,670 |
| 330 | 0,819 | 0,149 | 0,671 |
| 390 | 0,833 | 0,156 | 0,677 |

TABLA XXV

H₂: CO = 11:3

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | 0,064 | 0,008 | 0,054 |
| 40 | 0,225 | 0,038 | 0,187 |
| 60 | 0,277 | 0,046 | 0,231 |
| 90 | 0,335 | 0,068 | 0,267 |
| 150 | 0,396 | 0,057 | 0,339 |
| 190 | 0,422 | 0,074 | 0,348 |
| 280 | 0,454 | 0,092 | 0,362 |
| 370 | 0,470 | 0,102 | 0,368 |
| 460 | 0,475 | 0,102 | 0,373 |

TABLA XXVI

| $H_2: CO = 11:3$ | | $P_T = 26 \text{ Kgr./cm}^2$ | |
|------------------|-------|------------------------------|-------|
| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
| 15 | 0,086 | 0,017 | 0,065 |
| 25 | 0,623 | 0,121 | 0,471 |
| 35 | 0,727 | 0,142 | 0,562 |
| 45 | 0,780 | 0,158 | 0,605 |
| 75 | 0,827 | 0,168 | 0,664 |
| 135 | 0,854 | 0,179 | 0,670 |
| 225 | 0,878 | 0,192 | 0,675 |
| 315 | 0,894 | 0,230 | 0,677 |

TABLA XXVII

| $H_2: CO = 11:3$ | | $P_T = 38 \text{ Kgr/cm}^2$ | |
|------------------|-------|-----------------------------|-------|
| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
| 15 | 0,425 | 0,096 | 0,312 |
| 25 | 0,744 | 0,175 | 0,563 |
| 35 | 0,871 | 0,203 | 0,653 |
| 45 | 0,909 | 0,206 | 0,679 |
| 60 | 0,928 | 0,210 | 0,685 |
| 90 | 0,940 | 0,226 | 0,687 |
| 120 | 0,945 | 0,248 | 0,697 |

TABLA XXVIII

Conversión de 1-hepteno, x_0

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>Et₃P</u> | <u>PhEt₂P</u> | <u>Ph₂EtP</u> | <u>Ph₃P</u> |
|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 30 | 0,005 | 0,005 | 0,060 | 0,020 |
| 60 | 0,006 | 0,010 | 0,190 | 0,145 |
| 90 | 0,007 | 0,020 | 0,330 | 0,330 |
| 120 | 0,008 | 0,025 | 0,450 | 0,490 |
| 150 | 0,009 | 0,030 | 0,570 | 0,605 |
| 180 | 0,010 | 0,035 | 0,650 | 0,695 |
| 210 | 0,011 | 0,040 | 0,725 | 0,780 |
| 240 | 0,012 | 0,045 | 0,775 | 0,845 |
| 270 | 0,013 | 0,050 | 0,825 | 0,875 |
| 300 | 0,014 | 0,055 | 0,855 | 0,900 |
| 360 | 0,015 | 0,065 | 0,900 | 0,935 |
| 420 | 0,018 | 0,080 | 0,930 | 0,960 |

TABLA XXIX

$P(p - Me - C_6H_4)_3$

| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
|------------|-------|-------|-------|
| 20 | 0,018 | - | 0,009 |
| 40 | 0,225 | 0,042 | 0,182 |
| 50 | 0,309 | 0,062 | 0,258 |
| 60 | 0,390 | 0,079 | 0,324 |
| 75 | 0,491 | 0,101 | 0,404 |
| 90 | 0,566 | 0,119 | 0,460 |
| 120 | 0,686 | 0,167 | 0,539 |
| 150 | 0,758 | 0,178 | 0,596 |
| 230 | 0,832 | 0,193 | 0,645 |
| 405 | 0,851 | 0,201 | 0,658 |
| 460 | 0,858 | 0,201 | 0,660 |
| 505 | 0,861 | 0,207 | 0,661 |

TABLA XXX

P(p - MeO - C₆H₄)₃

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,014 | 0,007 | 0,009 |
| 30 | 0,233 | 0,067 | 0,174 |
| 40 | 0,329 | 0,080 | 0,282 |
| 50 | 0,424 | 0,094 | 0,359 |
| 65 | 0,526 | 0,142 | 0,426 |
| 80 | 0,624 | 0,154 | 0,491 |
| 95 | 0,688 | 0,181 | 0,536 |
| 135 | 0,790 | 0,185 | 0,615 |
| 290 | 0,868 | 0,204 | 0,671 |
| 405 | 0,882 | 0,204 | 0,682 |

TABLA XXXI

$P(p - F - C_6H_4)_3$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,054 | 0,021 | 0,036 |
| 25 | 0,346 | 0,062 | 0,288 |
| 35 | 0,531 | 0,099 | 0,447 |
| 50 | 0,668 | 0,133 | 0,543 |
| 65 | 0,733 | 0,172 | 0,584 |
| 95 | 0,775 | 0,185 | 0,600 |
| 245 | 0,815 | 0,192 | 0,626 |
| 335 | 0,823 | 0,202 | 0,628 |

TABLA XXXII

Trietilamina

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,035 | 0,015 | 0,020 |
| 15 | 0,311 | 0,072 | 0,276 |
| 25 | 0,552 | 0,114 | 0,445 |
| 40 | 0,730 | 0,179 | 0,572 |
| 70 | 0,809 | 0,203 | 0,614 |
| 140 | 0,840 | 0,231 | 0,618 |
| 200 | 0,854 | 0,232 | 0,629 |
| 365 | 0,881 | 0,255 | 0,631 |
| 425 | 0,887 | 0,260 | 0,633 |
| 473 | 0,893 | 0,266 | 0,634 |

TABLA XXXIII

Piridina

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,016 | 0,006 | 0,009 |
| 20 | 0,282 | 0,052 | 0,227 |
| 30 | 0,512 | 0,111 | 0,401 |
| 45 | 0,683 | 0,136 | 0,548 |
| 110 | 0,782 | 0,192 | 0,604 |
| 320 | 0,827 | 0,209 | 0,625 |
| 380 | 0,840 | 0,212 | 0,630 |

TABLA XXXIV

| $[(\text{NBD})\text{Rh} \left[\text{P}(\text{p} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3 \right]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | | | |
|--|-------|-------|-------|
| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
| 5 | 0,015 | 0,003 | 0,009 |
| 15 | 0,133 | 0,042 | 0,098 |
| 25 | 0,388 | 0,117 | 0,308 |
| 35 | 0,677 | 0,169 | 0,521 |
| 45 | 0,789 | 0,221 | 0,580 |
| 65 | 0,834 | 0,226 | 0,584 |
| 85 | 0,859 | 0,284 | 0,589 |
| 115 | 0,882 | 0,287 | 0,602 |

TABLA XXXV

| $[(\text{NBD})\text{Rh} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | | | |
|---|-------|-------|-------|
| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
| 10 | 0,123 | 0,054 | 0,075 |
| 20 | 0,211 | 0,109 | 0,128 |
| 30 | 0,400 | 0,193 | 0,191 |
| 40 | 0,529 | 0,249 | 0,231 |
| 55 | 0,590 | 0,295 | 0,271 |
| 70 | 0,690 | 0,354 | 0,308 |
| 100 | 0,810 | 0,430 | 0,351 |
| 160 | 0,898 | 0,500 | 0,379 |
| 220 | 0,931 | 0,521 | 0,395 |

TABLA XXXVI

| $\left[(\text{NBD})\text{Rh} \left[\text{P}(\text{p} - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$ | | | |
|--|-------|-------|-------|
| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
| 10 | 0,208 | 0,071 | 0,131 |
| 20 | 0,796 | 0,237 | 0,558 |
| 30 | 0,861 | 0,288 | 0,561 |
| 90 | 0,918 | 0,360 | 0,562 |
| 150 | 0,939 | 0,365 | 0,584 |

TABLA XXXVII

| $[(\text{NBD})\text{Rh} \left[\text{P}(\text{p} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3 \right]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | | | |
|--|-------|-------|-------|
| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
| 10 | 0,157 | 0,037 | 0,122 |
| 20 | 0,470 | 0,190 | 0,315 |
| 30 | 0,741 | 0,265 | 0,436 |
| 40 | 0,794 | 0,309 | 0,452 |
| 55 | 0,845 | 0,335 | 0,485 |
| 115 | 0,903 | 0,386 | 0,497 |
| 160 | 0,912 | 0,402 | 0,498 |

TABLA XXXVIII

$$\left[(\text{NBD}) \text{Rh} \left[\text{P}(\text{p} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,009 | 0,003 | 0,007 |
| 15 | 0,115 | 0,038 | 0,090 |
| 25 | 0,315 | 0,100 | 0,246 |
| 35 | 0,591 | 0,186 | 0,443 |
| 45 | 0,815 | 0,228 | 0,603 |
| 60 | 0,928 | 0,272 | 0,651 |
| 100 | 0,954 | 0,305 | 0,655 |
| 120 | 0,958 | 0,307 | 0,656 |

TABLA XXXIX

$$\left[(\text{NBD}) \text{Rh} \left[\text{P}(\text{p} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$$

| t min | x ₀ | x ₂ | x ₁ | x ₅ | x ₆ |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5 | 0,010 | - | 0,010 | - | - |
| 15 | 0,120 | 0,020 | 0,055 | - | - |
| 25 | 0,270 | 0,060 | 0,175 | - | - |
| 40 | 0,550 | 0,135 | 0,360 | 0,005 | 0,010 |
| 55 | 0,855 | 0,203 | 0,583 | 0,015 | 0,035 |
| 70 | 0,965 | 0,240 | 0,675 | 0,018 | 0,035 |
| 100 | 1,000 | 0,250 | 0,695 | 0,018 | 0,040 |
| 130 | 1,000 | 0,250 | 0,700 | 0,018 | 0,040 |

TABLA XL

$$\left[(\text{NBD})\text{Rh} \left[\text{P}(\text{p} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$$

| t min | x_0 | x_2 | x_1 | x_5 | x_6 | x_3 | x_4 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 20 | 0,805 | 0,150 | 0,465 | 0,055 | 0,135 | 0,008 | - |
| 35 | 0,965 | 0,225 | 0,560 | 0,045 | 0,120 | 0,015 | - |
| 50 | 0,970 | 0,240 | 0,565 | 0,035 | 0,105 | 0,017 | 0,002 |
| 70 | 0,974 | 0,250 | 0,575 | 0,025 | 0,085 | 0,025 | 0,005 |
| 90 | 0,975 | 0,260 | 0,575 | 0,020 | 0,075 | 0,030 | 0,008 |
| 110 | 0,975 | 0,265 | 0,578 | 0,018 | 0,060 | 0,035 | 0,009 |
| 130 | 0,976 | 0,270 | 0,580 | 0,015 | 0,055 | 0,040 | 0,010 |

TABLA XLI

[NBD] Rh Cl ₂, 2-hepteno (cis)

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₆</u> | <u>x₀</u> | <u>x₅</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> | <u>x₃</u> | <u>x₄</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,069 | - | 0,040 | - | - | 0,007 | - |
| 15 | 0,204 | 0,034 | 0,091 | 0,021 | 0,008 | 0,053 | 0,015 |
| 30 | 0,423 | 0,071 | 0,148 | 0,040 | 0,010 | 0,120 | 0,025 |
| 45 | 0,520 | 0,076 | 0,160 | 0,062 | 0,011 | 0,168 | 0,036 |
| 60 | 0,703 | 0,121 | 0,189 | 0,089 | 0,015 | 0,223 | 0,045 |
| 90 | 0,835 | 0,123 | 0,179 | 0,127 | 0,031 | 0,306 | 0,054 |
| 120 | 0,896 | 0,116 | 0,166 | 0,155 | 0,039 | 0,343 | 0,062 |
| 150 | 0,932 | 0,102 | 0,136 | 0,184 | 0,047 | 0,385 | 0,068 |
| 180 | 0,959 | 0,095 | 0,115 | 0,205 | 0,055 | 0,408 | 0,073 |
| 250 | 0,978 | 0,058 | 0,073 | 0,234 | 0,073 | 0,456 | 0,080 |
| 310 | 0,987 | 0,037 | 0,046 | 0,255 | 0,079 | 0,484 | 0,084 |

TABLA XLII

| <u>[(NBD) Rh Cl]₂, trietilamina</u> | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
| 10 | 0,316 | 0,090 | 0,229 |
| 20 | 0,852 | 0,249 | 0,595 |
| 30 | 0,959 | 0,270 | 0,680 |
| 45 | 0,970 | 0,281 | 0,692 |
| 105 | 0,981 | 0,283 | 0,700 |

TABLA XLIII

Cataliz. neutro : $[\text{Cl}(\text{CO}) \text{Rh} (\text{Ph}_3\text{P})_2]$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,022 | - | 0,029 |
| 20 | 0,133 | 0,043 | 0,116 |
| 30 | 0,295 | 0,077 | 0,242 |
| 40 | 0,455 | 0,117 | 0,374 |
| 50 | 0,600 | 0,155 | 0,484 |
| 65 | 0,754 | 0,197 | 0,587 |
| 95 | 0,909 | 0,232 | 0,692 |
| 170 | 0,968 | 0,246 | 0,729 |

TABLA XLIV

$P_T = 20 \text{ Kgr/cm}^2$

| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
|------------|-------|-------|-------|
| 30 | 0,146 | 0,032 | 0,109 |
| 60 | 0,356 | 0,084 | 0,290 |
| 90 | 0,686 | 0,161 | 0,634 |
| 110 | 0,798 | 0,192 | 0,669 |
| 130 | 0,841 | 0,194 | 0,685 |
| 190 | 0,874 | 0,204 | 0,673 |
| 340 | 0,893 | 0,225 | 0,673 |

TABLA XLV

$P_T = 26 \text{ Kgr/cm}^2$

| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
|------------|-------|-------|-------|
| 20 | 0,130 | 0,040 | 0,090 |
| 30 | 0,333 | 0,096 | 0,308 |
| 55 | 0,704 | 0,167 | 0,542 |
| 70 | 0,844 | 0,206 | 0,651 |
| 90 | 0,893 | 0,227 | 0,688 |
| 120 | 0,910 | 0,218 | 0,692 |

TABLA XLVI

$P_T = 32 \text{ Kgr/cm}^2$

| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
|------------|-------|-------|-------|
| 10 | 0,044 | 0,009 | 0,033 |
| 20 | 0,133 | 0,041 | 0,095 |
| 30 | 0,507 | 0,127 | 0,379 |
| 40 | 0,762 | 0,183 | 0,554 |
| 50 | 0,921 | 0,217 | 0,658 |
| 80 | 0,943 | 0,240 | 0,697 |
| 140 | 0,959 | 0,269 | 0,698 |

TABLA XLVII

$P_t = 38 \text{ Kgr/cm}^2$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,028 | 0,007 | 0,027 |
| 20 | 0,224 | 0,052 | 0,183 |
| 30 | 0,490 | 0,120 | 0,369 |
| 40 | 0,732 | 0,177 | 0,563 |
| 50 | 0,868 | 0,218 | 0,650 |
| 60 | 0,949 | 0,225 | 0,687 |
| 70 | 0,946 | 0,246 | 0,738 |
| 100 | 0,961 | 0,248 | 0,713 |

TABLA XLVIII

$P_T = 42 \text{ Kgr/cm}^2$

| t min | x_0 | x_2 | x_1 |
|------------|-------|-------|-------|
| 15 | 0,138 | 0,029 | 0,103 |
| 30 | 0,481 | 0,150 | 0,372 |
| 45 | 0,776 | 0,189 | 0,586 |
| 60 | 0,894 | 0,214 | 0,685 |
| 150 | 0,959 | 0,254 | 0,709 |

TABLA XLIX

$P_T = 50 \text{ Kgr/cm}^2$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,036 | 0,018 | 0,031 |
| 25 | 0,412 | 0,103 | 0,280 |
| 40 | 0,698 | 0,177 | 0,542 |
| 55 | 0,894 | 0,230 | 0,677 |
| 85 | 0,961 | 0,249 | 0,716 |
| 175 | 0,976 | 0,256 | 0,722 |

TABLA L

$P_T = 80 \text{ Kgr/cm}^2$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,003 | - | - |
| 10 | 0,058 | 0,018 | 0,040 |
| 15 | 0,112 | 0,035 | 0,094 |
| 20 | 0,229 | 0,084 | 0,160 |
| 25 | 0,333 | 0,093 | 0,263 |
| 30 | 0,475 | 0,134 | 0,379 |
| 35 | 0,584 | 0,159 | 0,455 |
| 45 | 0,758 | 0,204 | 0,587 |
| 55 | 0,881 | 0,231 | 0,670 |
| 65 | 0,939 | 0,247 | 0,705 |
| 85 | 0,962 | 0,251 | 0,717 |
| 120 | 0,979 | 0,259 | 0,723 |

TABLA LI

Temperatura = 40°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 30 | 0,002 | - | - |
| 65 | 0,009 | - | - |
| 105 | 0,019 | 0,014 | 0,011 |
| 270 | 0,053 | 0,010 | 0,033 |
| 345 | 0,067 | 0,013 | 0,046 |
| 370 | 0,087 | 0,014 | 0,060 |
| 450 | 0,103 | 0,020 | 0,075 |
| 610 | 0,146 | 0,029 | 0,111 |
| 765 | 0,187 | 0,039 | 0,148 |
| 890 | 0,233 | 0,065 | 0,188 |
| 1020 | 0,267 | 0,069 | 0,214 |
| 1215 | 0,333 | 0,068 | 0,266 |
| 1635 | 0,445 | 0,095 | 0,357 |
| 2085 | 0,576 | 0,126 | 0,461 |
| 2475 | 0,722 | 0,163 | 0,571 |
| 2865 | 0,851 | 0,200 | 0,664 |
| 3135 | 0,919 | 0,205 | 0,723 |

TABLA LII

Temperatura = 50°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,002 | - | - |
| 75 | 0,019 | 0,005 | 0,011 |
| 135 | 0,043 | 0,018 | 0,033 |
| 255 | 0,090 | 0,031 | 0,072 |
| 375 | 0,145 | 0,039 | 0,114 |
| 435 | 0,189 | 0,052 | 0,149 |
| 495 | 0,265 | 0,058 | 0,215 |
| 585 | 0,304 | 0,080 | 0,250 |
| 705 | 0,358 | 0,092 | 0,294 |
| 825 | 0,428 | 0,108 | 0,350 |
| 915 | 0,478 | 0,121 | 0,391 |
| 975 | 0,536 | 0,123 | 0,434 |
| 1065 | 0,579 | 0,133 | 0,471 |
| 1155 | 0,629 | 0,156 | 0,506 |
| 1245 | 0,682 | 0,168 | 0,542 |
| 1335 | 0,731 | 0,180 | 0,579 |
| 1350 | 0,741 | 0,183 | 0,594 |
| 1440 | 0,785 | 0,193 | 0,614 |
| 1550 | 0,833 | 0,202 | 0,649 |

TABLA LIII

Temperatura = 60°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | - | - | - |
| 35 | 0,029 | 0,008 | 0,019 |
| 65 | 0,060 | 0,032 | 0,047 |
| 95 | 0,078 | 0,040 | 0,073 |
| 125 | 0,128 | 0,052 | 0,103 |
| 185 | 0,197 | 0,068 | 0,167 |
| 250 | 0,282 | 0,088 | 0,231 |
| 305 | 0,360 | 0,108 | 0,284 |
| 365 | 0,421 | 0,121 | 0,329 |
| 425 | 0,501 | 0,138 | 0,386 |
| 485 | 0,582 | 0,160 | 0,447 |
| 575 | 0,647 | 0,179 | 0,506 |
| 635 | 0,701 | 0,190 | 0,543 |
| 755 | 0,803 | 0,214 | 0,616 |
| 875 | 0,884 | 0,221 | 0,676 |
| 995 | 0,936 | 0,242 | 0,701 |

TABLA LIV

Temperatura = 70°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | 0,005 | - | 0,006 |
| 60 | 0,110 | 0,028 | 0,088 |
| 120 | 0,274 | 0,077 | 0,225 |
| 180 | 0,461 | 0,122 | 0,367 |
| 240 | 0,618 | 0,158 | 0,482 |
| 300 | 0,755 | 0,190 | 0,584 |
| 360 | 0,861 | 0,214 | 0,660 |
| 420 | 0,929 | 0,233 | 0,699 |
| 480 | 0,965 | 0,233 | 0,732 |

TABLA LV

Temperatura = 80°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,011 | 0,012 | 0,010 |
| 25 | 0,071 | 0,028 | 0,052 |
| 40 | 0,154 | 0,041 | 0,114 |
| 55 | 0,251 | 0,096 | 0,203 |
| 70 | 0,352 | 0,117 | 0,275 |
| 85 | 0,455 | 0,143 | 0,350 |
| 100 | 0,540 | 0,166 | 0,407 |
| 120 | 0,644 | 0,168 | 0,489 |
| 180 | 0,875 | 0,237 | 0,647 |
| 300 | 0,983 | 0,262 | 0,722 |

TABLA LVI

Temperatura = 90°C

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,013 | 0,012 | 0,011 |
| 25 | 0,130 | 0,060 | 0,105 |
| 40 | 0,304 | 0,107 | 0,238 |
| 55 | 0,471 | 0,152 | 0,352 |
| 70 | 0,632 | 0,193 | 0,472 |
| 85 | 0,764 | 0,229 | 0,557 |
| 105 | 0,877 | 0,250 | 0,637 |
| 165 | 0,976 | 0,270 | 0,708 |

TABLA LVII

| <u>Temperatura = 100°C</u> (1000 r.p.m.) | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
| 10 | 0,035 | 0,017 | 0,025 |
| 25 | 0,422 | 0,115 | 0,290 |
| 40 | 0,700 | 0,182 | 0,557 |
| 55 | 0,885 | 0,225 | 0,670 |
| 85 | 0,958 | 0,250 | 0,715 |
| 170 | 0,975 | 0,254 | 0,721 |

TABLA LVIII

Conc. rodio = 0,0845 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | - | - | - |
| 20 | 0,106 | 0,038 | 0,111 |
| 30 | 0,222 | 0,104 | 0,166 |
| 40 | 0,341 | 0,137 | 0,223 |
| 50 | 0,461 | 0,189 | 0,361 |
| 70 | 0,652 | 0,230 | 0,453 |
| 100 | 0,880 | 0,247 | 0,663 |
| 160 | 0,940 | 0,267 | 0,648 |
| 250 | 0,961 | 0,286 | 0,651 |

TABLA LIX

Conc. rodio = 0,169 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,025 | 0,007 | 0,016 |
| 20 | 0,116 | 0,032 | 0,093 |
| 30 | 0,253 | 0,067 | 0,198 |
| 40 | 0,381 | 0,103 | 0,299 |
| 50 | 0,511 | 0,137 | 0,394 |
| 60 | 0,627 | 0,168 | 0,477 |
| 70 | 0,739 | 0,197 | 0,560 |
| 85 | 0,846 | 0,230 | 0,627 |
| 100 | 0,908 | 0,243 | 0,670 |
| 160 | 0,950 | 0,261 | 0,693 |
| 230 | 0,961 | 0,268 | 0,695 |

TABLA LX

Conc. rodio = 0,338 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,034 | 0,023 | 0,022 |
| 20 | 0,165 | 0,046 | 0,121 |
| 30 | 0,330 | 0,096 | 0,251 |
| 40 | 0,522 | 0,147 | 0,393 |
| 50 | 0,689 | 0,186 | 0,517 |
| 65 | 0,844 | 0,263 | 0,600 |
| 80 | 0,906 | 0,260 | 0,653 |
| 165 | 0,942 | 0,271 | 0,670 |

TABLA LXI

Conc. rodio = 1,352 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,072 | 0,036 | 0,041 |
| 20 | 0,259 | 0,068 | 0,218 |
| 30 | 0,458 | 0,126 | 0,336 |
| 40 | 0,648 | 0,164 | 0,473 |
| 50 | 0,778 | 0,209 | 0,579 |
| 65 | 0,895 | 0,244 | 0,659 |
| 95 | 0,959 | 0,262 | 0,699 |

TABLA LXII

Conc. rodio = 2,704 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,061 | 0,018 | 0,052 |
| 20 | 0,223 | 0,057 | 0,190 |
| 30 | 0,397 | 0,101 | 0,331 |
| 40 | 0,535 | 0,120 | 0,415 |
| 50 | 0,643 | 0,158 | 0,525 |
| 60 | 0,737 | 0,186 | 0,594 |
| 90 | 0,894 | 0,224 | 0,692 |
| 120 | 0,959 | 0,238 | 0,729 |
| 180 | 0,976 | 0,239 | 0,745 |

TABLA LXIII

Conc. rodio = 5,408 mM

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,057 | 0,020 | 0,032 |
| 20 | 0,194 | 0,055 | 0,141 |
| 30 | 0,332 | 0,095 | 0,273 |
| 40 | 0,447 | 0,109 | 0,374 |
| 50 | 0,560 | 0,142 | 0,456 |
| 60 | 0,660 | 0,160 | 0,539 |
| 80 | 0,805 | 0,194 | 0,638 |
| 140 | 0,952 | 0,229 | 0,729 |
| 185 | 0,973 | 0,233 | 0,744 |

TABLA LXIV

Exc. Ph₃ P = 0/1

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,024 | 0,006 | 0,018 |
| 20 | 0,228 | 0,061 | 0,184 |
| 30 | 0,534 | 0,139 | 0,416 |
| 40 | 0,666 | 0,199 | 0,484 |
| 85 | 0,793 | 0,255 | 0,545 |
| 115 | 0,839 | 0,282 | 0,556 |
| 190 | 0,895 | 0,322 | 0,569 |
| 250 | 0,924 | 0,335 | 0,587 |

TABLA LXV

Exc. Ph₃ P = 1/1

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,025 | 0,010 | 0,033 |
| 20 | 0,239 | 0,066 | 0,196 |
| 30 | 0,549 | 0,146 | 0,430 |
| 40 | 0,800 | 0,212 | 0,628 |
| 55 | 0,878 | 0,255 | 0,653 |
| 75 | 0,907 | 0,260 | 0,655 |
| 115 | 0,923 | 0,274 | 0,655 |
| 175 | 0,944 | 0,300 | 0,655 |
| 235 | 0,963 | 0,311 | 0,656 |

TABLA LXVI

Exc. Ph₃ P = 2/1

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,069 | 0,020 | 0,055 |
| 20 | 0,302 | 0,082 | 0,233 |
| 30 | 0,626 | 0,165 | 0,474 |
| 45 | 0,833 | 0,267 | 0,580 |
| 75 | 0,868 | 0,283 | 0,598 |
| 165 | 0,924 | 0,300 | 0,625 |

TABLA LXVII

Exc. Ph₃ P = 4/1

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,046 | 0,023 | 0,031 |
| 20 | 0,217 | 0,064 | 0,164 |
| 30 | 0,442 | 0,129 | 0,349 |
| 45 | 0,768 | 0,233 | 0,568 |
| 75 | 0,932 | 0,282 | 0,660 |
| 105 | 0,939 | 0,286 | 0,660 |
| 195 | 0,959 | 0,300 | 0,665 |

TABLA LXVIII

Exc. Ph₃ P = 20/1

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,046 | 0,010 | 0,037 |
| 20 | 0,196 | 0,053 | 0,153 |
| 30 | 0,390 | 0,104 | 0,298 |
| 40 | 0,558 | 0,167 | 0,416 |
| 55 | 0,757 | 0,226 | 0,557 |
| 70 | 0,871 | 0,251 | 0,633 |
| 100 | 0,945 | 0,252 | 0,697 |
| 170 | 0,960 | 0,259 | 0,704 |

TABLA LXIX

H₂: CO = 40:10

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 20 | 0,448 | 0,104 | 0,353 |
| 30 | 0,730 | 0,177 | 0,574 |
| 45 | 0,873 | 0,219 | 0,667 |
| 60 | 0,921 | 0,230 | 0,700 |
| 120 | 0,947 | 0,233 | 0,719 |
| 180 | 0,954 | 0,240 | 0,717 |
| 240 | 0,961 | 0,242 | 0,723 |

TABLA LXX

H₂:CO = 35:15

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,031 | 0,009 | 0,023 |
| 15 | 0,353 | 0,088 | 0,277 |
| 30 | 0,858 | 0,239 | 0,635 |
| 45 | 0,939 | 0,258 | 0,678 |
| 90 | 0,954 | 0,261 | 0,697 |
| 150 | 0,965 | 0,270 | 0,699 |

TABLA LXXI

H₂:CO = 30:20

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,045 | 0,013 | 0,039 |
| 20 | 0,216 | 0,054 | 0,174 |
| 30 | 0,424 | 0,105 | 0,340 |
| 45 | 0,744 | 0,213 | 0,563 |
| 60 | 0,894 | 0,237 | 0,671 |
| 80 | 0,949 | 0,247 | 0,708 |
| 240 | 0,975 | 0,241 | 0,735 |

TABLA LXXII

H₂:CO = 20:30

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,041 | - | - |
| 15 | 0,074 | 0,021 | 0,059 |
| 30 | 0,312 | 0,108 | 0,240 |
| 50 | 0,665 | 0,201 | 0,486 |
| 60 | 0,824 | 0,223 | 0,613 |
| 75 | 0,928 | 0,273 | 0,662 |
| 90 | 0,953 | 0,286 | 0,674 |
| 150 | 0,962 | 0,287 | 0,678 |

TABLA LXXIII

H₂:CO = 15:35

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,023 | 0,015 | 0,015 |
| 20 | 0,096 | 0,034 | 0,080 |
| 30 | 0,226 | 0,065 | 0,176 |
| 45 | 0,434 | 0,158 | 0,323 |
| 60 | 0,642 | 0,226 | 0,472 |
| 75 | 0,781 | 0,234 | 0,578 |
| 105 | 0,926 | 0,269 | 0,665 |
| 165 | 0,949 | 0,278 | 0,666 |
| 285 | 0,950 | 0,289 | 0,667 |

TABLA LXXIV

H₂:CO = 60:20

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,030 | 0,005 | 0,030 |
| 10 | 0,139 | 0,041 | 0,101 |
| 15 | 0,273 | 0,077 | 0,221 |
| 20 | 0,444 | 0,119 | 0,369 |
| 25 | 0,577 | 0,152 | 0,458 |
| 30 | 0,718 | 0,186 | 0,579 |
| 35 | 0,800 | 0,202 | 0,623 |
| 45 | 0,903 | 0,226 | 0,693 |
| 90 | 0,975 | 0,246 | 0,733 |

TABLA LXXV

H₂:CO = 50:30

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,009 | - | 0,010 |
| 10 | 0,092 | 0,022 | 0,071 |
| 15 | 0,195 | 0,061 | 0,159 |
| 20 | 0,335 | 0,109 | 0,226 |
| 25 | 0,464 | 0,123 | 0,359 |
| 30 | 0,592 | 0,166 | 0,480 |
| 35 | 0,716 | 0,189 | 0,550 |
| 50 | 0,901 | 0,260 | 0,659 |
| 65 | 0,975 | 0,271 | 0,710 |

TABLA LXXVI

H₂:CO = 30:50

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,001 | - | - |
| 10 | 0,028 | 0,008 | 0,020 |
| 15 | 0,044 | 0,013 | 0,039 |
| 20 | 0,101 | 0,039 | 0,067 |
| 25 | 0,158 | 0,044 | 0,132 |
| 30 | 0,245 | 0,079 | 0,165 |
| 35 | 0,305 | 0,088 | 0,248 |
| 40 | 0,401 | 0,116 | 0,338 |
| 45 | 0,482 | 0,137 | 0,387 |
| 50 | 0,583 | 0,140 | 0,492 |
| 55 | 0,650 | 0,178 | 0,513 |
| 70 | 0,823 | 0,229 | 0,624 |
| 100 | 0,962 | 0,255 | 0,712 |
| 130 | 0,977 | 0,261 | 0,715 |

TABLA LXXVII

H₂:CO = 20:60

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,019 | 0,008 | 0,009 |
| 20 | 0,074 | 0,031 | 0,068 |
| 30 | 0,158 | 0,047 | 0,132 |
| 40 | 0,248 | 0,078 | 0,223 |
| 50 | 0,342 | 0,100 | 0,289 |
| 60 | 0,445 | 0,123 | 0,367 |
| 75 | 0,594 | 0,206 | 0,450 |
| 90 | 0,728 | 0,236 | 0,550 |
| 105 | 0,836 | 0,243 | 0,628 |
| 135 | 0,944 | 0,259 | 0,701 |
| 210 | 0,980 | 0,274 | 0,710 |

TABLA LXXVIII

$H_2:CO:N_2 = 20:20:40$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,011 | 0,003 | 0,009 |
| 10 | 0,045 | 0,009 | 0,036 |
| 15 | 0,053 | 0,013 | 0,043 |
| 20 | 0,132 | 0,051 | 0,101 |
| 25 | 0,158 | 0,061 | 0,131 |
| 35 | 0,317 | 0,084 | 0,270 |
| 40 | 0,424 | 0,108 | 0,347 |
| 45 | 0,482 | 0,115 | 0,390 |
| 55 | 0,618 | 0,155 | 0,491 |
| 65 | 0,735 | 0,180 | 0,577 |
| 80 | 0,858 | 0,212 | 0,673 |
| 115 | 0,949 | 0,241 | 0,717 |
| 180 | 0,964 | 0,249 | 0,724 |

TABLA LXXIX

$H_2:CO:N_2 = 20:40:20$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,012 | - | 0,010 |
| 20 | 0,068 | 0,020 | 0,061 |
| 30 | 0,138 | 0,041 | 0,131 |
| 40 | 0,221 | 0,061 | 0,196 |
| 50 | 0,322 | 0,091 | 0,275 |
| 60 | 0,422 | 0,116 | 0,347 |
| 75 | 0,554 | 0,155 | 0,456 |
| 90 | 0,692 | 0,207 | 0,550 |
| 120 | 0,866 | 0,267 | 0,630 |
| 150 | 0,963 | 0,246 | 0,728 |
| 270 | 0,977 | 0,257 | 0,727 |

TABLA LXXX

$H_2:CO:N_2 = 20:50:10$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 0,015 | 0,007 | 0,009 |
| 20 | 0,075 | 0,030 | 0,070 |
| 30 | 0,140 | 0,042 | 0,112 |
| 40 | 0,239 | 0,072 | 0,210 |
| 50 | 0,345 | 0,096 | 0,284 |
| 65 | 0,506 | 0,182 | 0,396 |
| 80 | 0,672 | 0,224 | 0,509 |
| 95 | 0,791 | 0,224 | 0,596 |
| 125 | 0,935 | 0,294 | 0,660 |
| 165 | 0,972 | 0,261 | 0,720 |
| 245 | 0,980 | 0,269 | 0,716 |



TABLA LXXXI

$H_2:CO:N_2 = 30:20:30$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,008 | - | - |
| 10 | 0,040 | 0,010 | 0,030 |
| 15 | 0,072 | 0,020 | 0,073 |
| 20 | 0,158 | 0,060 | 0,101 |
| 25 | 0,240 | 0,065 | 0,218 |
| 30 | 0,352 | 0,095 | 0,318 |
| 35 | 0,451 | 0,115 | 0,375 |
| 50 | 0,714 | 0,222 | 0,544 |
| 65 | 0,860 | 0,251 | 0,639 |
| 95 | 0,945 | 0,272 | 0,683 |

TABLA LXXXII

$H_2:CO:N_2 = 40:20:20$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,010 | - | - |
| 10 | 0,070 | 0,021 | 0,051 |
| 15 | 0,120 | 0,032 | 0,125 |
| 20 | 0,218 | 0,057 | 0,189 |
| 25 | 0,333 | 0,084 | 0,266 |
| 30 | 0,455 | 0,116 | 0,376 |
| 35 | 0,555 | 0,140 | 0,449 |
| 45 | 0,713 | 0,182 | 0,568 |
| 60 | 0,869 | 0,223 | 0,668 |
| 75 | 0,936 | 0,256 | 0,698 |
| 105 | 0,968 | 0,247 | 0,728 |

TABLA LXXXIII

$H_2:CO:N_2 = 50:20:10$

| <u>t</u> <u>min</u> | <u>x₀</u> | <u>x₂</u> | <u>x₁</u> |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 0,005 | - | - |
| 10 | 0,110 | 0,031 | 0,081 |
| 15 | 0,275 | 0,081 | 0,255 |
| 20 | 0,469 | 0,136 | 0,397 |
| 25 | 0,652 | 0,165 | 0,519 |
| 30 | 0,781 | 0,204 | 0,618 |
| 35 | 0,864 | 0,222 | 0,666 |
| 45 | 0,932 | 0,235 | 0,712 |
| 60 | 0,963 | 0,280 | 0,690 |
| 90 | 0,969 | 0,250 | 0,724 |

IV. DISCUSION DE RESULTADOS

IV. DISCUSION DE RESULTADOS

En este apartado se pretende analizar los datos de conversión y selectividad obtenidos con los ensayos de hidroformilación llevados a cabo utilizando como olefina 1-hepteno y como precursor, en la mayor parte de los casos, el dímero $[(NBD)RhCl]_2$.

Fundamentalmente, estos ensayos consistieron en: seleccionar un disolvente adecuado, observar la influencia de distintas fosfinas que pueden formar parte del catalizador como ligando, comparar el comportamiento de las especies generadas a partir del precursor dímero $[(NBD)RhCl]_2$ y de otros precursores de naturaleza catiónica y neutra, estudiar el proceso de isomerización que en algunos casos se produce conjuntamente con el de hidroformilación y, por último, observar la posible influencia de las distintas variables de operación, determinando las condiciones bajo las cuales el proceso no está controlado por transferencia de materia, en orden a obtener una ecuación global de velocidad.

El grado de conversión y la selectividad se han definido de la forma siguiente:

$$\text{Conversión: } x_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \quad [1]$$

$$\text{Selectividad: } S_{AN} = \frac{[A_1]}{[A_1] + [A_2]} \times 100 \quad [2]$$

donde,

x_i , conversión de la especie i , tanto por uno.

C_{i0} , concentración inicial de la especie i , moles/l.

C_i , concentración de la especie i , moles/l.

S_{AN} , selectividad a n-octanal, tanto por ciento.

$[A_1]$, Concentración de n-octanal, moles/l.

$[A_2]$, concentración de 2-metilheptanal, moles/l.

La selectividad es calculada a partir de los valores finales de concentración.

IV.a. Ensayos previos

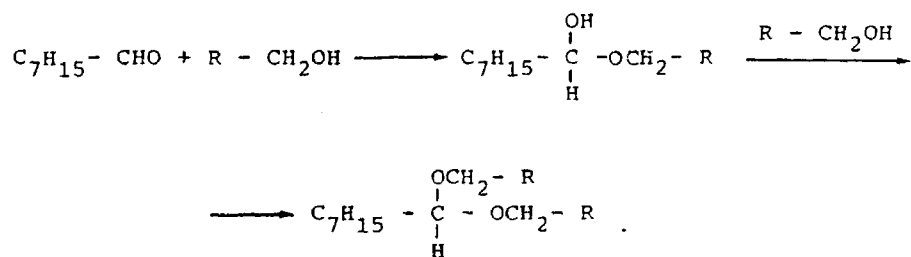
IV.a.1. Disolventes

Con fines comparativos se han representado en la figura 4 los valores de concentración de olefina frente al tiempo de reacción para cada uno de los disolventes ensayados a 100°C y una presión total de 14 Kgr/cm² y que se describen en el apartado III.a.3 de resultados experimentales.

Se puede observar claramente que la actividad catalítica del complejo organometálico objeto de estudio: [(NBD) Rh Cl]₂ varía notablemente en función del disolvente empleado como medio de reacción. El orden de actividad, de los disolventes es: metanol > metoxietanol > acetona > dioxano > benceno > acetofenona. Observandose un salto brusco de actividad entre los tres primeros y los tres últimos.

Es de hacer notar que con benceno y sobre todo con acetofenona, la reacción presenta un notable periodo de inducción.

Así mismo, se comprobó que los aldehidos formados, reaccionan con los alcoholes, cuando éstos se emplean como disolventes según el siguiente esquema:



acetales que se separaron por cromatografía de gases y fueron identificados mediante espectroscopía de masas.

Por otro lado se llevaron a cabo tres ensayos a 90°C y una presión total de 50 Kgr/cm² utilizando metanol, etanol y butanol respectivamente, con lo que se pretendió observar la posible influencia que sobre la actividad del catalizador, podrían tener las distintas propiedades dieléctricas de éstos.

En las figuras 5, 6 y 7 se puede observar la variación de las concentraciones de olefina, aldehído lineal, aldehído ramificado y la de los dos acetales correspondientes, en función del tiempo de reacción para estos tres últimos ensayos.

En las mismas condiciones de operación se llevaron a cabo otros ensayos empleando acetona y acetofenona como disolventes. En la figura 8 se puede observar la evolución de la olefina y los aldehídos empleando la acetofenona, a modo de ejemplo.

Con estos ensayos se pretendió observar primeramente si las propiedades dieléctricas del medio influyen en la actividad catalítica y también si se daba reproducibilidad en el orden de actividad para los distintos disolventes con respecto a los ensayos llevados a cabo a baja presión.

Los datos obtenidos, que se representan en la figura 9, parecen indicar que la actividad del catalizador es independiente de la constante dieléctrica del medio (igual actividad de la especie activa con los tres alcoholes), así como que existe la misma secuencia de actividad, en función de los distintos disolventes, que la obtenida en los ensayos a baja presión.

Dado que el empleo de alcoholes, como disolventes, presentaba el inconveniente de la formación de acetales, se escogió la acetona como disolvente más apropiado para llevar a cabo la reacción de hidroformilación.

Varios autores han señalado la importancia que sobre la reacción de hidroformilación tiene la elección de disolvente. Así, algunos indican la influencia de las propiedades polares de éste sobre la velocidad de reacción (61) (62) (63) (64), otros la influencia de la capacidad protónica del disolvente (66) así como con la capacidad halógeno aceptora en el caso de empleo de compuestos clorados de rodio como catalizadores (24) (65).

119-1

- ▲ ACETOFENONA
- BENCENO
- △ DIOXANO
- ▽ ACETONA
- METOXIETANOL
- METANOL

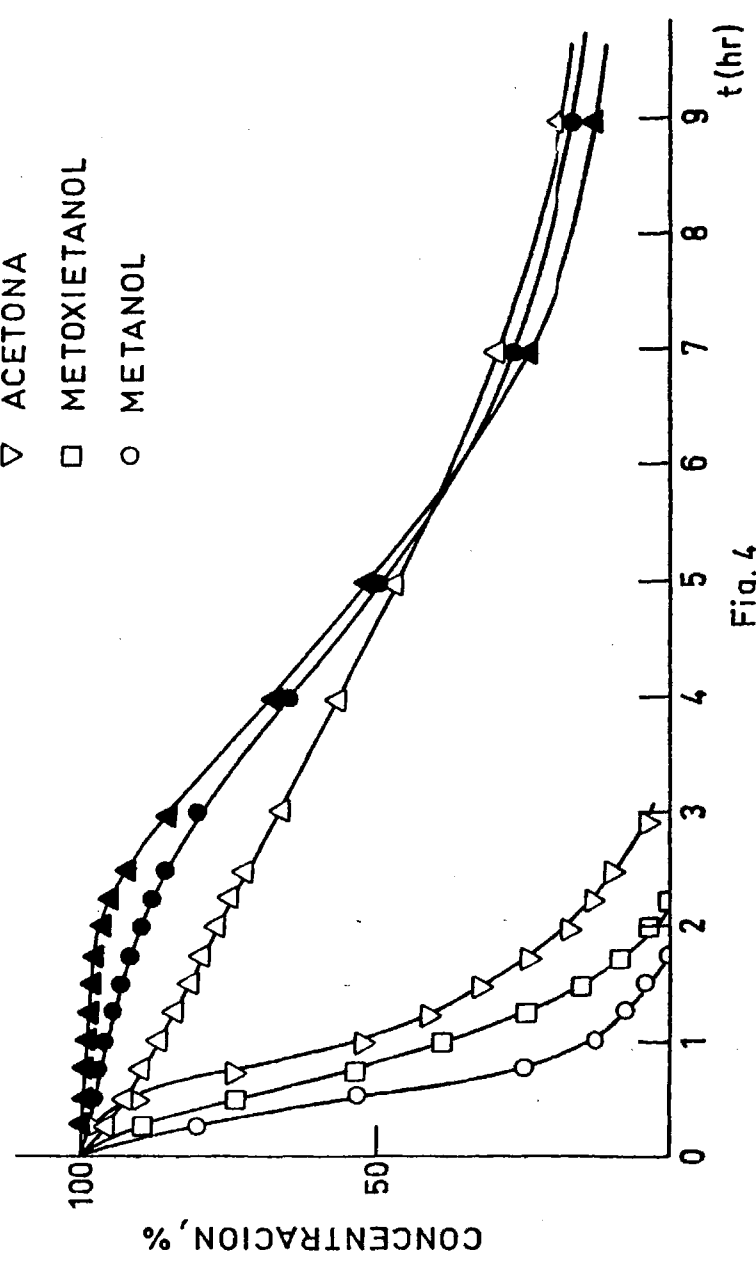


Fig. 4

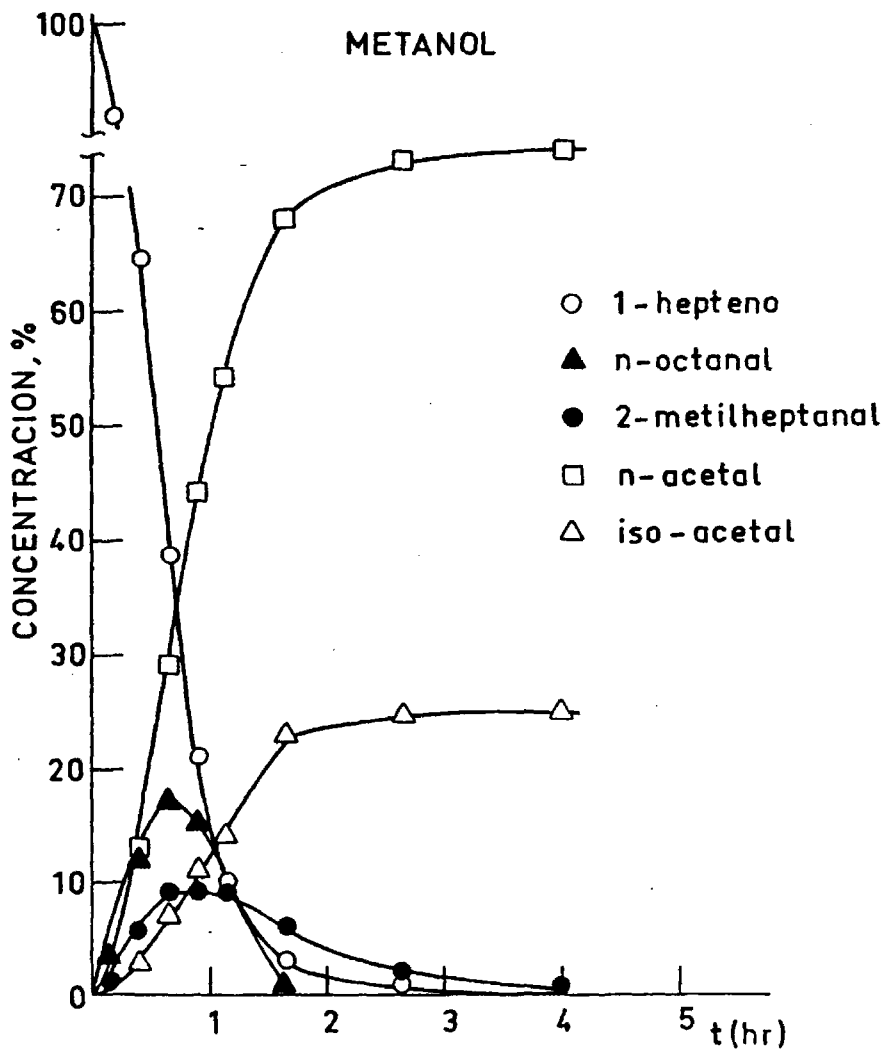


Fig. 5

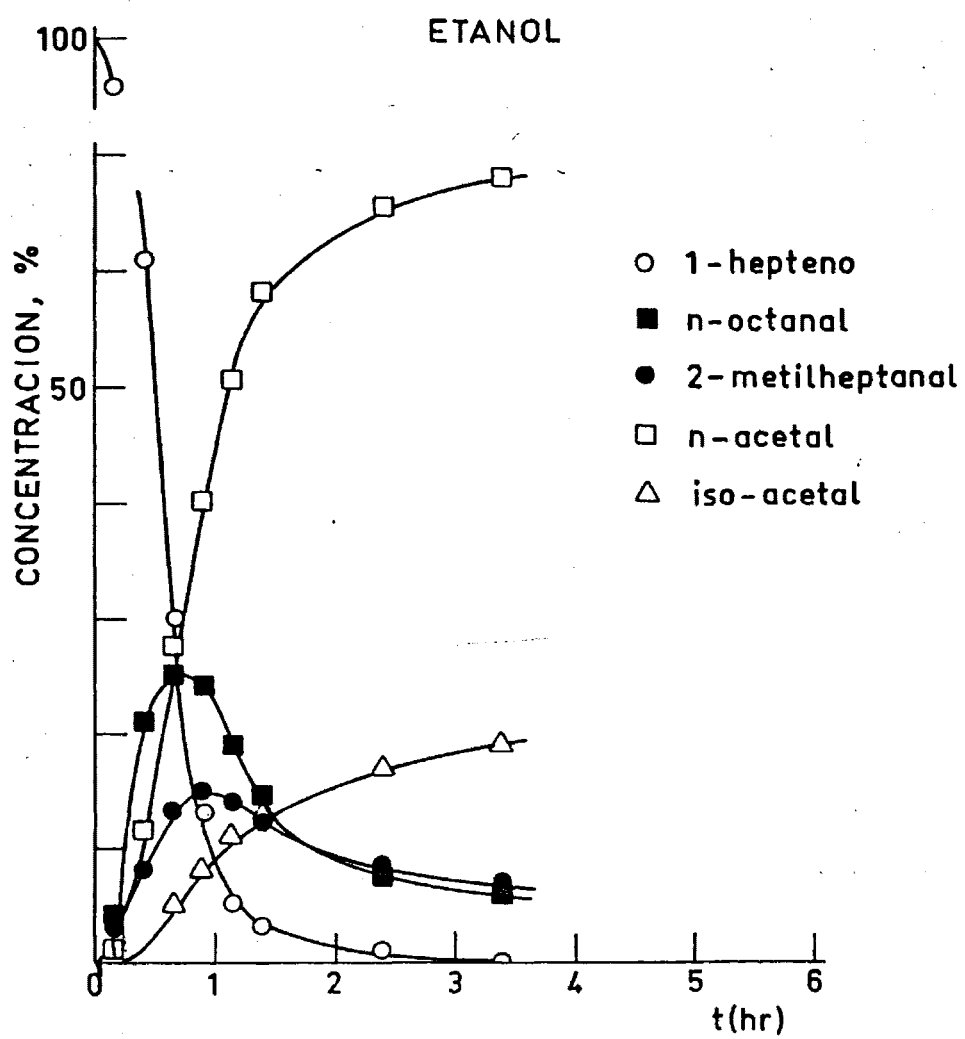


Fig. 6

119-4

BUTANOL

- ▲ 1-hepteno
- n-octanal
- 2-metilheptanal
- n-acetal
- △ iso-acetal

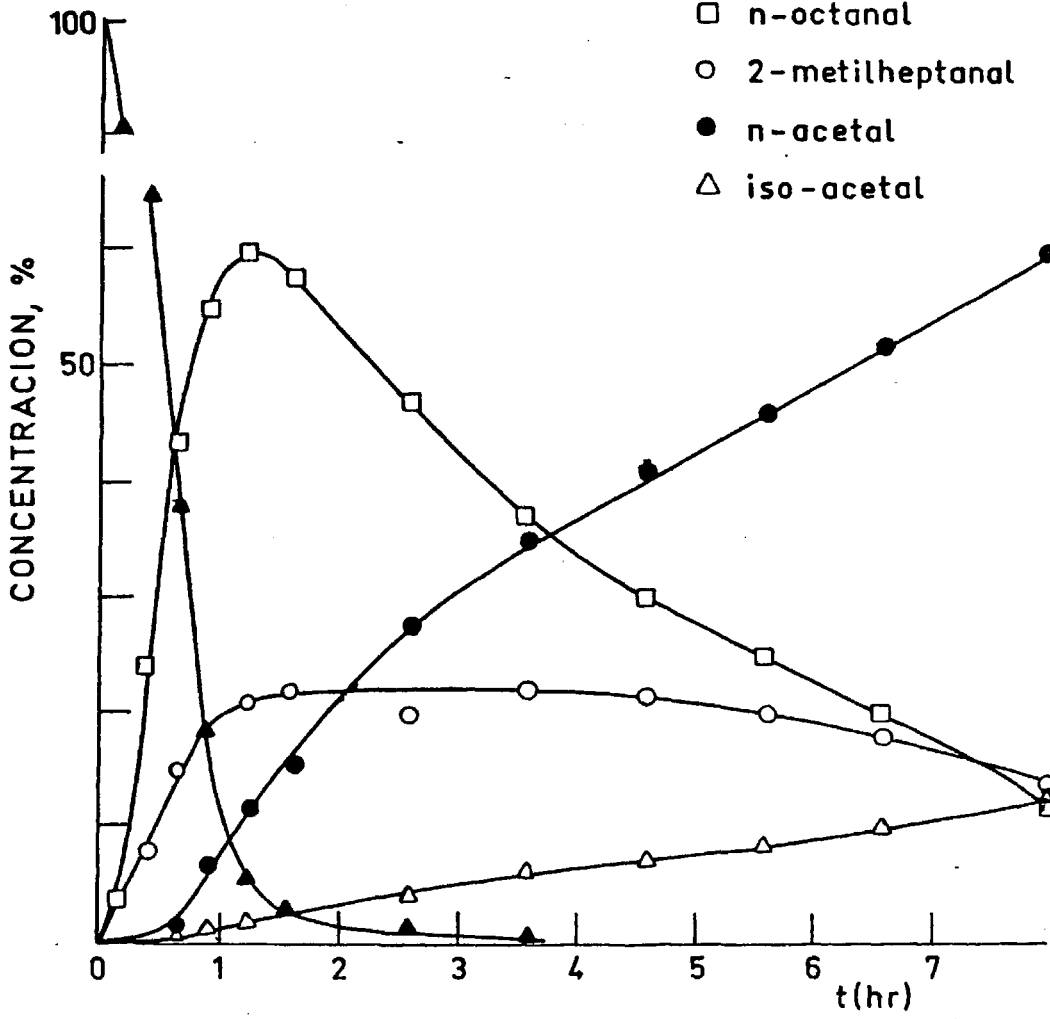


Fig. 7

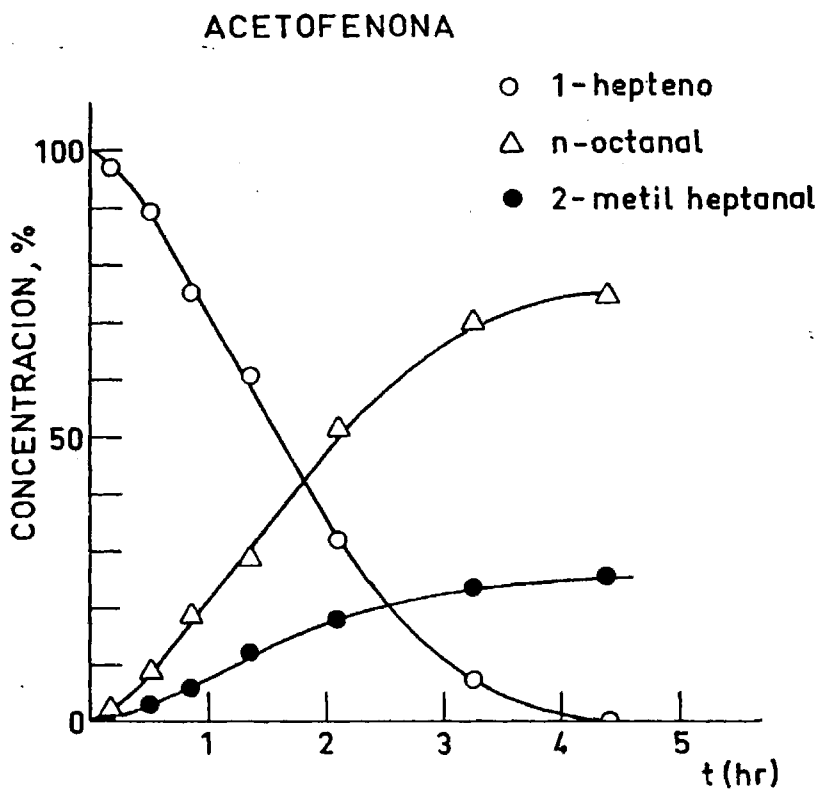


Fig. 8

119-6

- ▲ METANOL
- BUTANOL
- ETANOL
- △ ACETONA
- ACETOFENONA

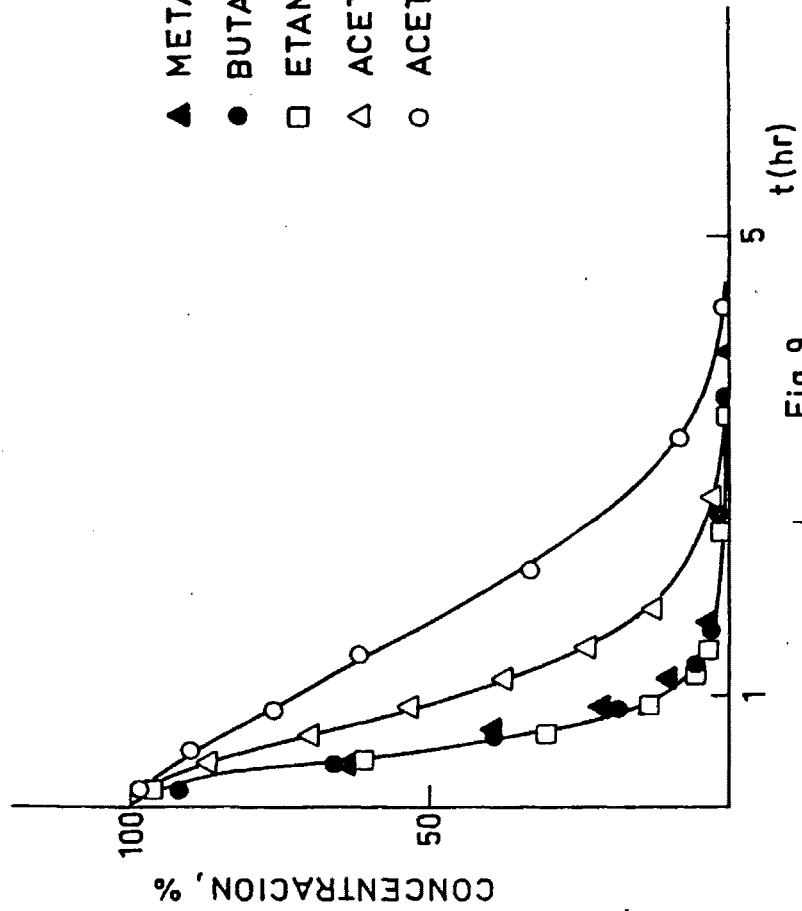
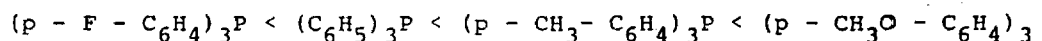


Fig.9

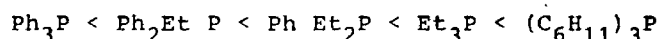
IV.a.2. Catalizador modificado con diferentes fosfinas

Se llevó a cabo un estudio del posible efecto que, sobre la velocidad de reacción, pudieran tener distintas fosfinas atendiendo a las diferencias de basicidad y a los efectos estéricos que éstas presentan, así como del empleo de difosfinas y diarsinas.

Se seleccionó un primer grupo de fosfinas en las que solamente se presentan diferencias de basicidad, cuyo orden varía de la forma siguiente:



Un segundo grupo lo constituyen aquellas fosfinas en las que además de existir diferencias de basicidad, en el orden:



se presentan también diferencias de tipo estérico.

En cuanto al primer grupo, donde prácticamente sólo existen diferencias de basicidad, dado que la existencia de un sustituyente en posición "para" no introduce ningún efecto estérico en las propiedades del átomo metálico, según puede apreciarse en la figura 10, donde se representa la concentración de olefina frente al tiempo para las diferentes fosfinas ensayadas, la actividad no parece presentar en este caso una clara dependencia con respecto de la basicidad de la fosfina, aunque algunos autores (63)(69), señalan la existencia de cierta relación en algunos casos.

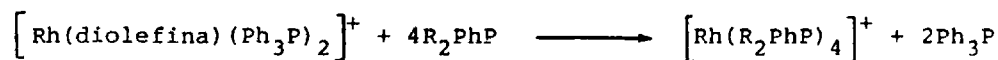
Con respecto al segundo grupo, donde además de existir diferencias de basicidad hay diferencias de tipo estérico, puede comprobarse en la figura 11, donde se representa la concentración de olefina frente al tiempo para las diferentes fosfinas empleadas, las diferencias de actividad obtenidas.

Así, puede comprobarse que el catalizador formado con Et_3P no presenta casi actividad, dado que solamente se consigue un 2%, aproximadamente, de conversión al cabo de ocho horas de reacción.

Tanto el catalizador formado con Ph_2EtP , como el correspondiente con Ph_3P presentan actividades semejantes, siendo ligeramente más activo el que contiene Ph_3P , aunque muestra un mayor periodo de inducción.

El catalizador formado con PhEt_2P presenta muy baja actividad, con conversiones del 8% al cabo de siete horas de reacción.

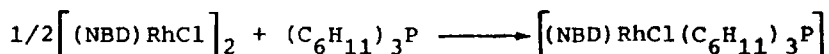
En conjunto puede observarse que a medida que disminuye la basicidad del ligando, aumenta la velocidad de reacción. De hecho los estudios de Green et al. (67) y Schrock y Osborn (68) han puesto de manifiesto la capacidad de fosfinas muy básicas de desplazar a la diolefina coordinada, según la reacción:



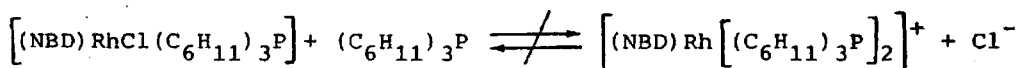
De modo que se generan cationes en los que la ausencia de norbornadieno dificulta de modo importante la formación de las especies activas catalíticamente.

En la figura 11, también se observa el comportamiento del

catalizador formado con $(C_6H_{11})_3P$, donde puede comprobarse una inactividad total. Una explicación de este fenómeno podría estar en el gran impedimento estérico que presenta dicho ligando, habiéndose demostrado recientemente (45) que si bien la reacción de ruptura del dimero:



se produce, la ulterior formación del bis-fosfino-complejo catiónico:



no tiene lugar debido al elevado ángulo cónico (60).

En cuanto a las selectividades obtenidas con estos dos grupos de fosfinas, no se aprecian diferencias significativas, como puede verse en la Tabla LXXXIV.

TABLA LXXXIV

| Fosfina | S_{AN}' % |
|-----------------------|-------------|
| $(p-F-C_6H_4)_3P$ | 75,7 |
| $(p-CH_3O-C_6H_4)_3P$ | 77,0 |
| $(p-CH_3-C_6H_4)_3P$ | 76,1 |
| Ph_3P | 76,9 |
| Ph_2EtP | 77,2 |

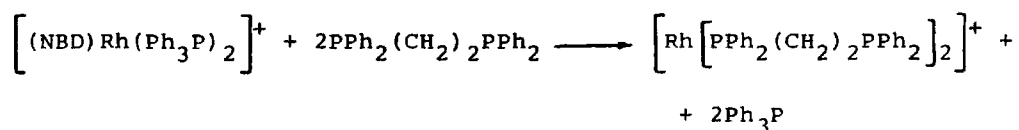
Un tercer grupo de compuestos ensayados lo constituyen las difosfinas: $Ph_2PCH_2PPh_2$, $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ y $Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$, y las diar-sinas $Ph_2AsCH_2AsPh_2$ y $Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2$.

En la Tabla LXXXV, se muestra la conversión obtenida al cabo de siete horas de reacción para cada uno de los anteriores compuestos.

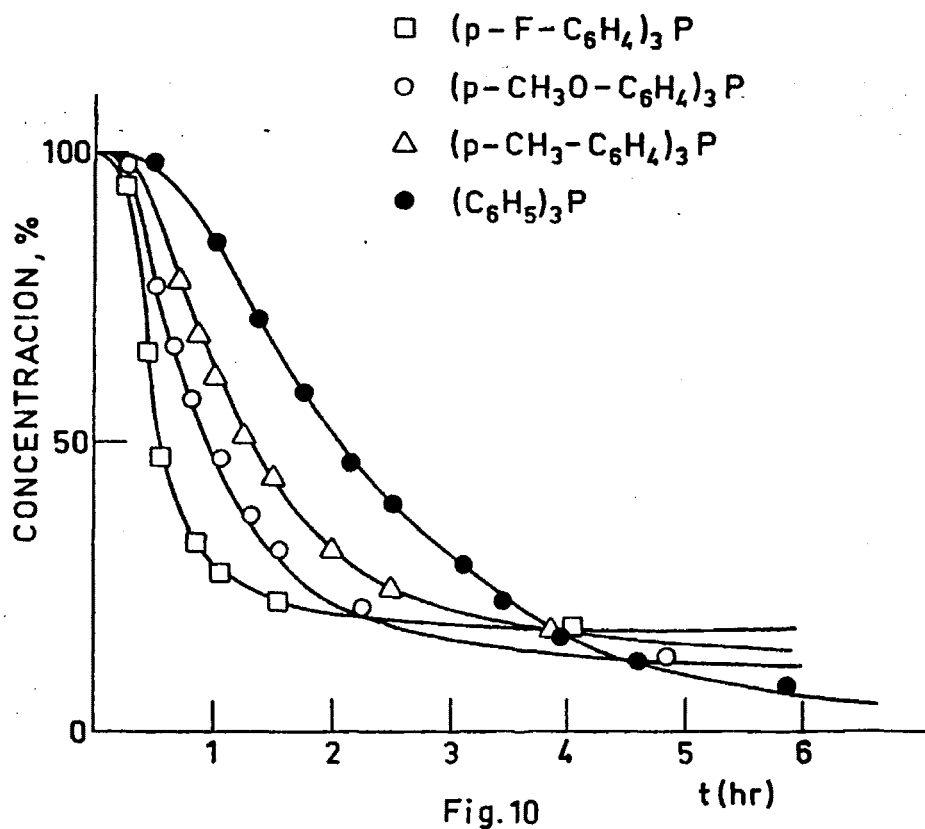
TABLA LXXXV

| Compuesto | Conversión, % |
|--|---------------|
| $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ | 0 |
| $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ | 0 |
| $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ | 14,8 |
| $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$ | 13,2 |
| $\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2$ | 10,6 |

Esta baja actividad está también asociada al desplazamiento de la diolefina por difosfinas, que queda reflejado en la siguiente reacción:



No obstante, estos resultados parecen indicar que, en el caso de las difosfinas, es necesaria una separación mínima entre los átomos de fósforo para obtener una cierta actividad.



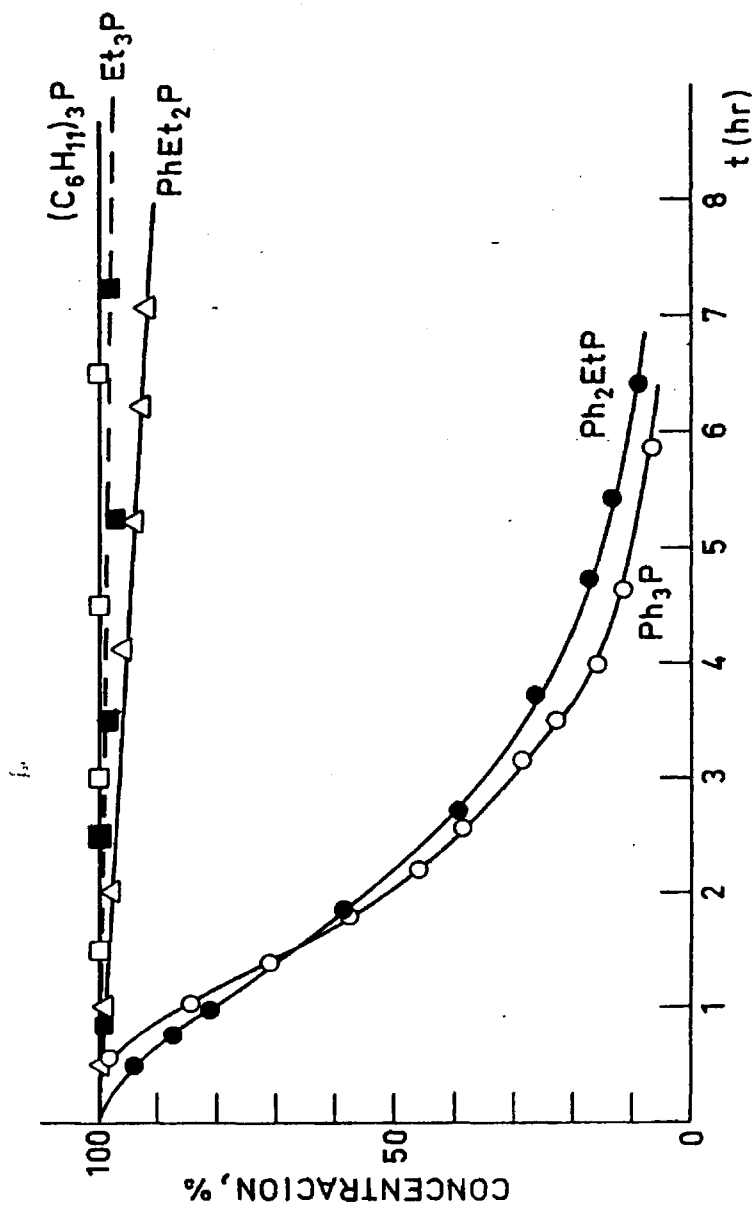
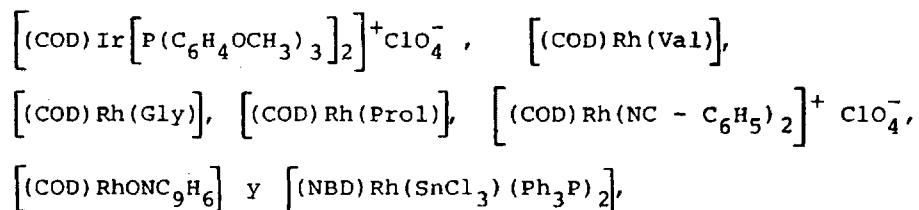


Fig. 11

IV.a.3. Precursores

Con objeto de estudiar la posible actividad catalítica, en procesos de hidroformilación de olefinas, de nuevos complejos organometálicos, así como de efectuar una comparación general y en particular con el precursor dímero objeto fundamental de esta Memoria, $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, se llevaron a cabo unos ensayos que, según las características de las especies utilizadas, clasificaremos en dos grupos.

El primer grupo está formado por unos complejos no descritos en la literatura y ensayados con fines exploratorios, siendo éstos (70) los siguientes:



Y el segundo grupo formado por:

a) El precursor dímero $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ modificado con bases orgánicas nitrogenadas (triethylamina, piridina).

b) El precursor neutro $[\text{ClCORh}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$.

c) los precursores catiónicos: $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$
 $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$, $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$,
 $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ y $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$

El propósito del estudio de este segundo grupo es obtener alguna información sobre la naturaleza de las especies generadas por el precursor dímero, $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, a través de la comparación con el comportamiento de precursores neutros ampliamente descritos en la

bibliografía y el de los nuevos precursores catiónicos.

Los precursores del primer grupo no muestran actividad en hidroformilación, a excepción de $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Val})]$, $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Gly})]$ y $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Prol})]$, que presentan una conversión inferior al 4% en siete horas de reacción, así como trazas de isomerización de olefina.

En cuanto a los precursores del segundo grupo, en la figura 12 se representa la caída de la concentración de olefina frente al tiempo de reacción para los cinco precursores catiónicos y para el precursor $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ más trietilamina, operando a una presión total de 50 Kgr/cm².

Puede apreciarse en dicha figura que, dentro del grupo de precursores catiónicos, la actividad aumenta cuando la electronegatividad del sustituyente de la fosfina es elevada, situación en la que la basicidad de la fosfina disminuye. Así a menor basicidad de los derivados con F y Cl como sustituyentes, el catalizador formado en el seno de la disolución presenta mayor actividad. Así mismo el catalizador generado por el dímero, $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2 + \text{Et}_3\text{N}$ como aditivo, presenta una mayor actividad que todas las especies catiónicas anteriormente mencionadas.

En la figura 13, se representa la caída de la concentración de olefina con el tiempo para los catalizadores formados a partir de un precursor catiónico, $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$, del dímero $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2 + \text{Et}_3\text{N}$ como aditivo, del precursor dímero comúnmente estudiado, $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, sin el empleo de aditivos (aunque, en todos los casos, con trifenilfosfina) y de la especie neutra, $[\text{ClCORh}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$.

En esta figura puede observarse que los catalizadores formados con el precursor $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ y con el precursor neutro tipo "catalizador de Wilkinson", son los únicos que presentan periodo de inducción, no observándose éste cuando se emplean los precursores catiónicos o la especie dímera con aditivo. Así mismo esta última es la más activa, siendo análogas las actividades obtenidas con el catalizador neutro, $[\text{ClCORh}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$, y el dímero $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, y ligeramente inferior la correspondiente a la especie catiónica.

En la figura 14, se muestra la caída de la concentración de olefina con el tiempo de reacción cuando se emplea el precursor dímero, $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, el precursor dímero con trietilamina como aditivo y el precursor dímero con piridina como aditivo, operando a una presión total de 14 Kgr/cm^2 .

Puede observarse que la adición de aditivos al precursor dímero hace que se elimine el periodo de inducción y que aumente notablemente la velocidad de reacción. Este hecho está de acuerdo con los resultados expuestos anteriormente, en los que se operó a una presión total de 50 Kgr/cm^2 .

Wilkinson et al. (71) indican que los complejos halogenados de rodio presentan un periodo de inducción en la reacción de hidroformilación, pudiéndose eliminar éste por medio de la adición de una base, tal como la trietilamina. Estos autores sugieren que la amina actúa como un aceptor de halógeno, facilitando así la formación de la especie hidrocarbonílica mediante la sustitución del átomo de cloro por hidrógeno y la eliminación del ácido clorhídrico formado. A la misma conclusión llegan G.Foster et al. (64) para el caso de complejos

del tipo $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{LCl}]$.

H.W. Broder, indica que poliaminas, tal como la dietilentríamina, se han empleado como aditivos en hidroformilación con catalizadores de rodio (72).

Morris y Tinker (73) han comprobado por medio de espectroscopía de infrarrojos que en ausencia de trietilamina las cantidades iniciales de especie activa (hidrocomplejo) son muy pequeñas y que al adicionar esta base aumenta considerablemente la velocidad de reacción y se detecta la presencia del hidrocarbonilo correspondiente.

Crabtree et al. (45) (50), indican que el papel de la trietilamina es el facilitar la formación de la hidroespecie, que es la activa en hidroformilación.

En la Tabla LXXXVI, se muestran los valores de las selectividades a n-octanal (S_{AN}) obtenidas con estos precursores. Como puede apreciarse, la especie catiónica presenta muy baja selectividad, distinguiéndose notablemente de las obtenidas con las otras especies, que son bastante semejantes.

TABLA LXXXVI

| Precursor | S_{AN} (%) |
|---|---------------------|
| $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]^+\text{ClO}_4^-$ | 43,1 |
| $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ | 72,2 |
| $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2 + \text{Et}_3\text{N}$ | 70,6 |
| $[\text{ClCORh}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ | 74,8 |

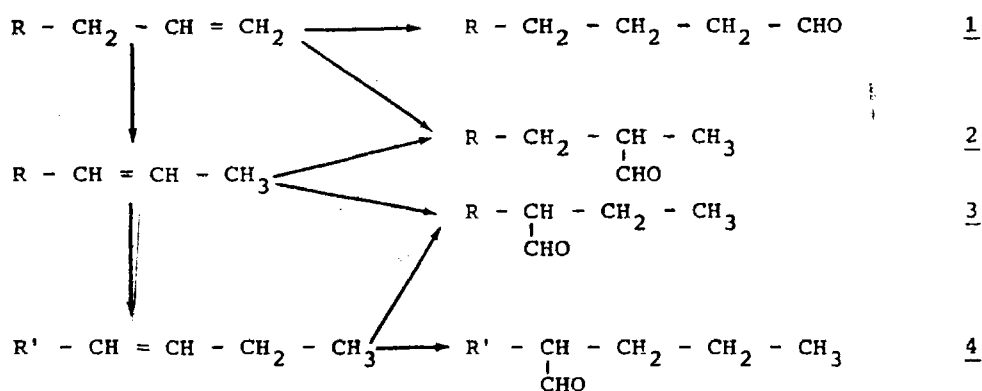
Los valores de selectividad a n-octanal obtenidos con los distintos precursores catiónicos ensayados se muestran en la Tabla LXXXVII.

TABLA LXXXVII

| Precursor | S _{AN} (%) |
|--|---------------------|
| $[(\text{NBD}) \text{Rh} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | 43,1 |
| $[(\text{NBD}) \text{Rh} [\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | 61,5 |
| $[(\text{NBD}) \text{Rh} [\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | 55,3 |
| $[(\text{NBD}) \text{Rh} [\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | 68,1 |
| $[(\text{NBD}) \text{Rh} [\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2]^+ \text{ClO}_4^-$ | 67,7 |

Como puede observarse en la Tabla anterior, existe una notable diferencia entre las selectividades obtenidas con las diferentes especies catiónicas ensayadas, a excepción de las dos últimas que presentan prácticamente los mismos valores. Como se ha visto anteriormente, cualquiera de estos valores es inferior a los obtenidos con otros tipos de precursores.

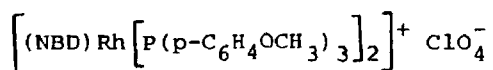
Se ha observado experimentalmente que los precursores catiónicos, además de ser activos en hidroformilación, también presentan actividad en isomerización, dando lugar a 2-hepteno y 3-hepteno, así como a los correspondientes aldehídos según el esquema siguiente:



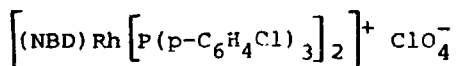
La existencia de este proceso de isomerización y la consiguiente aparición de nuevos aldehidos justifica los bajos valores de selectividad a n-octanal que estos complejos catiónicos presentan.

Por todo ello, se llevaron a cabo unos ensayos con los precursores más característicos, en cuanto a selectividad se refiere, siguiendo cuidadosamente la evolución de las olefinas y aldehidos isómeros formados según el anterior esquema.

Los precursores escogidos fueron:



y



En la figura 15 se puede observar la evolución de 1-hepteno así como de las olefinas 2-hepteno (cis) y 2-hepteno (trans) y los aldehidos n-octanal y 2-metilheptanal, con el tiempo, cuando se utiliza $\left[(\text{NBD}) \text{Rh} \left[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$ como precursor. En este caso, y debido a que son muy pequeñas las concentraciones de 2-hepteno (cis y trans), no aparecen los correspondientes aldehidos procedentes de su

hidroformilación.

En la figura 16, correspondiente al ensayo realizado empleando $\left[(\text{NBD})\text{Rh} \left[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$ como precursor, se puede apreciar la desaparición de 1-hepteno, la aparición con el tiempo de reacción de los isómeros 2-hepteno (cis) y 2-hepteno (trans), que pasan por un valor máximo para, posteriormente disminuir, así como la aparición de los cuatro aldehídos correspondientes.

Cabe señalar que en la isomerización de 1-hepteno a 2-hepteno, se produce tanto 2-hepteno (trans) como 2-hepteno (cis), siendo de notar que la cantidad de este último es muy superior a la de isómero trans.

También puede observarse que la evolución de los aldehídos más internos, 3 y 4, es muy lenta, así como la desaparición de los dos isómeros del 2-hepteno. Esto podría tener una explicación en el hecho ampliamente conocido (74) (35) (75) de que con olefinas más internas la velocidad de hidroformilación es menor que con olefinas terminales. Esto parece confirmarse más adelante al comparar las velocidades de hidroformilación de 1-hepteno y 2-hepteno (cis) (ver figura 17).

En los ensayos llevados a cabo con los precursores $\left[(\text{NBD})\text{RhCl} \right]_2$ y $\left[(\text{NBD})\text{RhCl} \right]_2 + \text{Et}_3\text{N}$ no se observó isomerización alguna de la olefina.

Debido a los resultados anteriormente obtenidos, se decidió realizar un ensayo partiendo de 2-hepteno (cis) como reactante, a fin de observar la evolución del proceso de hidroformilación de esta olefina, así como las posibles reacciones de isomerización. Esta reacción

se llevó a cabo empleando el precursor dímero $[(NBD)RhCl]_2$ y en las mismas condiciones que los ensayos anteriores. Los resultados obtenidos se representan en la figura 17.

En dicha figura puede observarse la caída con el tiempo de la concentración de 2-hepteno (cis), la aparición de 2-hepteno (trans) y su paso por un valor máximo después de una hora de reacción, la aparición de 1-hepteno, que alcanza un valor máximo aproximadamente a los 75 minutos de reacción, así como la aparición de cuatro aldehidos.

Es de resaltar, que la olefina de partida se isomeriza a 1-hepteno así como a 2-hepteno (trans) a pesar del empleo del precursor dímero con el que no se observa isomerización alguna cuando se emplea 1-hepteno como reactante. Consecuentemente, el aldehido que aparece en mayor proporción es 2-metilheptanal, seguido de 2-etilhexanal y de pequeñas cantidades de n-octanal y 2-propilpentanal.

Comparando las curvas de desaparición de 2-hepteno (cis) y 1-hepteno de los respectivos experimentos en los que ambos se emplean como olefina de partida, se puede observar que la velocidad de hidroformilación de 1-hepteno es mayor que la de 2-hepteno, corroborando lo anteriormente mencionado sobre la disminución de la velocidad de hidroformilación de olefinas más internas.

Los resultados, acerca de distintos precursores, obtenidos en este apartado se podrían resumir de la siguiente forma:

El precursor neutro tipo "catalizador de Wilkinson" y el dímero presentan análoga actividad y periodo de inducción. Los precursores catiónicos son algo menos activos y parecen no presentar periodo

de inducción, mientras que el empleo del precursor dímero con aditivo conduce a una mayor actividad y a la eliminación del periodo de inducción:

En cuanto a la selectividad, los precursores catiónicos isomerizan el 1-hepteno, con lo que se obtiene una menor selectividad que con la especie neutra o que con el precursor dímero, con o sin aditivo.

Todo ésto parece indicar que las especies generadas por el dímero, objeto de estudio en esta Memoria, se comportan de forma similar al típico "catalizador de Wilkinson" en cuanto a actividad y selectividad se refiere, si bien el sistema generado a partir del dímero presenta una notable solubilidad en disolventes polares dada la presencia de especies catiónicas en equilibrio con especies neutras.

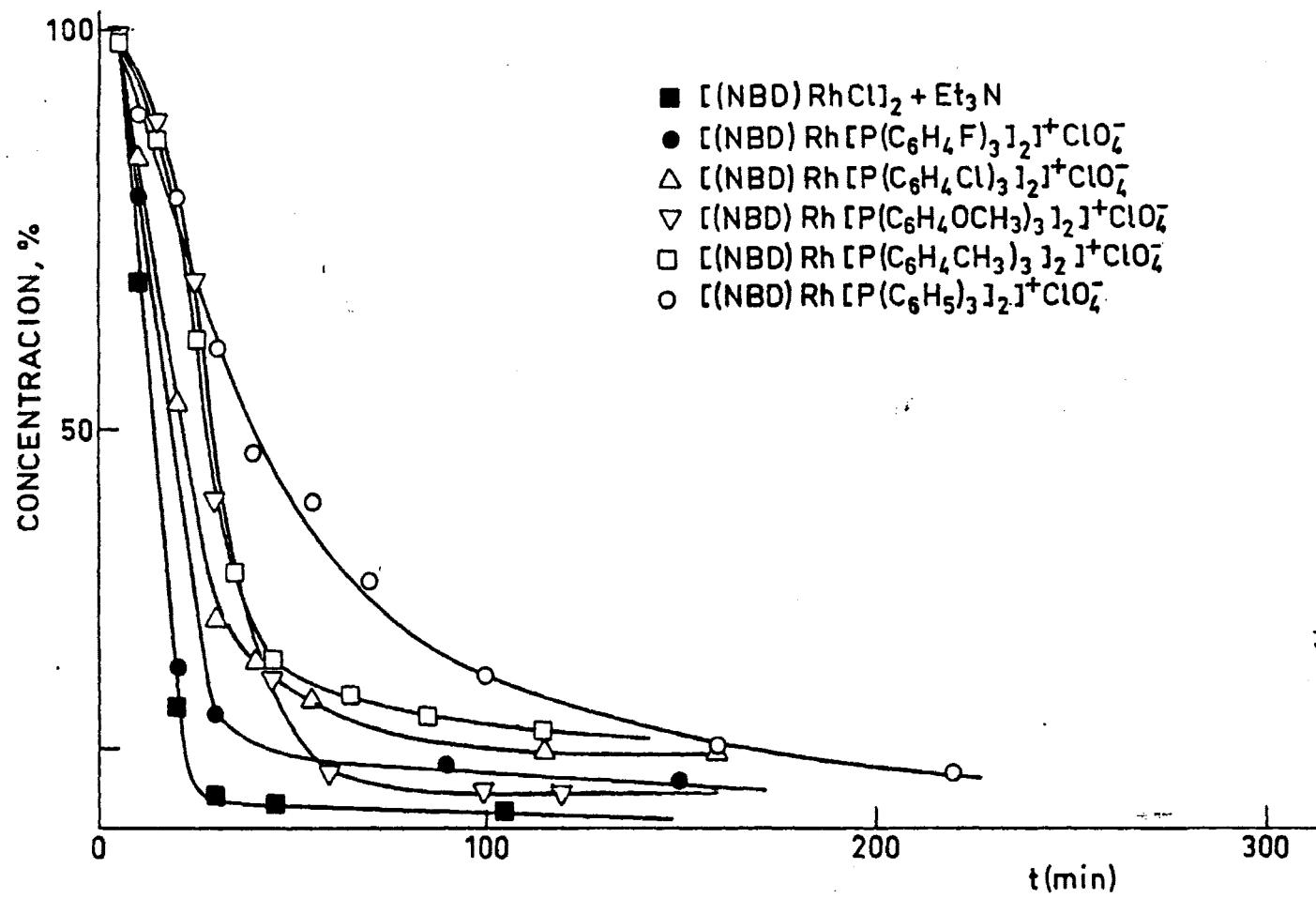


Fig.12

132-1

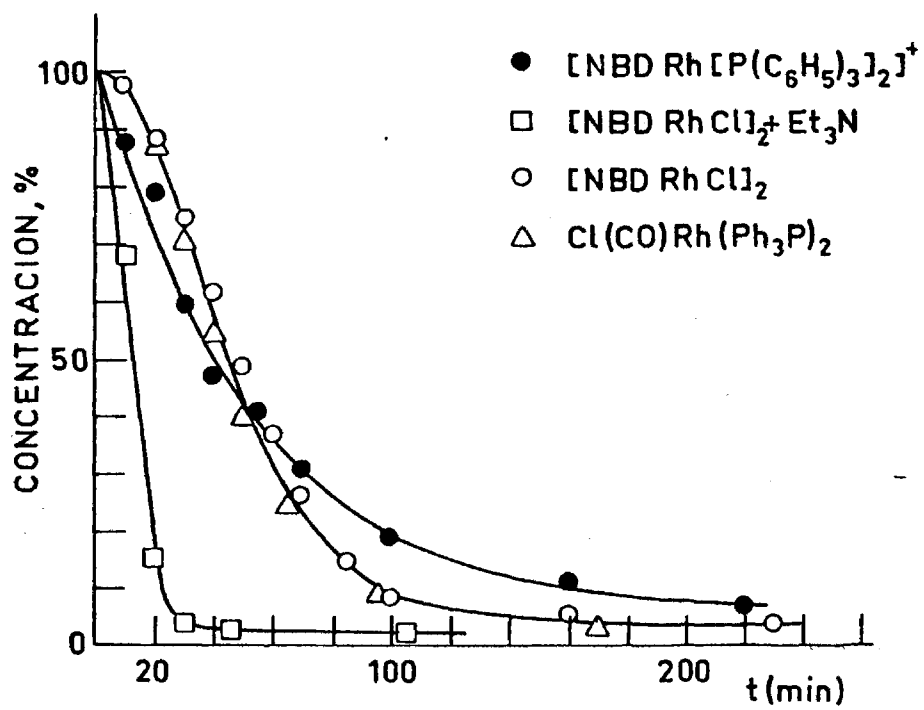


Fig. 13

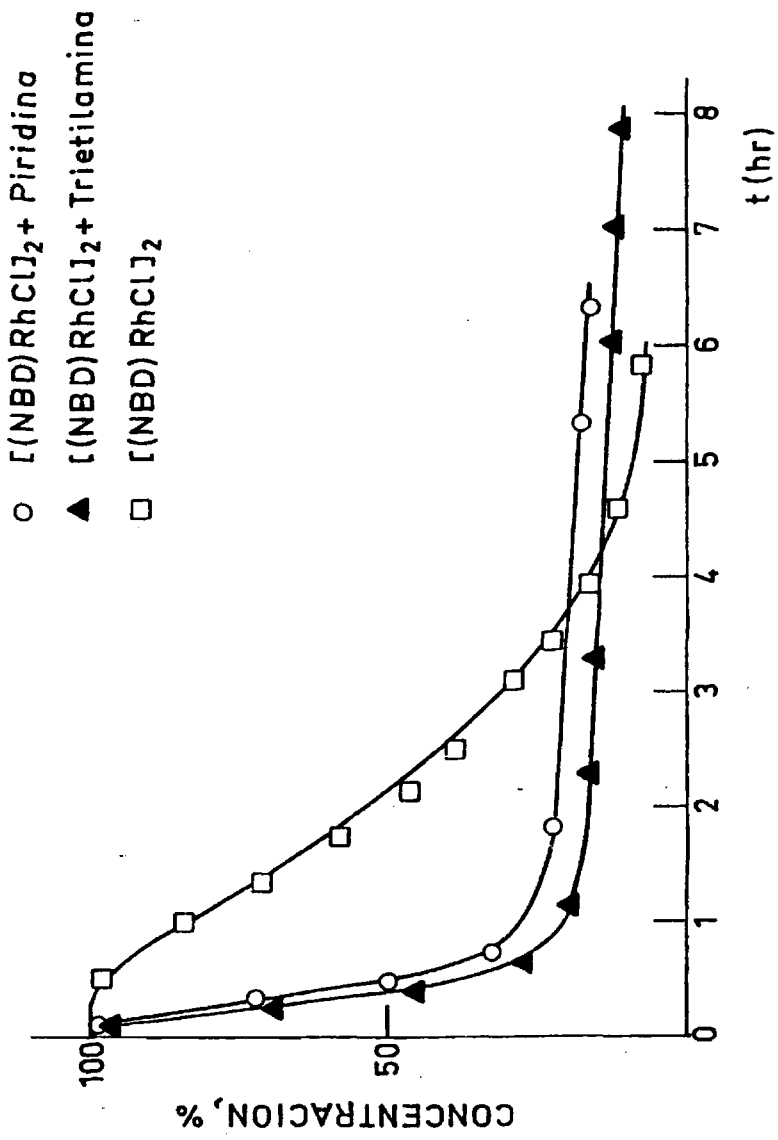


Fig.14

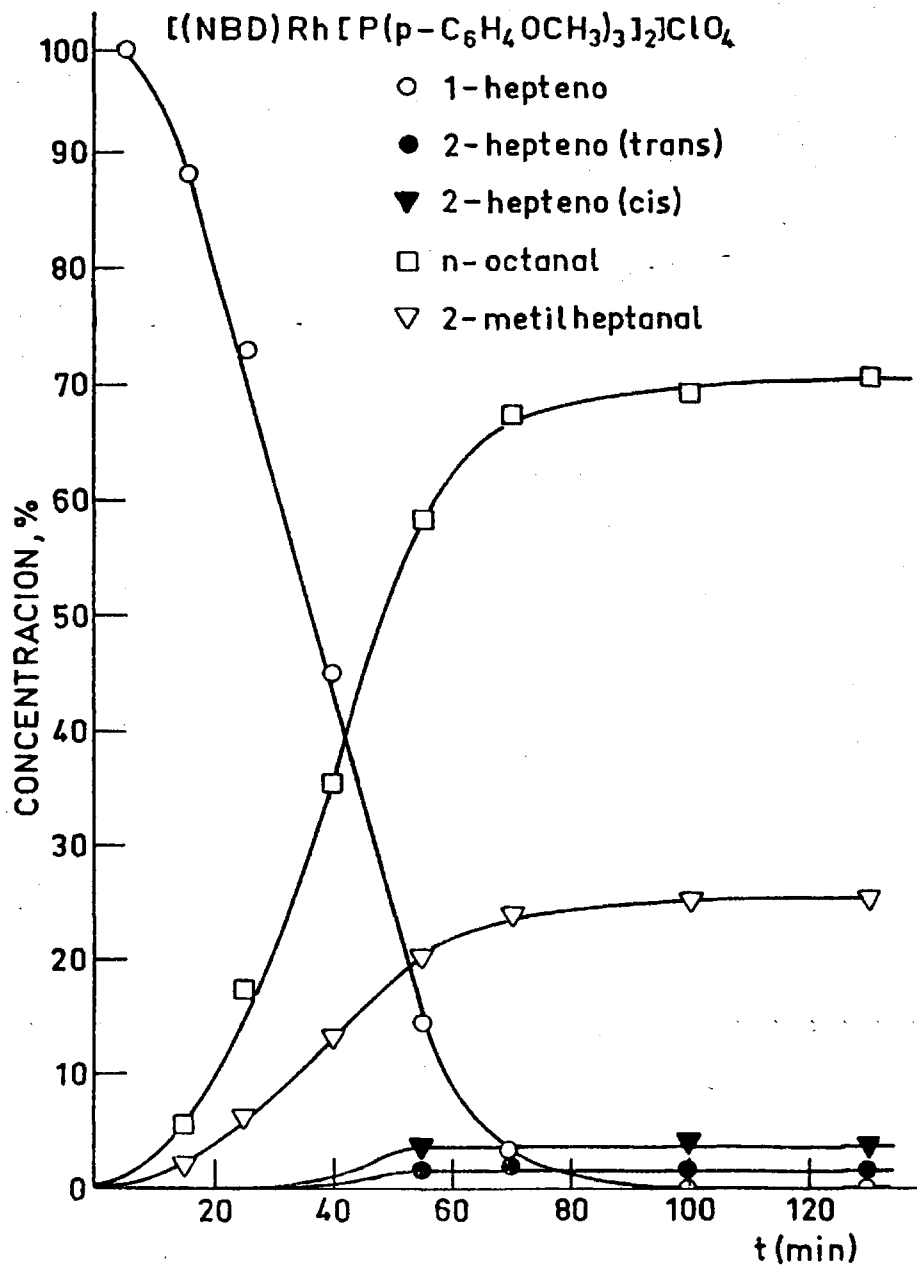


Fig. 15

$[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{P}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]_2]\text{ClO}_4$

- 1-hepteno
- 2-hepteno (trans)
- ▼ 2-hepteno (cis)
- n-octanal
- ▽ 2-metilheptanal
- △ 2-etilhexanal
- 2-propilpentanal

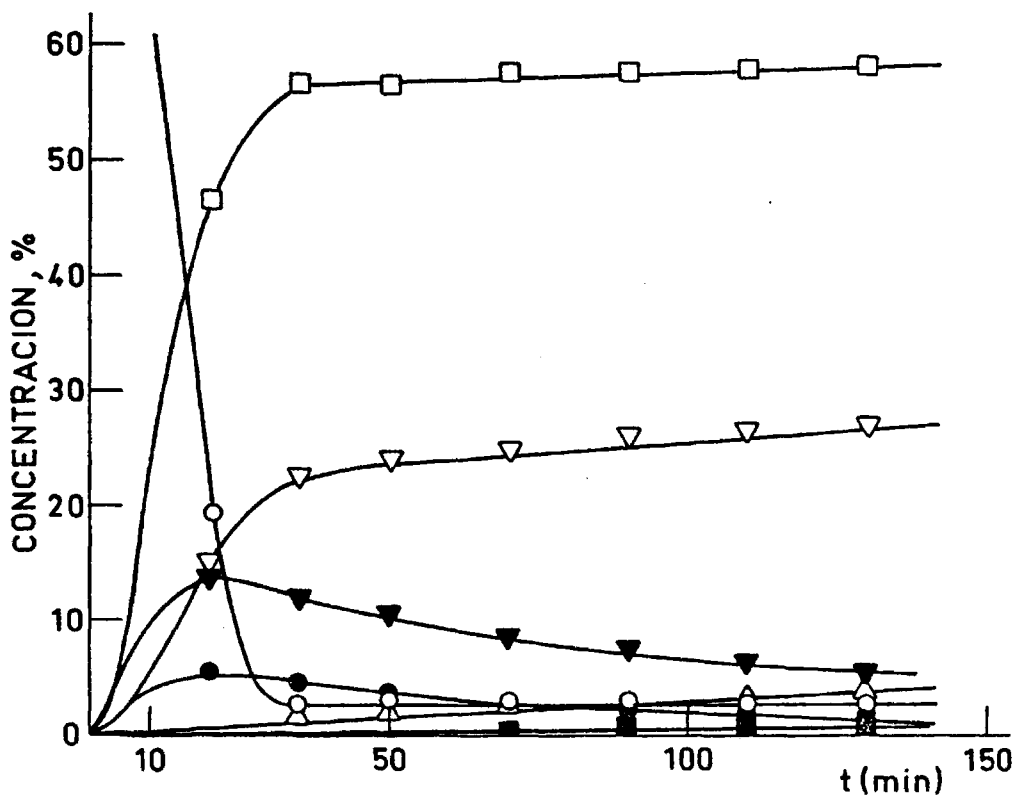


Fig. 16

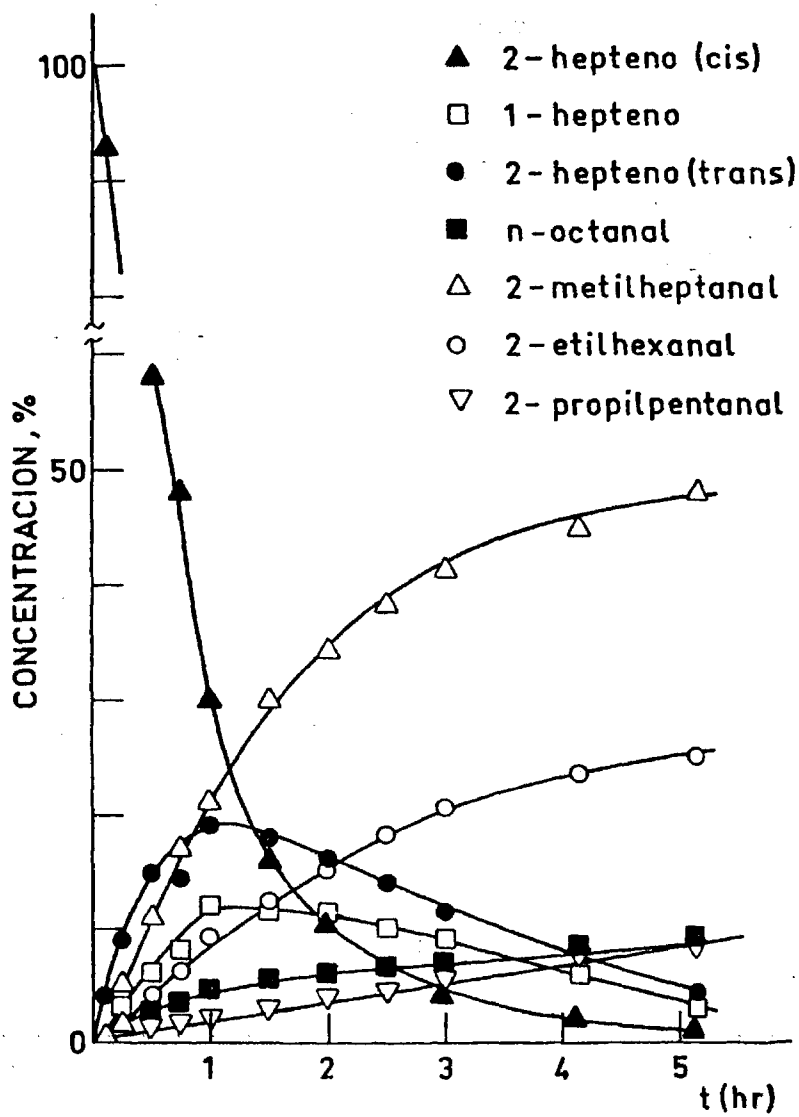


Fig. 17

IV.a.4. Variables de operación

Dentro de los ensayos exploratorios, se llevaron a cabo unas series de experimentos con el fin de observar la posible influencia que, sobre la selectividad y velocidad de reacción, pudieran tener variables de operación tales como temperatura, exceso de trifenilfosfina, concentración de rodio, relación H_2 : CO y presión total, así como la velocidad de agitación. Para ello, en cada una de las series de ensayos se mantuvieron constantes todas las variables, excepto la que se pretendía estudiar, a la cual se asignaron distintos valores dentro de un amplio intervalo.

Así, en la primera serie se estudió el efecto de la temperatura, variándose ésta entre 60° y $140^\circ C$. En la figura 18 se muestra la variación de la concentración de olefina en función del tiempo para las temperaturas de reacción de 60° , 70° , 80° , 90° y $100^\circ C$. En todas estas curvas se aprecia la existencia de periodo de inducción, así como que la velocidad de reacción aumenta conforme aumenta la temperatura, dentro de este intervalo.

Los valores de selectividad obtenidos para cada temperatura se muestran en la Tabla LXXXVIII, en la cual se puede observar que estas selectividades a n-octanal, muestran valores que no varían significativamente unos de otros, lo que indica que la temperatura de reacción parece no influir sobre la selectividad, dentro del intervalo estudiado.

TABLA LXXXVIII

| T, °C | S _{AN} (%) |
|-------|---------------------|
| 60 | 77,6 |
| 70 | 76,5 |
| 80 | 76,1 |
| 90 | 77,3 |
| 100 | 76,9 |

En cuanto a los ensayos llevados a cabo a temperaturas de 110, 120 y 140 °C se observó una menor velocidad de hidroformilación que la correspondiente a 100 °C, apreciándose trazas de isomerización e hidrogenación de la olefina. Esto último, junto con una posible deactivación del catalizador pudiera explicar esta menor actividad a temperaturas superiores a 100 °C.

Los valores de selectividad a n-octanal obtenidos para estas temperaturas no muestran variación significativa alguna como puede verse en la Tabla LXXXIX.

TABLA LXXXIX

| T, °C | S _{AN} (%) |
|-------|---------------------|
| 110 | 75,6 |
| 120 | 75,0 |
| 140 | 77,5 |

En la serie siguiente se estudió el efecto de la concentración de rodio, dando a ésta los valores de 0,254 mM, 1,01 mM, 2,03 mM y 3,40 mM.

Los resultados obtenidos, que se muestran en la Figura 19, indican que al aumentar la concentración de rodio aumenta la velocidad de reacción para, a partir de cierto valor, disminuir.

En la Tabla XC se muestran los resultados de selectividad a n-octanal para las diferentes concentraciones de rodio

TABLA XC

| $[Rh] \times 10^3$ | $S_{AN} (\%)$ |
|--------------------|---------------|
| 0,254 | 72,2 |
| 0,676 | 76,9 |
| 1,010 | 78,2 |
| 2,030 | 78,3 |
| 3,400 | 78,7 |

donde puede observarse que la selectividad a n-octanal aumenta ligeramente conforme aumenta la concentración de rodio hasta llegar a un cierto valor, a partir del cual permanece constante.

En otra serie se estudió el efecto que sobre la velocidad y selectividad pudiera tener el operar con excesos de trifenilfosfina de 0/1, 2/1, 4/1, 10/1, 14/1, 20/1 y 30/1.

Respecto a la influencia en la actividad del catalizador, parece ser que no existen diferencias significativas entre las

velocidades de reacción obtenidas para los distintos casos.

Contrariamente, se observa un notable aumento de selectividad conforme aumenta el exceso de trifenilfosfina según se muestra en la Tabla XCI.

TABLA XCI

| <u>Exc. Ph₃P</u> | <u>S_{AN}(%)</u> |
|-----------------------------|--------------------------|
| 0/1 | 55,4 |
| 2/1 | 63,1 |
| 4/1 | 75,4 |
| 10/1 | 76,9 |
| 14/1 | 77,9 |
| 20/1 | 79,1 |
| 30/1 | 80,2 |

Se ha observado en ensayos realizados que, para altos valores de exceso de trifenilfosfina y bajo presión de monóxido de carbono, se produce un precipitado amarillo de apariencia cristalina. Mediante posteriores análisis por espectroscopía de infrarrojos, este precipitado, se identificó como una especie carbonílica de rodio.

Quizás el motivo de la pérdida de actividad cuando se opera con concentraciones de rodio altas, y por tanto también altas de trifenilfosfina al usar un exceso de ésta constante, sea la formación de estas especies insolubles con la consiguiente pérdida de especie activa del medio de reacción.

También se realizaron unos ensayos con objeto de observar el efecto producido en la reacción al emplear diferentes relaciones H_2 : CO. Las relaciones empleadas fueron 3:11, 5:9, 7:7, 9:5 y 11:3.

En la Tabla XCII, pueden apreciarse los valores de selectividad obtenidos en estos ensayos, operando a una presión total de 14 Kgr/cm².

TABLA XCII

| H_2 : CO | S_{AN} (%) |
|------------|--------------|
| 3:11 | 67,1 |
| 5:9 | 74,2 |
| 7:7 | 76,9 |
| 9:5 | 81,3 |
| 11:3 | 78,5 |

En dicha Tabla puede observarse que conforme aumenta la relación H_2 : CO, va aumentando la selectividad a n-octanal.

En cuanto a la velocidad de reacción no se ha observado ninguna tendencia clara al variar la relación H_2 : CO.

Como consecuencia de estos resultados de actividad, se realizaron dos ensayos, en los que se mantuvo constante la relación H_2 :CO (11:3), a presiones totales de 26 y 38 Kgr/cm² a fin de observar la tendencia de la actividad y compararla con la obtenida cuando se opera a 14 Kgr/cm² de presión total.

En la Figura 20 se muestra la desaparición de olefina con el

tiempo, operando con una relación $H_2: CO = 11:3$ para presiones totales de 14 Kgr/cm^2 , 26 Kgr/cm^2 y 38 Kgr/cm^2 . Puede observarse que conforme aumenta la presión total, para la misma relación $H_2: CO$, aumenta la velocidad de reacción, lo que parece indicar que el proceso de transferencia de materia controla la velocidad global del proceso.

En la última serie dentro de los ensayos exploratorios, se pretendió estudiar el efecto de la presión total sobre la velocidad de reacción, así como sobre la selectividad.

Los resultados de conversión obtenidos en función del tiempo para presiones totales de $14, 20, 26, 32, 38, 42, 50$ y 80 Kgr/cm^2 , siendo en todos los casos la relación $H_2: CO = 1:1$, se muestran en la Figura 21. Puede observarse en ella que la velocidad de reacción aumenta conforme aumenta la presión total hasta llegar a una presión de 32 Kgr/cm^2 , a partir de la cual y hasta 80 Kgr/cm^2 permanece constante. Es por ello por lo que todos los ensayos cinéticos se han llevado a cabo a las presiones totales de 50 y 80 Kgr/cm^2 , evitando así el operar en una zona de control por transferencia.

Los valores de selectividad a n-octanal no varían notablemente a lo largo del intervalo de presiones estudiadas, como puede verse en la Tabla XCIII

El experimento realizado a 100°C , presión total de 14 Kgr/cm y a una velocidad de agitación de 500 r.p.m. , se repitió con una velocidad de agitación de 1000 r.p.m. , observándose una mayor velocidad de reacción, como puede observarse en la Figura 22, corroborando que al operar a 100°C y 14 Kgr/cm^2 existe control por transferencia.

TABLA XCIII

| P_T , Kgr/cm ² | S_{AN} (%) |
|-----------------------------|--------------|
| 14 | 76,9 |
| 20 | 74,9 |
| 26 | 76,1 |
| 32 | 72,2 |
| 38 | 74,2 |
| 42 | 73,6 |
| 50 | 73,9 |
| 80 | 73,6 |

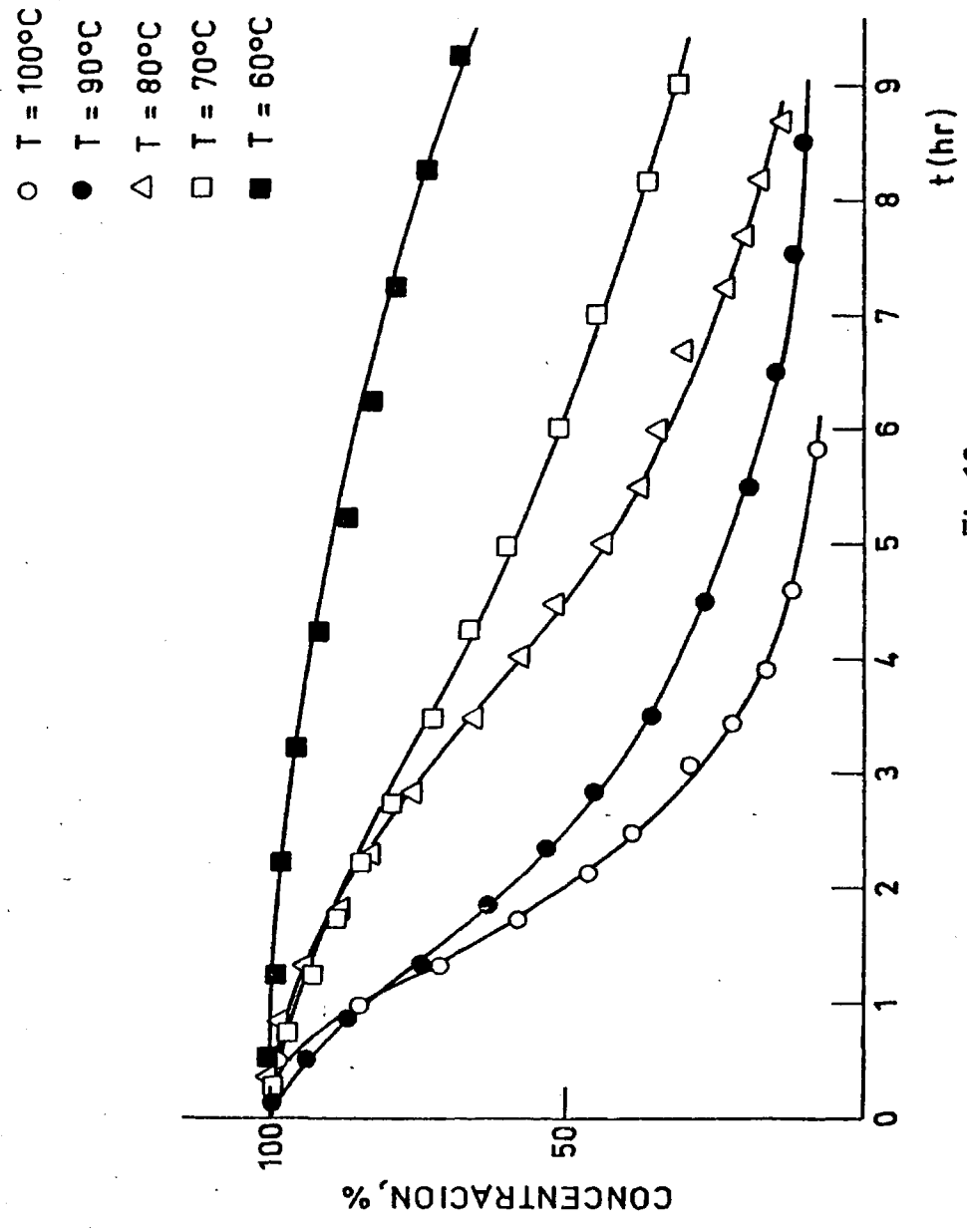


Fig.18

- [Rh] = 0, 254 mM
- △ " = 1,01 mM
- " = 2,03 mM
- " = 3,4 mM

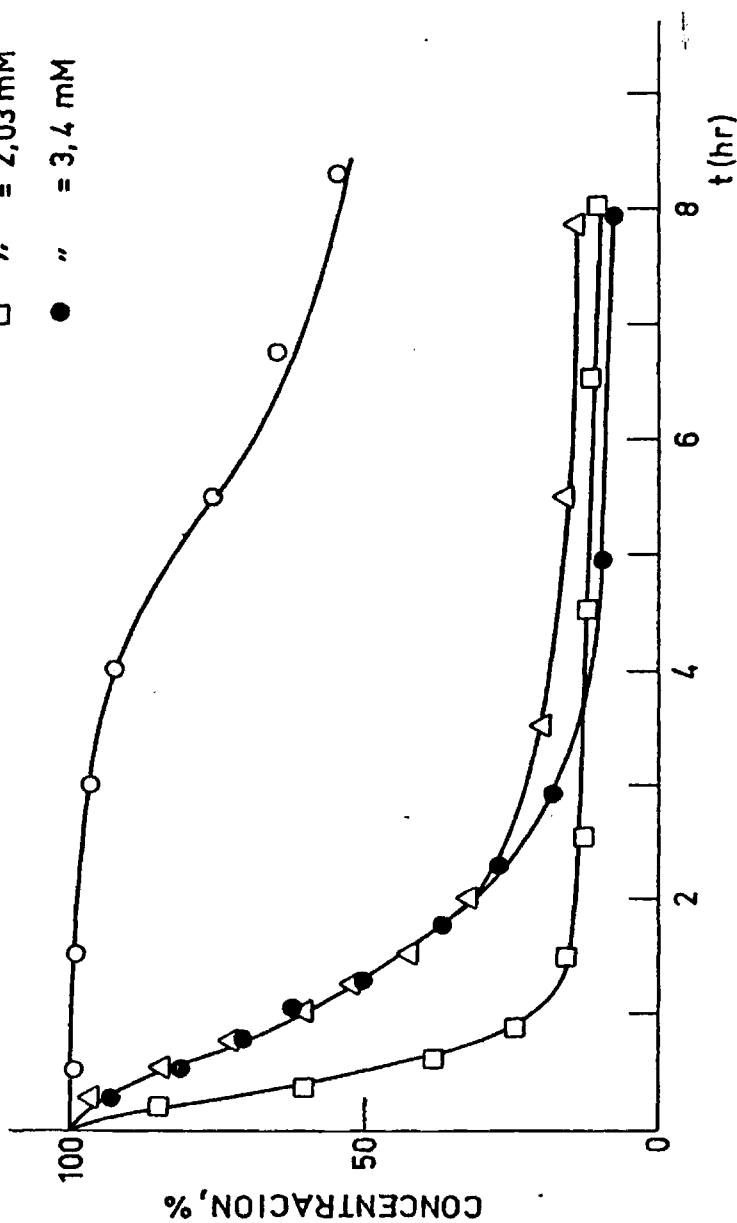


Fig.19

H₂:CO = 11:3

○ P_T = 38 Kgr/cm²

△ P_T = 26 "

□ P_T = 14 "

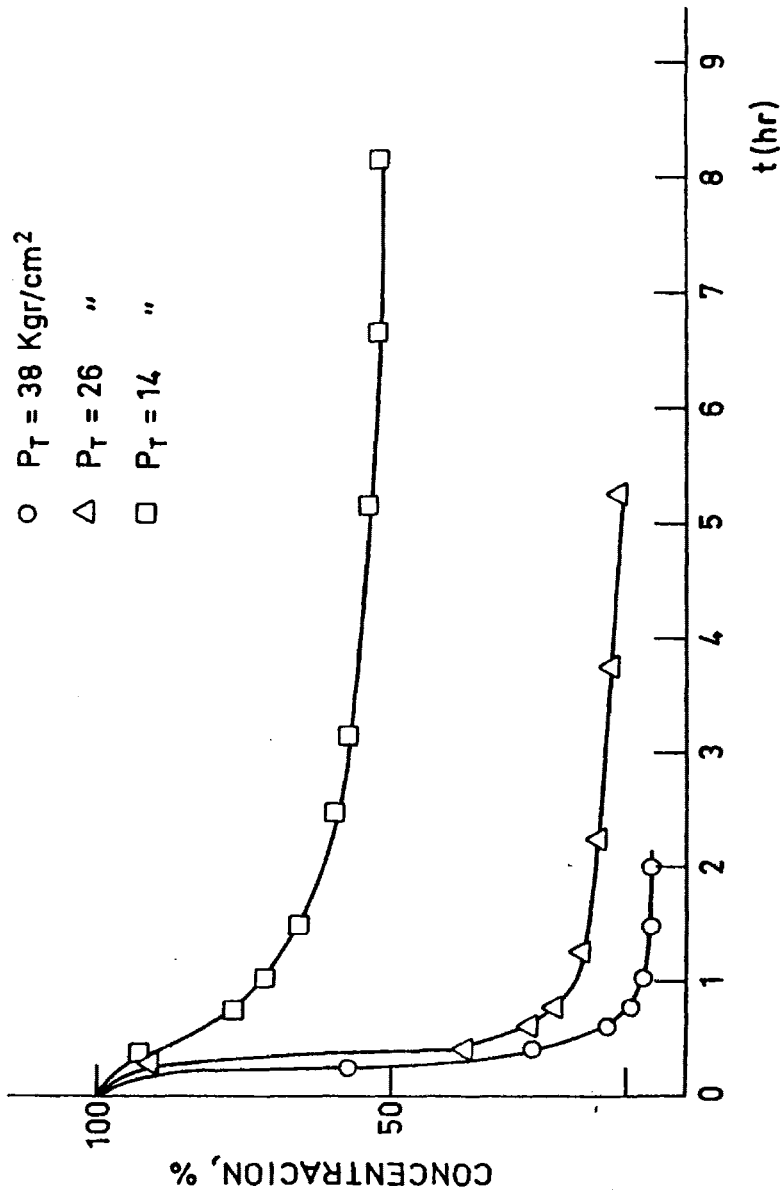


Fig. 20

- $P_T = 14 \text{ Kgr/cm}^2$
- ▽ " "
- " "
- ▼ " "
- " "
- △ " "
- ▲ " "
- " "

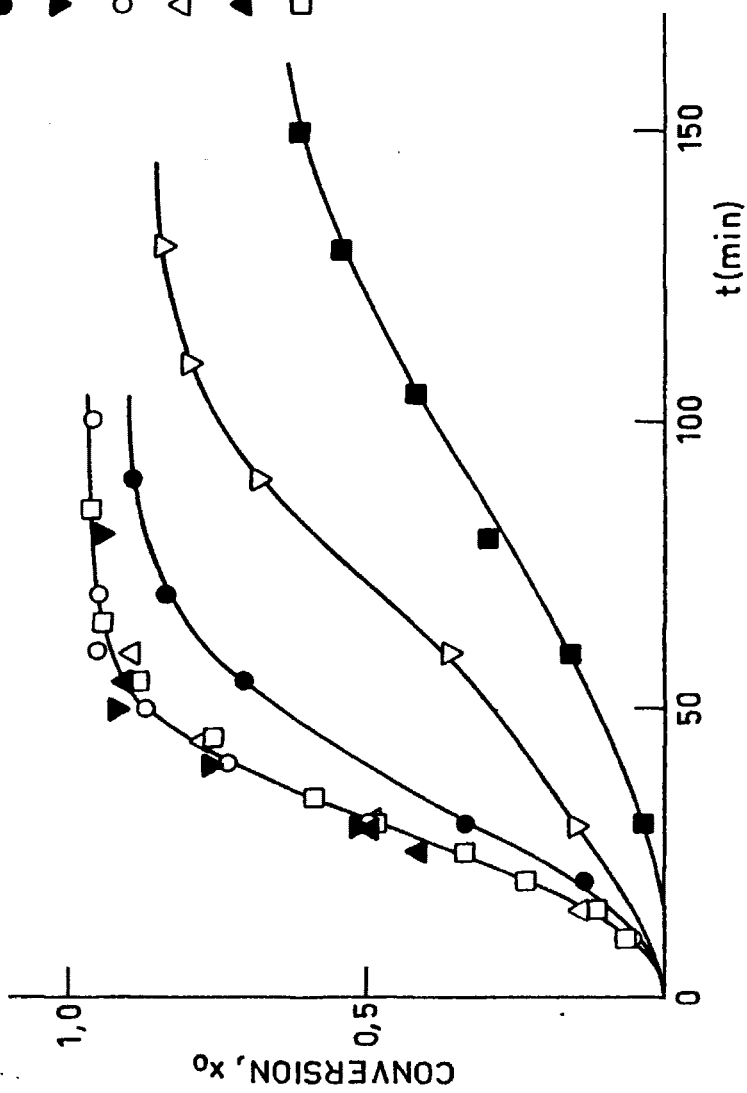


Fig. 21

139-5

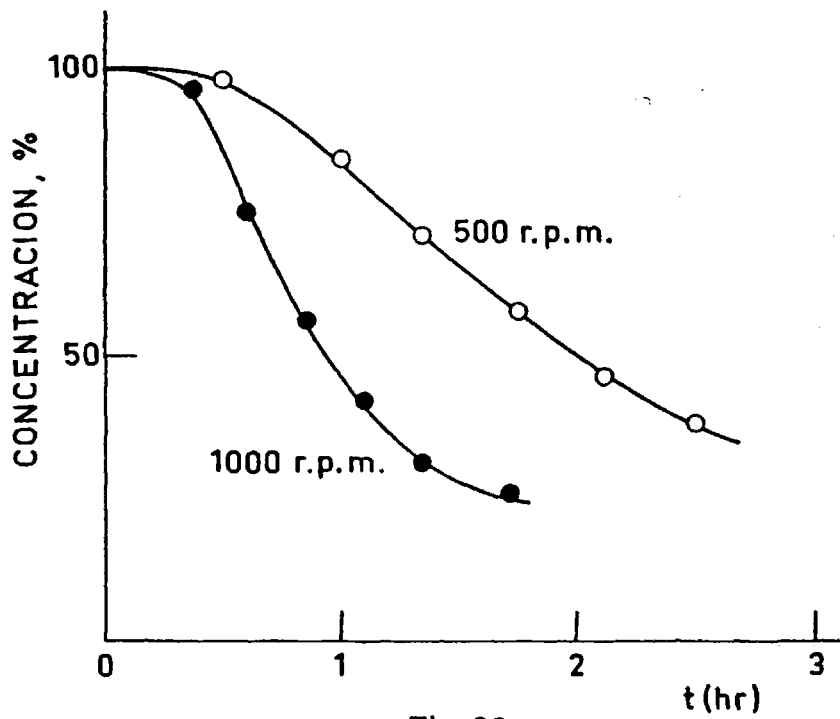


Fig. 22

IV. b. Determinación de los órdenes de reacción

En este apartado se analizan los ensayos realizados sobre la cinética química de la reacción.

Todos estos ensayos, fueron llevados a cabo en condiciones experimentales tales que la velocidad del proceso era independiente de los fenómenos de transferencia de materia.

Cómo ya se indicó anteriormente, estos experimentos se realizaron empleando un reactor con agitador y operando a unas presiones totales de 50 y 80 Kgr/cm².

El estudio sobre la hidroformilación de 1-hepteno se efectuó empleando como precursor un complejo organometálico de rodio en forma dímera, $[(\text{NBD})\text{Rh Cl}]_2$, modificado con exceso de trifenilfosfina, y usando acetona como disolvente.

Para facilitar la exposición de este apartado, lo dividiremos en las siguientes partes: influencia del exceso de trifenilfosfina, determinación de un orden de reacción con respecto al 1-hepteno, a la concentración de rodio y a las presiones parciales de monóxido de carbono e hidrógeno.

IV. b. 1. Orden de reacción con respecto a la concentración de 1-hepteno

Los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos se intentaron ajustar a un modelo matemático. Para ello, y en primer lugar, se empleó un programa de cálculo con el que se probaron distintos órdenes de reacción con respecto a la concentración de olefina.

En dicho programa se formularon ecuaciones de velocidad de tipo:

$$v = \frac{KC^n}{(1 + K'C)^m} \quad [3]$$

siendo C la concentración de olefina y estudiando los casos en que $n = m$ y $n \neq m$.

Se escogió este tipo de ecuación atendiendo a la forma de las curvas de concentración-tiempo, que parecían corresponder a una cinética de cambio de orden (76).

El programa de cálculo empleado, para la comparación de conversiones teóricas y experimentales, fue de regresión no lineal.

Con este modelo cinético se obtuvo un buen ajuste, no obstante los valores obtenidos de K y K' carecían de significado físico.

Un posterior modelo probado fue el correspondiente a la ecuación:

$$v = k C^n \quad [4]$$

donde n se varió entre 0,1 y 2,0 en incrementos de 0,1 en 0,1.

Se observó buen ajuste para valores de n entre 0,4 y 0,7, siendo el mejor de ellos (valor del coeficiente de correlación más próximo a la unidad) el correspondiente a $n = 0,5$.

Así, la velocidad global de hidroformilación de 1-hepteno, v, se puede representar por la siguiente ecuación:

$$v = - \frac{dC}{dt} = k C^{0,5} \quad [5]$$

que en función de la conversión se puede expresar de la siguiente

forma:

$$v = - \frac{dC}{dt} = k C_0^{0,5} (1 - x_0)^{0,5} \quad [6]$$

siendo

k, la constante aparente global de velocidad, moles^{0,5}/l^{0,5}.min

C₀, la concentración inicial de olefina, moles/l

x₀, la conversión de olefina, adimensional

t, tiempo de reacción, min.

Integrando la ecuación diferencial anterior se obtiene la expresión:

$$1 - (1 - x_0)^{0,5} = \frac{k}{2 C_0^{0,5}} t \quad [7]$$

La representación del primer término de esta ecuación frente al tiempo, para todas las series estudiadas, da lugar a rectas, de cuyas pendientes pueden calcularse los valores de las constantes globales de velocidad aparentes.

En todos los casos se obtuvieron buenos ajustes con coeficientes de correlación muy próximos a la unidad.

Para estos ajustes se tomaron valores de conversión comprendidos generalmente entre el 5 y el 95 %, debido a la existencia de periodos de inducción y posible desactivación a muy altas conversiones.

En las Figuras 23 y 24 puede observarse, a modo de ejemplo, los ajustes correspondientes a la serie de temperaturas.

Así, conocido el orden de reacción con respecto a la concentración de 1-hepteno, se pueden determinar los órdenes de reacción con respecto a las otras variables objeto de estudio.

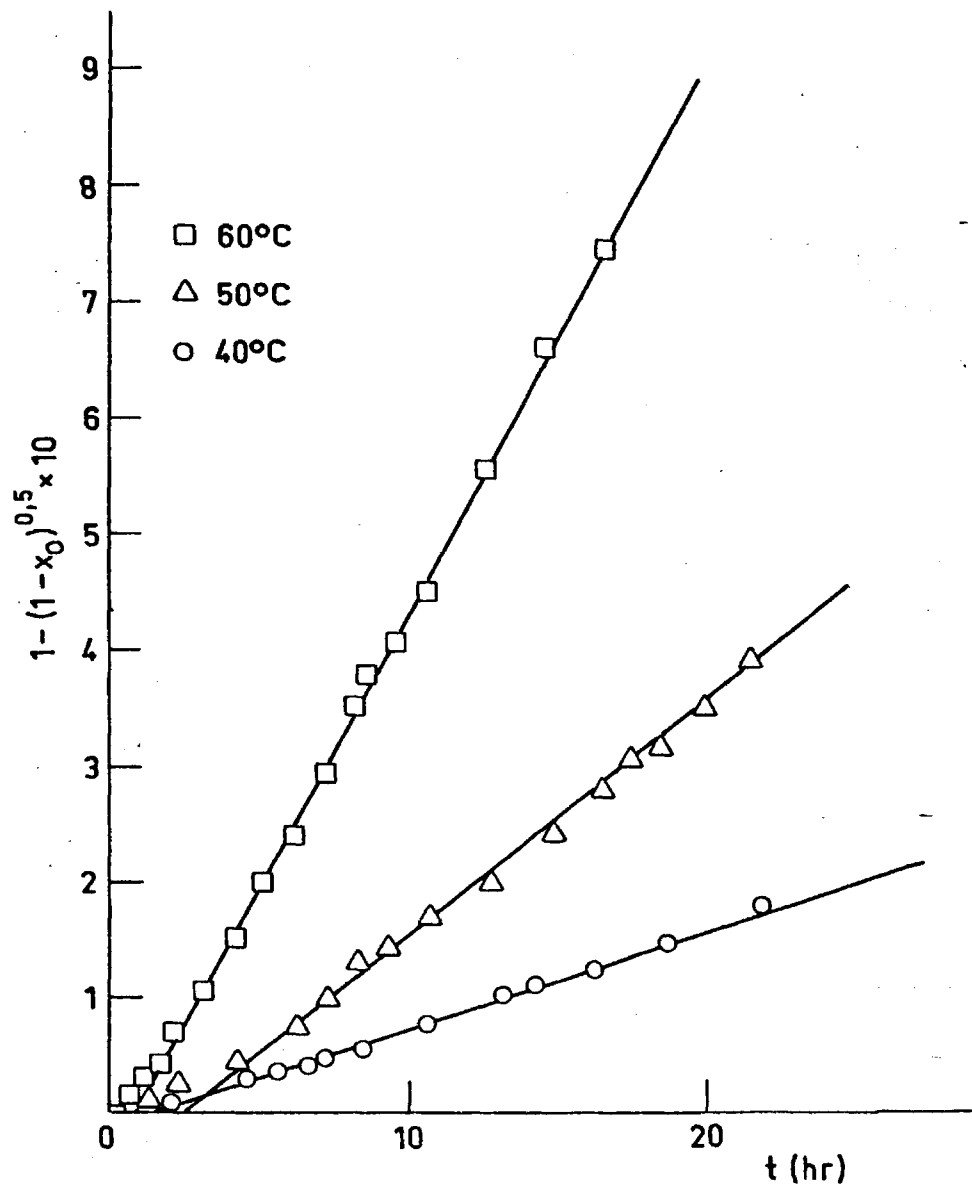


Fig. 23

112-2

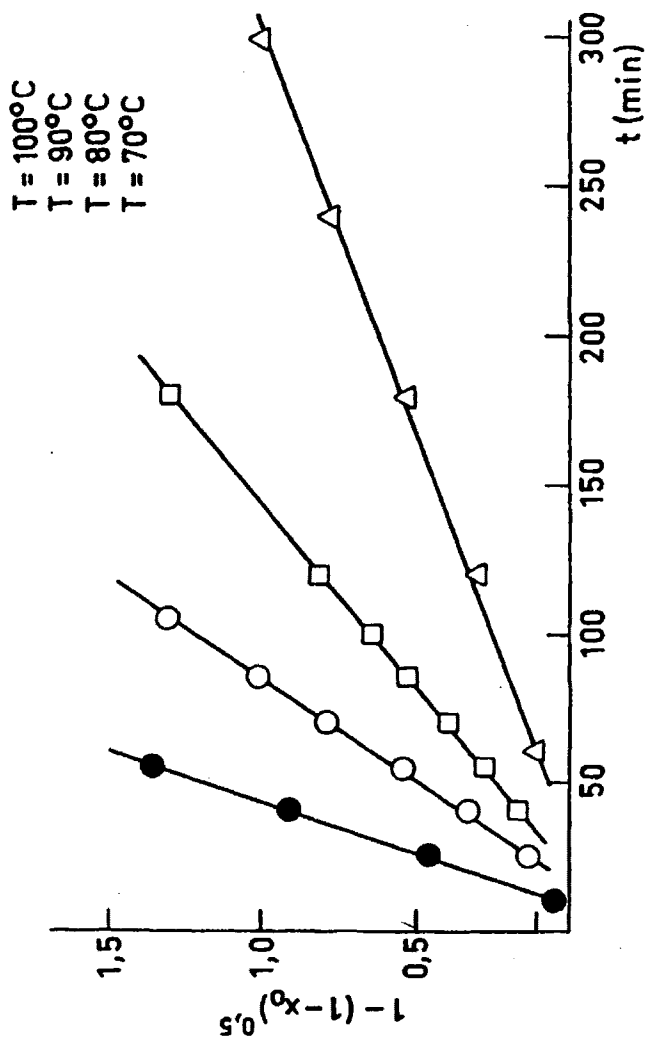


Fig. 24

V.b.2. Influencia del exceso de fosfina

Se llevó a cabo un estudio de la influencia del exceso de trifenilfosfina sobre la velocidad y selectividad de la reacción, variando este exceso (con respecto al rodio) entre 0/1 y 20/1, manteniendo todas las demás variables de operación constantes.

Los resultados obtenidos se ajustaron según el modelo cinético de orden 0,5 con respecto a la concentración de olefina a fin de obtener los valores de la constante global de velocidad aparente para cada exceso de fosfina.

Los valores de dicha constante de velocidad, así como los de selectividad a n-octanal correspondientes, se muestran en la Figura 25.

En esta Figura puede apreciarse que los valores de la constante de velocidad aumentan conforme lo hace el exceso de trifenilfosfina pasando por un valor máximo entre los excesos 2/1 y 4/1, para posteriormente disminuir.

Dado el comportamiento que presenta la reacción frente a los distintos excesos de trifenilfosfina no se ha considerado el determinar un posible orden de reacción con respecto a dicha fosfina.

En cuanto se refiere a la selectividad, se observa que ésta va aumentando pronunciadamente a medida que aumenta el exceso de trifenilfosfina para, a partir de un exceso 10/1, mantenerse prácticamente constante.

Distintos autores (35) (69) han observado resultados análogos en cuanto al efecto del exceso de fosfina sobre la velocidad y selec-

tividad de la reacción, a los descritos anteriormente.

Wilkinson et al. (71), indican que en el medio de reacción existen equilibrios entre diferentes especies de distinta actividad, influyendo el exceso de trifenilfosfina sobre dichos equilibrios. Así mismo hacen notar que las especies que contienen múltiples ligandos de fosfina presentan un gran impedimento estérico a la entrada de la olefina, favoreciendo de esta forma la formación de producto lineal.

144600

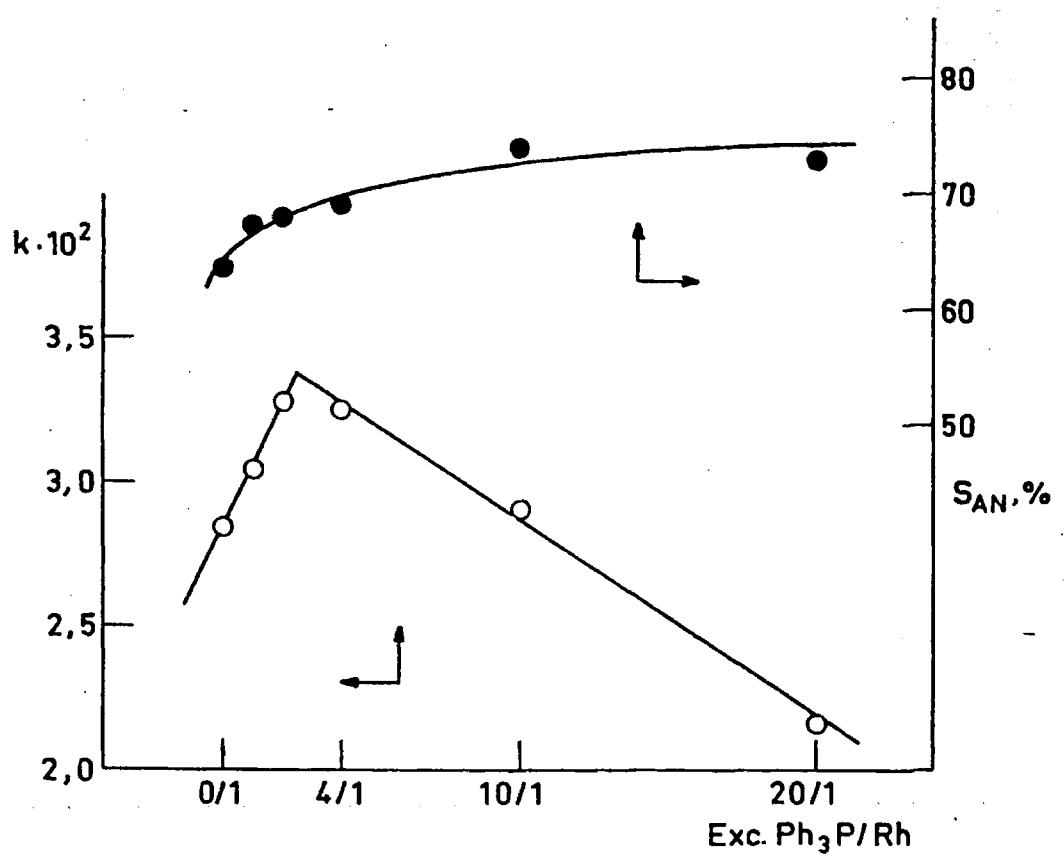


Fig. 25

IV.b.3. Orden de reacción con respecto a la concentración de rodio

La influencia de la concentración de rodio sobre la velocidad de reacción y sobre la selectividad se determinó variando las concentraciones de éste entre 0,0845 y 5,408 mM, manteniendo todas las demás variables constantes.

Los valores de conversión de olefina frente al tiempo, cuando se emplean las concentraciones de rodio 0,0845 mM, 0,169 mM, 0,338 mM y 0,676 mM, pueden observarse en la Figura 26. En ella se aprecia que conforme aumenta la concentración de rodio aumenta la velocidad de reacción. Sin embargo, para concentraciones de rodio superiores, la velocidad de reacción disminuye al aumentar dicha concentración.

En las Figuras 27 y 28 se ha representado el primer término de la ecuación [7], resultante del modelo cinético de orden 0,5 con respecto a la olefina, frente al tiempo para las concentraciones de rodio ensayadas. Se puede observar un buen ajuste para todos los valores de concentración.

Del valor de las pendientes de las rectas representadas en dichas Figuras se obtiene la constante global de velocidad aparente para cada concentración de rodio en particular.

En la Figura 29 se representa, de forma logarítmica, la variación de dicha constante, k , con la concentración de rodio. Puede observarse un aumento lineal para las concentraciones comprendidas entre 0,0845 y 0,676 mM, concentración ésta última para la cual parece alcanzarse un valor máximo de la constante de velocidad, para disminuir también linealmente, en el intervalo de concentraciones com-

prendido entre 0,676 mM y 5,408 mM. Se observó así mismo, que en este último rango de concentraciones, posiblemente debido a la presencia de grandes cantidades de fosfina y precursor, aparece un precipitado amarillo en el medio de reacción, el cual, como se mencionó anteriormente, se identificó por medio de espectroscopía de infrarrojo como un compuesto carbonílico de rodio, pudiendo ésto constituir la causa de la pérdida de especie activa y de ahí la disminución de actividad que se observa con estas concentraciones elevadas de rodio, debido a la insolubilidad del citado compuesto.

En esta misma Figura se han representado los valores de selectividad a n-octanal frente a las concentraciones de rodio, observándose una variación aparentemente lineal de ésta, aumentando conforme aumenta la concentración de rodio.

Del ajuste por mínimos cuadrados de la representación logarítmica, para los valores de concentración de rodio comprendidos entre 0,0845 mM y 0,676 mM, se obtuvo una pendiente de 0,25, lo que indica una cinética aparente de orden 0,25 con respecto a la concentración de rodio, dentro del intervalo anteriormente indicado.

No se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica que haga alusión a una disminución de la velocidad de reacción para altas concentraciones de rodio, no obstante ésto podría explicarse por el efecto de las grandes cantidades de trifenilfosfina que conlleva el uso de altas concentraciones de catalizador al operar con un exceso constante de dicha fosfina.

- [Rh] = 0,0845 mM
- " = 0,169 mM
- " = 0,338 mM
- △ " = 0,676 mM

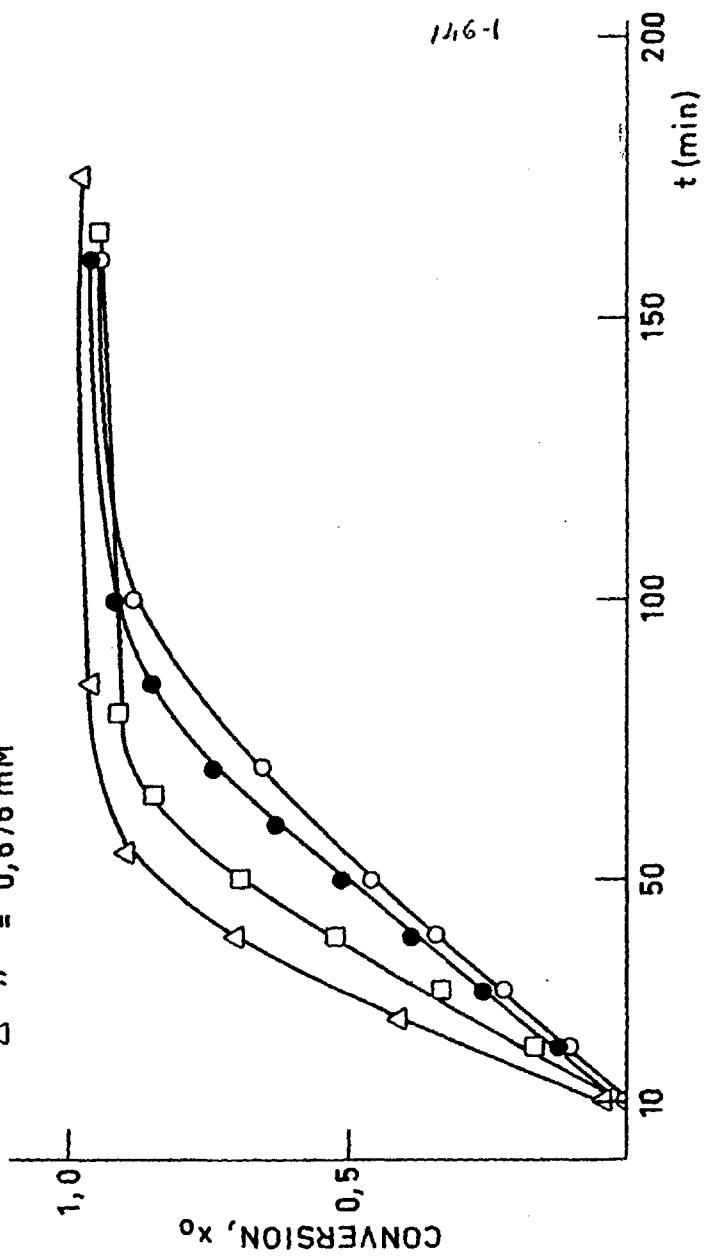


Fig.26

146-2

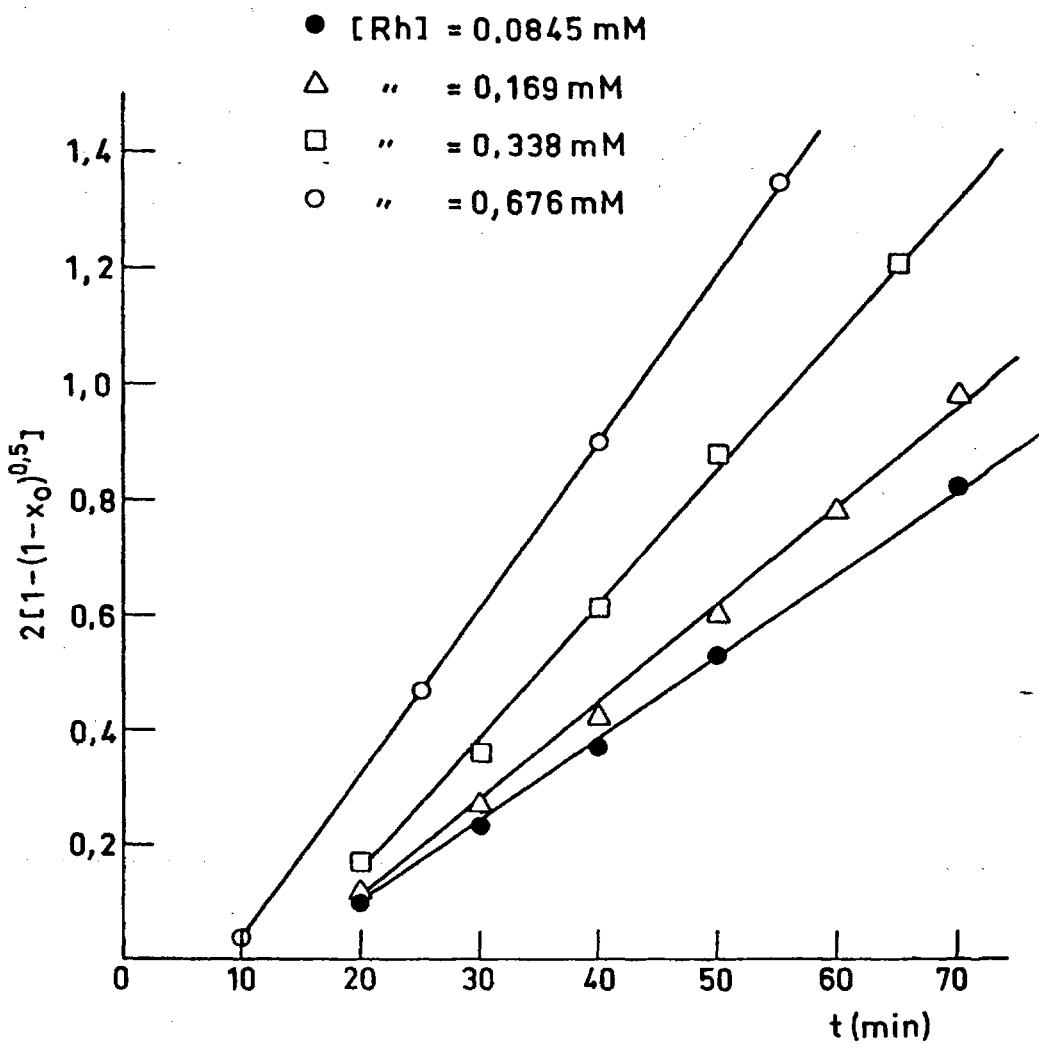


Fig. 27

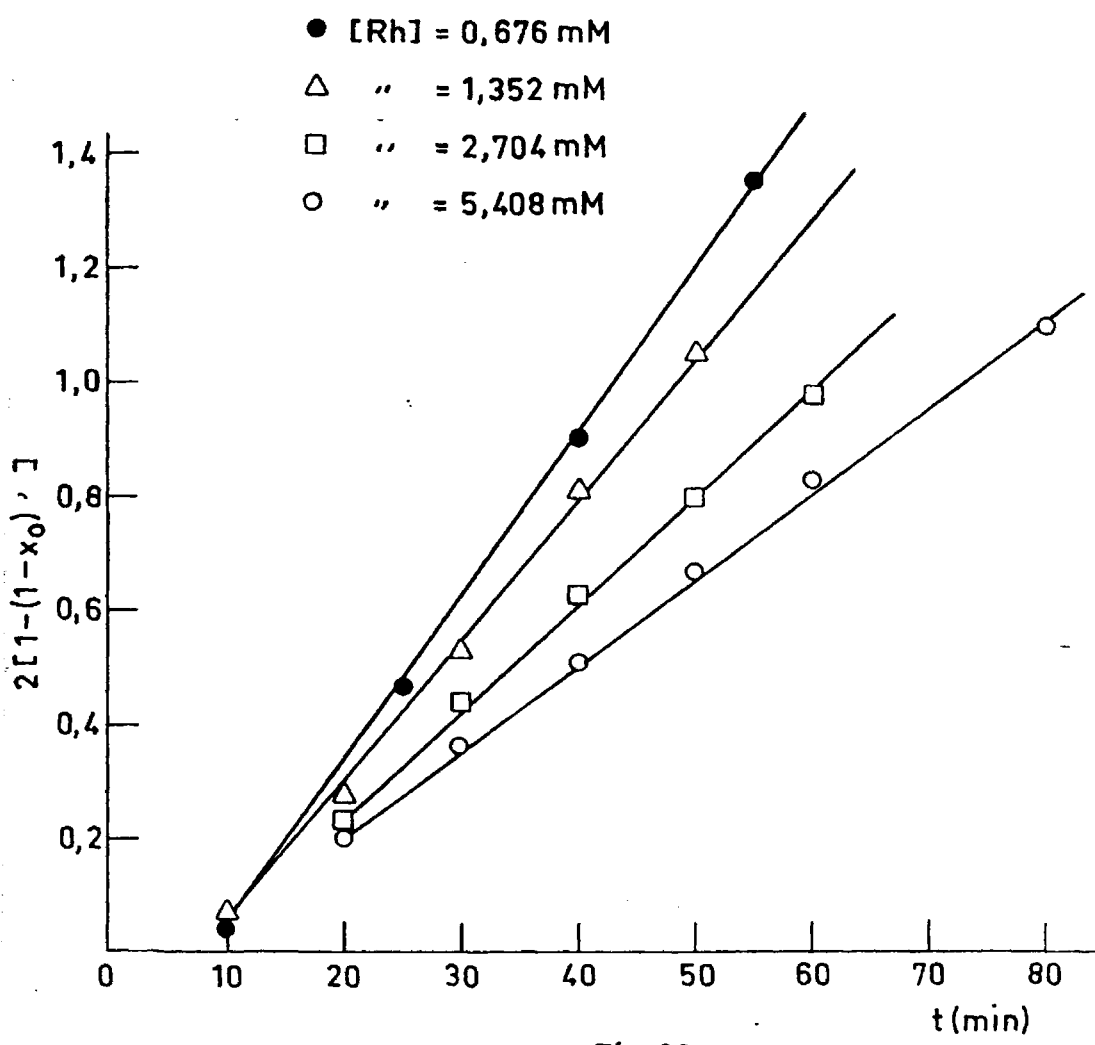


Fig. 28

146-4

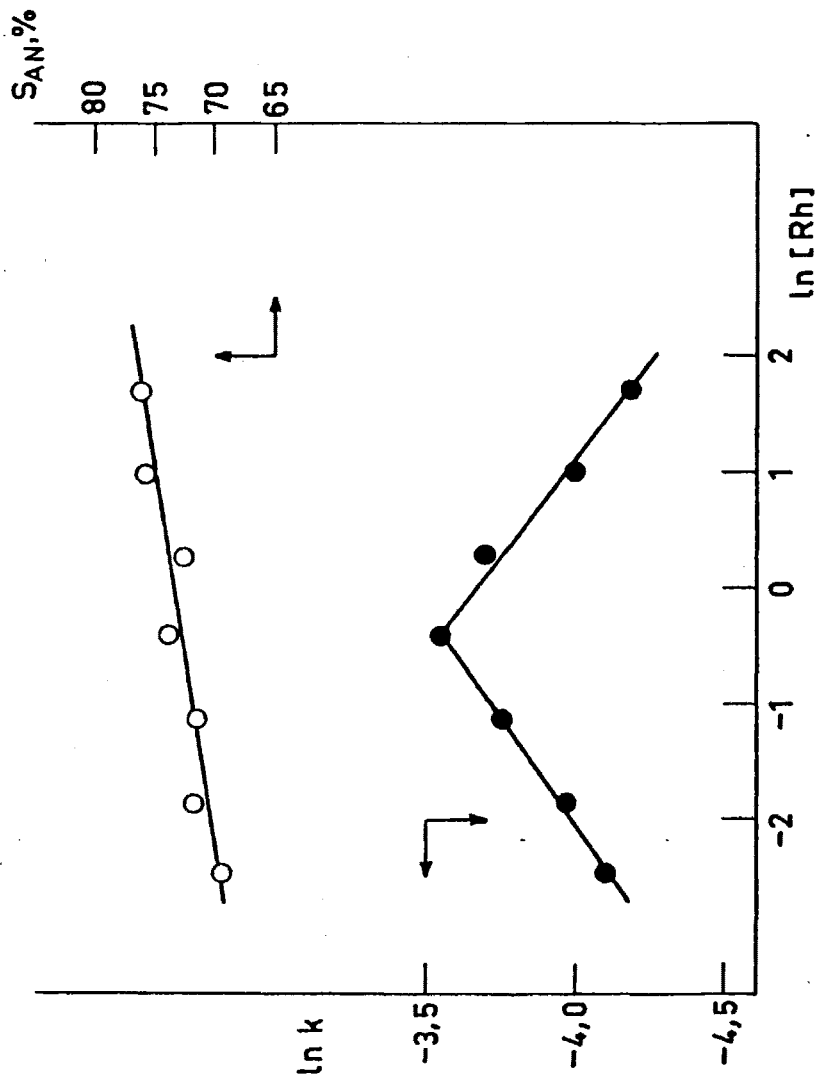


Fig. 29

IV.b.4. Orden de reacción con respecto a las presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono

Se realizaron varios ensayos en los que, operando a presiones totales de 50 y 80 Kgr/cm², se varió la relación H₂: CO a fin de apreciar la influencia que pudiera tener esta variable sobre la velocidad y selectividad de la reacción.

Los resultados de conversión de olefina frente al tiempo, para la serie realizada a 50 Kgr/cm² y para las relaciones H₂: CO de 40:10, 35:15, 30:20, 20:30 y 15:35 se muestran en la Figura 30.

En ella se puede observar que conforme aumenta la presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de desaparición de olefina, excepto para el caso de la relación H₂: CO = 40:10, que presenta una velocidad de desaparición de olefina inferior a la de la relación H₂: CO = 35:15. Este comportamiento podría ser debido a que se estuviese operando bajo control por transferencia de materia debido a la baja presión parcial de monóxido de carbono.

Como más adelante se verá en el apartado de transferencia de materia, para unas condiciones de operación determinadas existen unos valores mínimos de las presiones parciales de los gases reaccionantes para que exista control cinético. Para estas condiciones de operación habituales (100°C, H₂: CO = 1:1, etc.) el valor mínimo de la presión parcial de monóxido de carbono es 8,3 Kgr/cm². En el caso que nos ocupa, H₂: CO = 40:10, la presión parcial de monóxido de carbono es de 9,3 Kgr/cm², valor superior al mínimo antes mencionado. Sin embargo en este caso no se está en las condiciones habituales ya que se opera con distintas relaciones H₂: CO y, como se acaba de ver,

al aumentar dicha relación aumenta la velocidad de reacción, por lo que la presión parcial mínima necesaria será superior a 8,3 Kgr/cm².

En la Tabla XCIV se muestran los valores de selectividad a n-octanal, obtenidos para los anteriores ensayos.

TABLA XCIV

| <u>H₂: CO</u> | <u>S_{AN} (%)</u> |
|--------------------------|---------------------------|
| 40:10 | 75,0 |
| 35:15 | 72,1 |
| 30:20 | 75,3 |
| 25:25 | 73,9 |
| 20:30 | 70,3 |
| 15:35 | 69,8 |

En ella se observa que la selectividad a n-octanal presenta una tendencia a disminuir conforme la relación H₂: CO disminuye.

Dado que el operar a una presión total de 50 Kgr/cm² restringe el intervalo de variación de la relación H₂: CO debido al posible control por transferencia de materia al operar con bajas presiones parciales de alguno de los dos gases, se decidió llevar a cabo una nueva serie de ensayos a una presión total superior (80 Kgr/cm²) para obviar este problema y poder operar en un intervalo más amplio de relaciones H₂: CO.

Los valores de conversión de olefina frente al tiempo de reacción, operando a una presión total de 80 Kgr/cm² para las rela-

ciones $H_2: CO = 60:20, 50:30, 40:40, 30:50$ y $20:60$ se muestran en la Figura 31, pudiéndose apreciar que conforme aumenta la relación $H_2:CO$ aumenta la velocidad de desaparición de la olefina, coincidiendo con el comportamiento observado cuando se trabajó a una presión total de 50 Kgr/cm^2 .

En la Tabla XCV se muestran los valores de selectividad a n-octanal obtenidos en estos últimos ensayos.

TABLA XCV

| $H_2: CO$ | $S_{AN} (\%)$ |
|-----------|---------------|
| 60:20 | 75,0 |
| 50:30 | 72,4 |
| 40:40 | 73,6 |
| 30:50 | 73,2 |
| 20:60 | 72,1 |

En esta Tabla se observa que la selectividad a n-octanal - presenta una tendencia a disminuir conforme la relación $H_2: CO$ disminuye, coincidiendo con la tendencia observada en la serie llevada a cabo a una presión total de 50 Kgr/cm^2 .

En la Figura 32 se representa, de forma logarítmica, la variación de la constante global de velocidad, k , frente a la relación $H_2: CO$. Del ajuste por mínimos cuadrados de la variación lineal observada, se obtuvo una pendiente de $0,497 \pm 0,028$ y un coeficiente de correlación $0,9993$. Por lo cual, parece que la velocidad de reacción

podría ajustarse a un orden 0,5 con respecto a la relación H_2 : CO.

Por otro lado, se realizaron dos series de ensayos a una presión total de 80 Kgr/cm^2 , variando en una de ellas la presión parcial de hidrógeno, mientras se mantenía la de monóxido de carbono constante y en la otra serie se varió la presión parcial de monóxido de carbono, manteniendo constante la de hidrógeno. En ambas se empleó un gas inerte (N_2) para mantener la presión total constante.

Con estas dos series se pretendió estudiar el comportamiento de la velocidad de reacción y de la selectividad al variar la presión parcial de cada gas por separado.

Los resultados de conversión para la primera serie, en la que se mantuvo constante la presión parcial de monóxido de carbono, y se varió la de hidrógeno entre los valores de 20 y 50 Kgr/cm^2 se muestran en la Figura 33.

Puede observarse en la Figura anterior que, conforme aumenta la presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de hidroformilación de la olefina.

Los valores de selectividad, obtenidos en estos ensayos, se muestran en la Tabla XCVI, pudiéndose observar en ella que no hay variación de selectividad a n-octanal en el intervalo estudiado.

TABLA XCVI

| $H_2 : CO : N_2$ | $S_{AN} (\%)$ |
|------------------|---------------|
| 20:20:40 | 74,5 |
| 30:20:30 | 71,4 |
| 40:20:20 | 74,7 |
| 50:20:10 | 74,4 |

De la misma forma que en el caso anterior, se han representado los valores de conversión de 1-hepteno frente al tiempo en la Figura 34, para la serie de ensayos en la que se mantuvo constante la presión parcial de hidrógeno y se varió la de monóxido de carbono entre 20 y 60 Kgr/cm². En ella puede observarse una disminución de la velocidad de reacción al aumentar la presión parcial de monóxido de carbono de 20 a 40 Kgr/cm², no apreciándose diferencias significativas de velocidad para los valores superiores a 40 Kgr/cm².

Los valores de selectividad a n-octanal, obtenidos en esta serie, se muestran en la Tabla XCVII

TABLA XCVII

| $H_2 : CO : N_2$ | $S_{AN} (\%)$ |
|------------------|---------------|
| 20:20:40 | 74,5 |
| 20:40:20 | 73,9 |
| 20:50:10 | 72,7 |
| 20:60:0 | 72,1 |

donde parece observarse una tendencia a disminuir la selectividad conforme aumenta la presión parcial de monóxido de carbono.

Los valores de las constantes de velocidad, obtenidos en estas dos últimas series, se han representado frente a los valores de la relación H_2 : CO, en forma logarítmica, ajustándose a una línea recta de pendiente 0,5, lo que indica una cinética aparente de orden 0,5 respecto a la relación H_2 : CO dentro del intervalo de presiones estudiado (ver Figura 35), coincidiendo con lo obtenido anteriormente.

Podría deducirse de este apartado que la velocidad de hidrogenación aumenta conforme aumenta la relación H_2 : CO, siendo el orden de reacción con respecto a esta relación de 0,5, así como que la selectividad a n-octanal no varía con la presión parcial de hidrógeno, pero sí con la de monóxido de carbono, disminuyendo la selectividad conforme aumenta ésta. Estos resultados concuerdan con lo observado por Evans et al. (71), que indican que la velocidad de hidrogenación decrece cuando aumenta la presión parcial de monóxido de carbono, así como que la selectividad a n-aldehído disminuye al disminuir la relación H_2 : CO.

Pruett et al. (1)(69) observaron así mismo que, conforme aumenta la relación H_2 : CO, aumenta la velocidad de reacción, así como la selectividad a aldehído lineal, comprobando por espectroscopía de infrarrojos la existencia en el medio de reacción de una serie de equilibrios y su desplazamiento según las presiones parciales de los gases.

Craddock et al. (61), observaron que al aumentar la relación H_2 : CO de 1 a 6 aumenta marcadamente la velocidad de reacción, permaneciendo inalterable la distribución de productos. Estos mismos

resultados obtienen Hershman et al. (62).

Smith et al. (77), indican que en el medio de reacción existe una notable competencia, por parte del monóxido de carbono y la fosfina, como ligandos del complejo de rodio, influyendo notablemente en la selectividad de los productos.

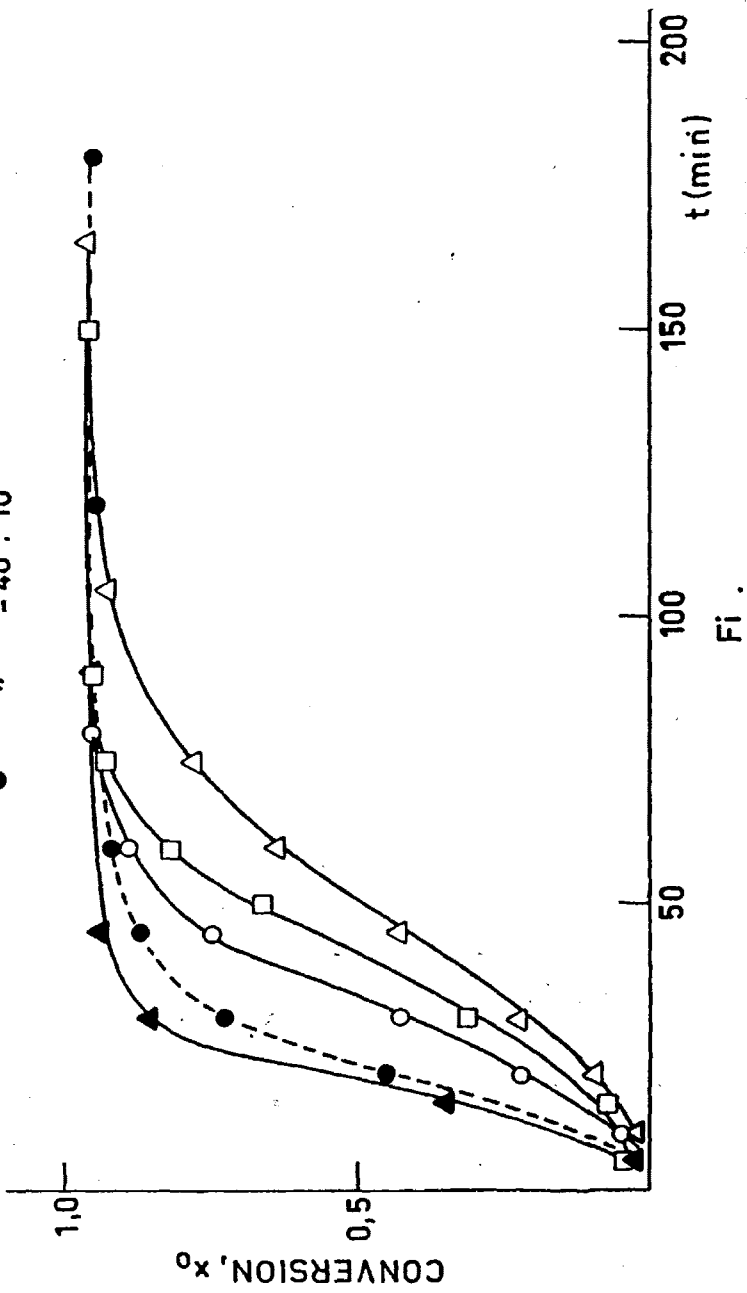
Tucci (78), comprobó que en la hidroformilación de propileno, la relación $H_2: CO$ no tiene efecto sobre la selectividad, aunque sí sobre la velocidad de reacción, aumentando ésta con el aumento de la relación $H_2: CO$.

Yagupsky et al. (79) así como Brown (74), han estudiado el mecanismo de hidroformilación empleando la especie $RhH(CO)(Ph_3P)_3$ como catalizador, indicando que la reacción es parcialmente inhibida por el monóxido de carbono debido a la formación de una especie no reactiva.

153-1

$P_T = 50 \text{ Kgr/cm}^2$

- ▲ $H_2 : CO = 35 : 15$
- " " = 30 : 20
- " " = 20 : 30
- △ " " = 15 : 35
- " " = 40 : 10



$P_T = 80 \text{ Kgr/cm}$

- ▲ $\text{H}_2 : \text{CO} = 60 : 20$
- △ " " = 50 : 30
- " " = 40 : 40
- " " = 30 : 50
- " " = 20 : 60

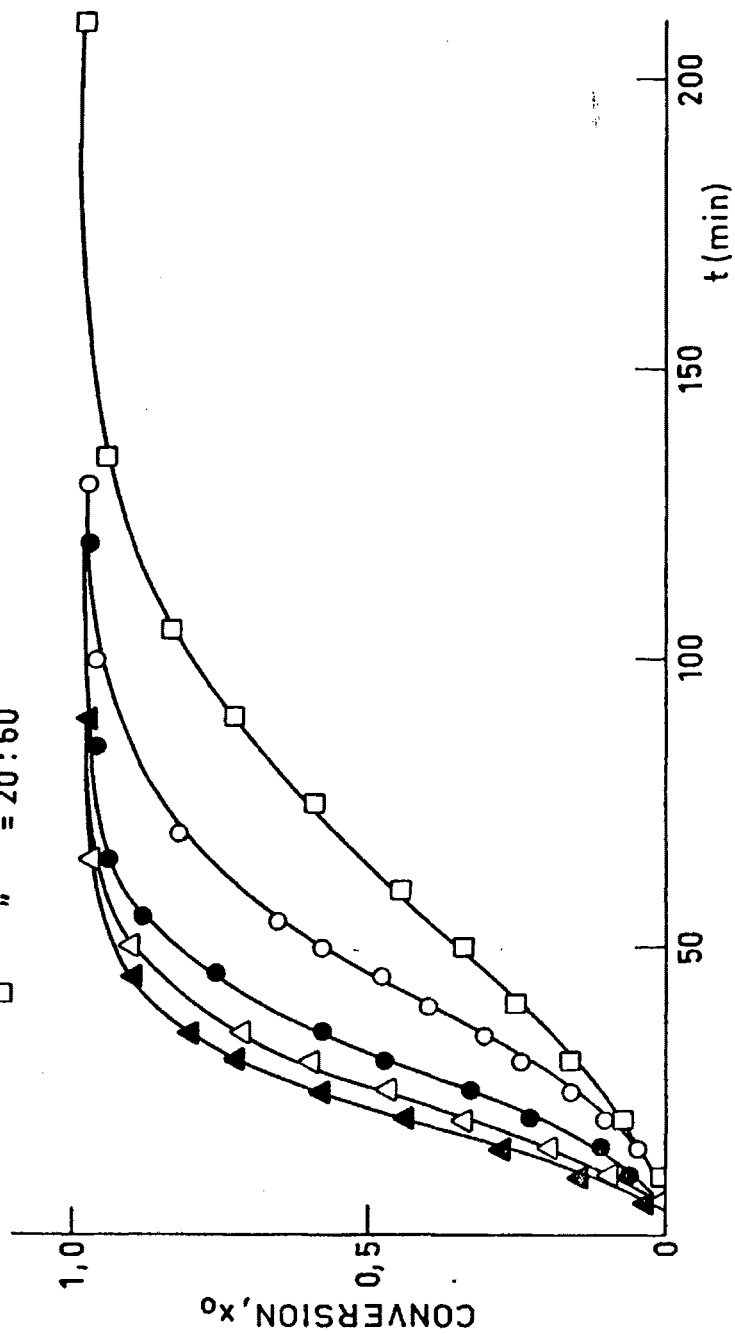


Fig.31

153-3

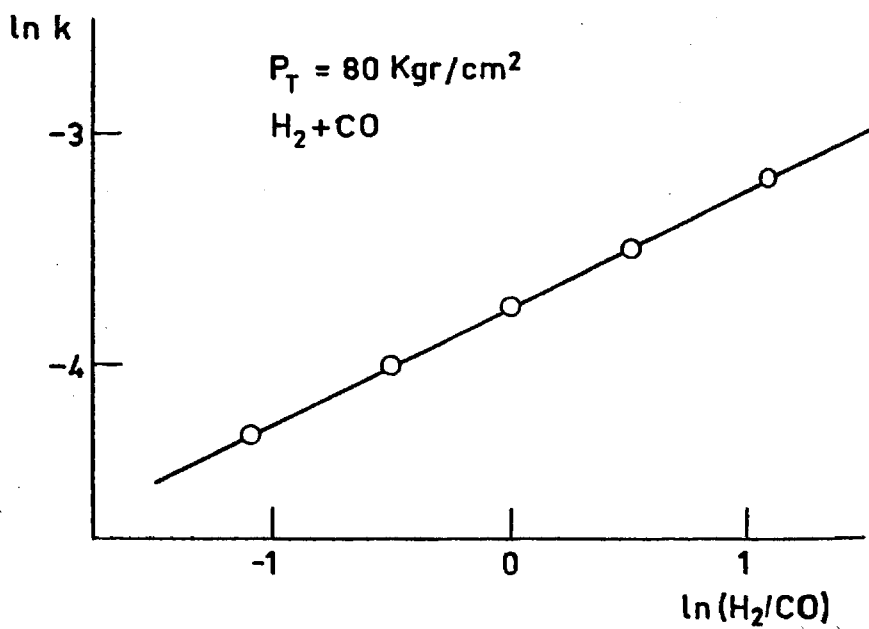


Fig.32

153-4

$P_T = 80 \text{ Kgr/cm}^2$

- Δ $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2 = 20 : 20 : 40$
- \circ " " " $30 : 20 : 30$
- \square " " " $40 : 20 : 20$
- \bullet " " " $50 : 20 : 10$

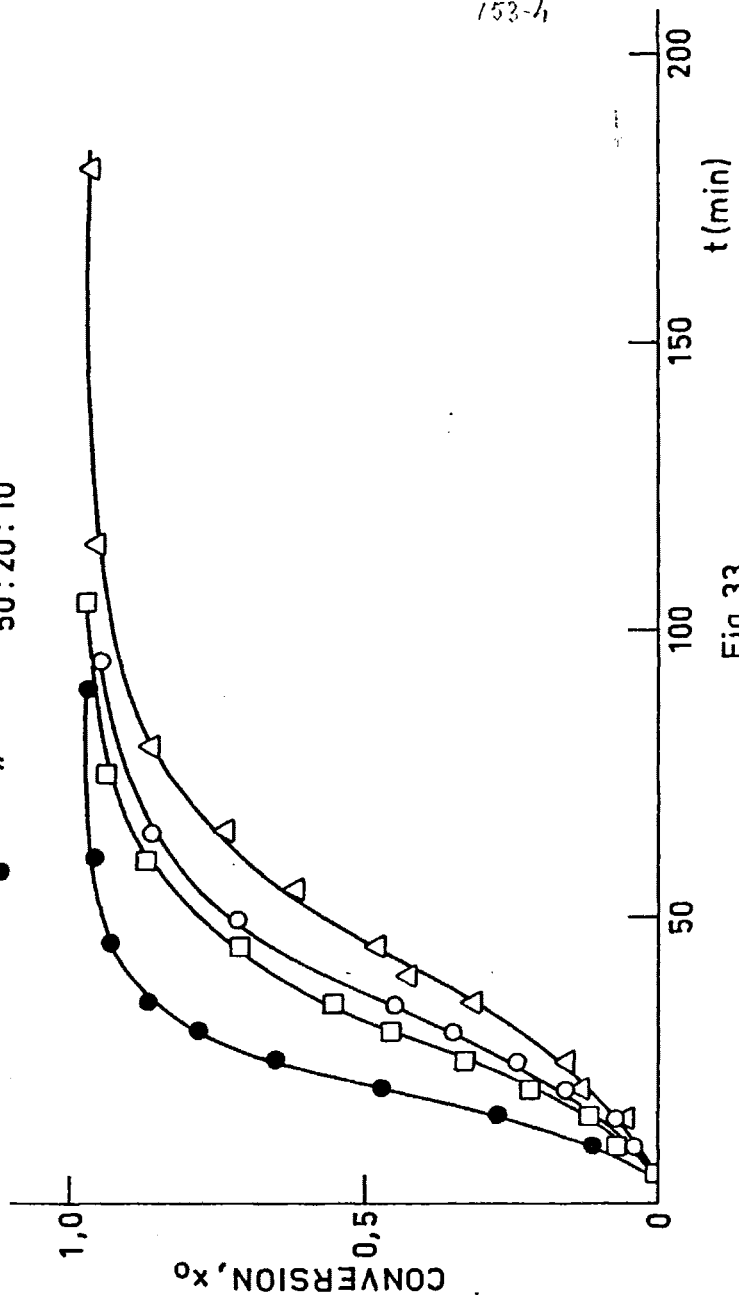


Fig. 33

153-5

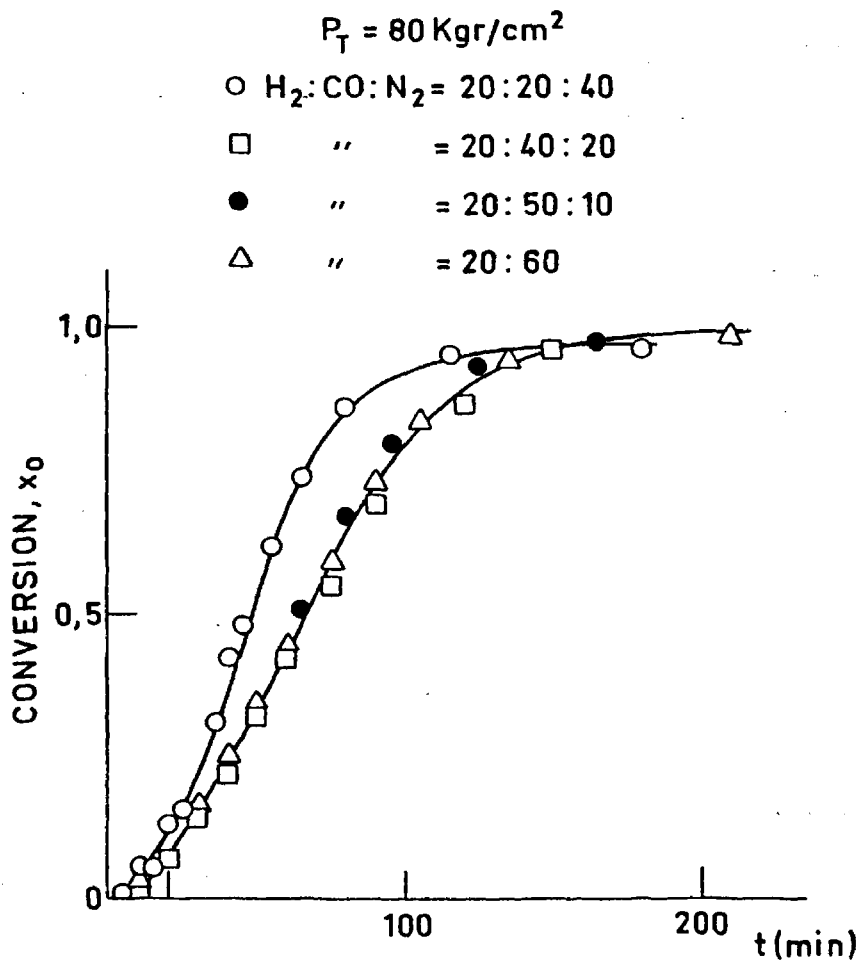


Fig. 34

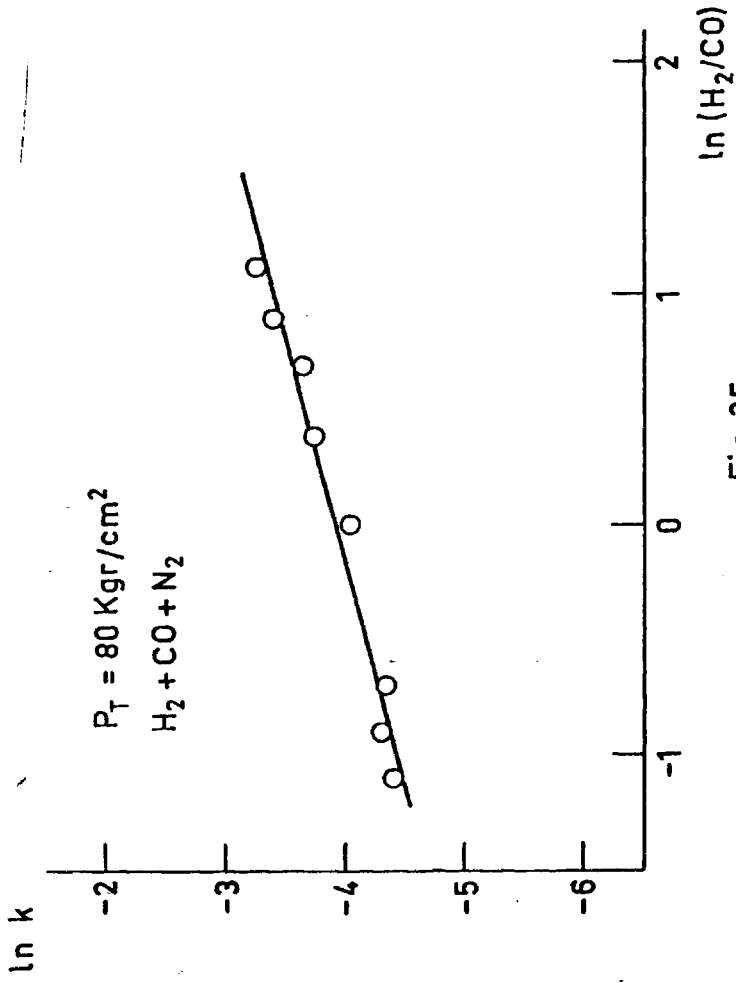


Fig. 35

IV.c. Cinética global aparente

IV.c.1. Velocidad de reacción del 1-hepteno

La hidroformilación catalítica en fase líquida de 1-hepteno conduce a la formación de dos aldehídos, uno lineal y otro ramificado, a través de una secuencia compleja de pasos intermedios.

Atendiendo a los ordenes de reacción con respecto a las distintas variables de operación, determinados en el apartado IV.b. y para valores de la concentración de rodio comprendidos entre 0,0845 mM y 0,676 mM, así como para presiones superiores a 32 Kgr/cm² y exceso de trifenilfosfina de 10/1, se considera que la velocidad de hidroformilación de 1-hepteno puede estar representada por la ecuación siguiente:

$$v = - \frac{dC}{dt} = k' C^{0,5} \cdot [Rh]^{0,25} \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P_{CO}} \right)^{0,5} \quad [8]$$

de la ecuación [5] y [8] se deduce que:

$$k = k' [Rh]^{0,25} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{CO}} \right)^{0,5} \quad [9]$$

donde

k es la constante aparente global de velocidad, moles^{0,5}/l^{0,5}.min

k' es la constante aparente de velocidad, moles^{0,25}/l^{0,25}.min

C es la concentración de olefina, moles/l

[Rh] es la concentración de rodio, moles/l

P_{H₂} es la presión parcial de hidrógeno, Kgr/cm²

P_{CO} es la presión parcial de monóxido de carbono, Kgr/cm²

La validez de la ecuación [8] se ha comprobado para cada una de las series estudiadas, introduciendo los datos obtenidos experimentalmente en la forma integrada de esta ecuación, observándose un buen ajuste.

Mediante el empleo de un programa de cálculo se han determinado las conversiones teóricas a intervalos de 10 minutos según la ecuación [8], teniendo en cuenta la existencia de periodos de inducción, trazándose, de esta forma, las curvas teóricas de conversión frente al tiempo para todos los ensayos de cada serie.

En las Figuras 36 - 39 se comparan las curvas teóricas con los puntos experimentales para alguno de los ensayos de cada serie, observándose una buena concordancia. Puede también apreciarse que, en algunos casos, existen diferencias en lo que respecta al periodo de inducción y para valores de conversión muy altos.

155-1

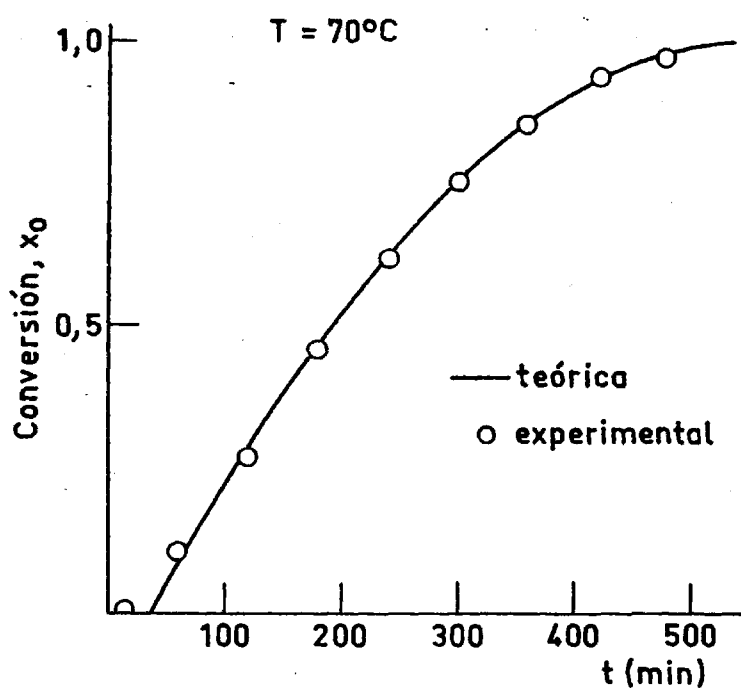


Fig. 36

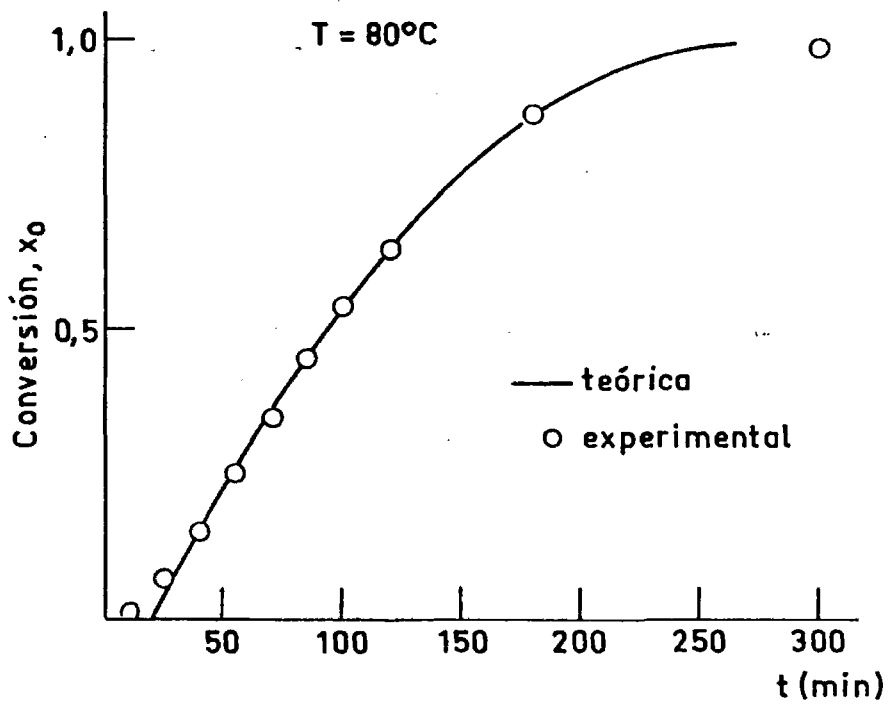


Fig.37

○ teórica
— experimental

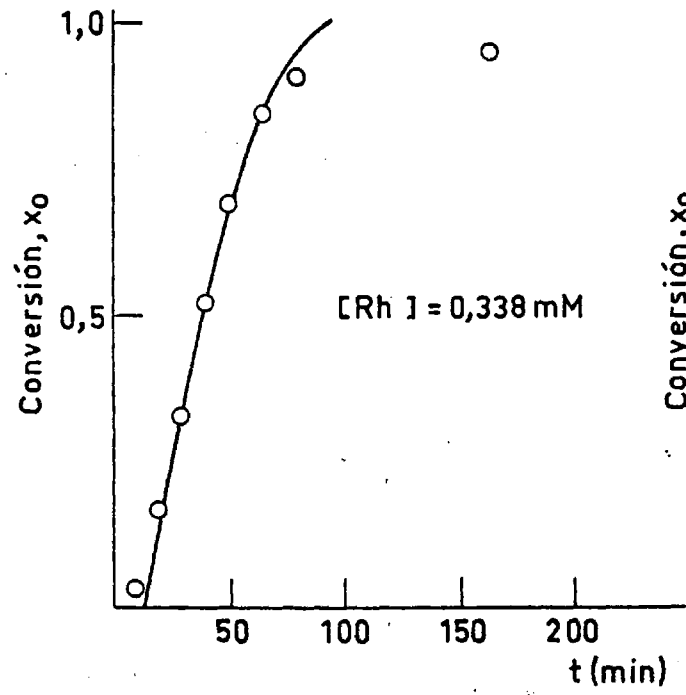


Fig. 38

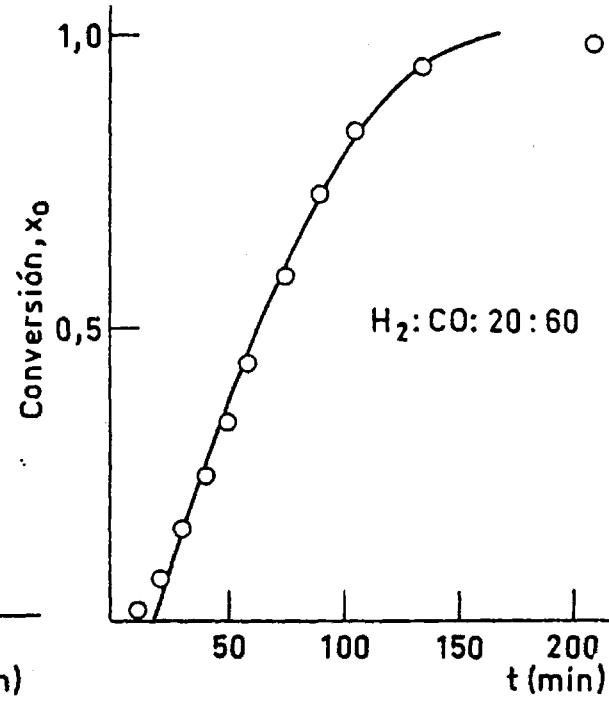
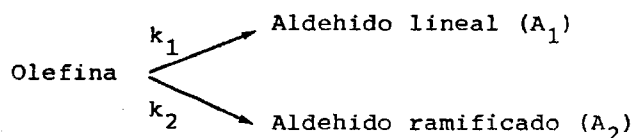


Fig. 39

IV.c.2. Velocidad de formación de los aldehídos

De la representación de los valores experimentales de concentración de aldehído lineal frente a la de aldehído ramificado, para la serie de temperaturas a una presión total de 50 Kgr/cm², se observó un ajuste lineal que confirma un modelo de reacciones paralelas en la formación de cada uno de los isómeros de aldehído a partir de la olefina.

El esquema sería:



siendo, entonces

$$\bar{v} = - \frac{dC}{dt} = k_1 C^{0,5} + k_2 C^{0,5} = (k_1 + k_2) C^{0,5} \quad [10]$$

donde

$$k_1 + k_2 = k$$

y por otra parte, la velocidad de formación de cada aldehído sería:

$$v_{A_1} = \frac{d[A_1]}{dt} = k_1 C^{0,5} \quad [11]$$

$$v_{A_2} = \frac{d[A_2]}{dt} = k_2 C^{0,5} \quad [12]$$

del cociente de ambas velocidades de formación, se obtiene:

$$\frac{v_{A_1}}{v_{A_2}} = \frac{d[A_1]}{d[A_2]} = \frac{k_1}{k_2} \quad [13]$$

e integrando:

$$\left[A_1 \right] = \frac{k_1}{k_2} \left[A_2 \right] \quad [14]$$

ecuación de una recta, que pasa por el origen y de pendiente k_1/k_2 .

En la Figura 40, se muestra a modo de ejemplo la representación de la concentración de aldehído lineal frente a aldehído ramificado, para algunas de las temperaturas ensayadas.

Los valores de las pendientes, obtenidos por medio de un ajuste por mínimos cuadrados, así como sus intervalos de confianza y los coeficientes de correlación, para cada temperatura, se muestran en la Tabla XCVIII

TABLA XCVIII

| T, °C | k_1/k_2 | R | Int. Conf. |
|-------|-----------|--------|------------|
| 100 | 2,89 | 0,9972 | ± 0,11 |
| 90 | 2,49 | 0,9937 | ± 0,13 |
| 80 | 2,65 | 0,9907 | ± 0,15 |
| 70 | 3,04 | 0,9996 | ± 0,04 |
| 60 | 2,84 | 0,9921 | ± 0,11 |
| 50 | 3,24 | 0,9955 | ± 0,08 |
| 40 | 3,53 | 0,9969 | ± 0,09 |

De esta forma, conocidos los valores $k_1 + k_2$ y k_1/k_2 para cada temperatura de reacción, pueden determinarse los valores de k_1 y k_2 por separado.

En la Tabla XCIX, se muestran los valores de k_1 y k_2 , para cada temperatura.

TABLA XCIX

| $T, ^\circ\text{C}$ | k_1 (moles ^{0,5} /l ^{0,5} .min) | k_2 (moles ^{0,5} /l ^{0,5} .min) |
|---------------------|---|---|
| 100 | $2,81 \cdot 10^{-2}$ | $7,28 \cdot 10^{-3}$ |
| 90 | $1,07 \cdot 10^{-2}$ | $4,09 \cdot 10^{-3}$ |
| 80 | $5,99 \cdot 10^{-3}$ | $2,14 \cdot 10^{-3}$ |
| 70 | $2,91 \cdot 10^{-3}$ | $9,44 \cdot 10^{-4}$ |
| 60 | $1,19 \cdot 10^{-3}$ | $4,03 \cdot 10^{-4}$ |
| 50 | $5,89 \cdot 10^{-4}$ | $1,77 \cdot 10^{-4}$ |
| 40 | $2,67 \cdot 10^{-4}$ | $7,38 \cdot 10^{-5}$ |

15262

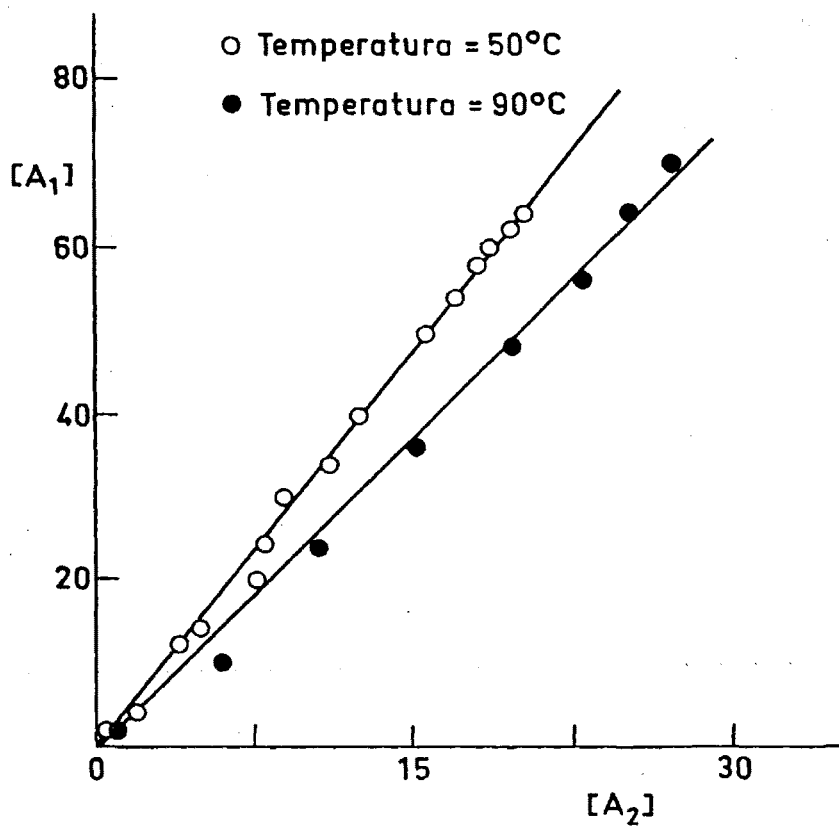


Fig. 40

IV.c.3. Energías de activación

Los valores de las constantes aparentes de velocidad, obtenidos para diferentes temperaturas, permiten, aplicando la ecuación de Arrhenius, el cálculo de las correspondientes energías de activación aparentes y factores de frecuencia de los pasos considerados.

De esta forma, se ha representado el logaritmo neperiano de las constantes de velocidad aparentes, k' , k'_1 y k'_2 frente al inverso de la temperatura absoluta de reacción, en las Figuras 41 y 42.

En la Tabla C, se muestran los valores de las energías de activación aparentes y de los factores de frecuencia obtenidos mediante un ajuste por mínimos cuadrados, así como sus coeficientes de correlación.

TABLA C

Intervalo de temperatura: 40-100°C

| Constante de velocidad | E_a Kcal/mol | A $\text{min}^{-1} \text{moles}^{0,25} / \text{l}^{0,25}$ | R |
|---------------------------|-------------------|--|--------|
| k' | $17,3 \pm 0,6$ | $2,6 \cdot 10^9$ | 0,9995 |
| k'_1 | $17,1 \pm 0,6$ | $1,4 \cdot 10^9$ | 0,9993 |
| k'_2 | $18,0 \pm 0,6$ | $1,8 \cdot 10^9$ | 0,9996 |

Las energías de activación correspondientes a las reacciones de formación de los dos aldehídos son ligeramente diferentes, siendo mayor la correspondiente a la formación del aldehído ramificado, lo que presupondría, en caso de que esta diferencia fuese significativa, un aumento de la selectividad al aldehído lineal al disminuir la temperatura, como así se ha observado experimentalmente (ver Tabla CI).

TABLA CI

| <u>T, °C</u> | <u>S_{AN}(%)</u> |
|--------------|--------------------------|
| 40 | 78,0 |
| 50 | 76,3 |
| 60 | 74,4 |
| 70 | 75,8 |
| 80 | 73,4 |
| 90 | 72,4 |
| 100 | 73,9 |

Markó et al. (22) obtuvieron una energía de activación de 27,8 Kcal/mol dentro de un rango de temperaturas de 66-90 °C, en la hidroformilación de 1-hepteno empleando como catalizador $Rh_4(CO)_{12}$.

Yamaguchi (80), empleando como catalizador nitrato de rodio y como olefina de partida 1-octeno, obtuvo una energía de activación de 21 Kcal/mol dentro del rango de temperaturas 90-110 °C.

Rudkovskii et al. (81) (82) (83), estudiando la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con carbonilos de rodio, obtuvieron una energía de activación de 6,8 Kcal/mol en un rango de temperaturas de 110-165 °C.

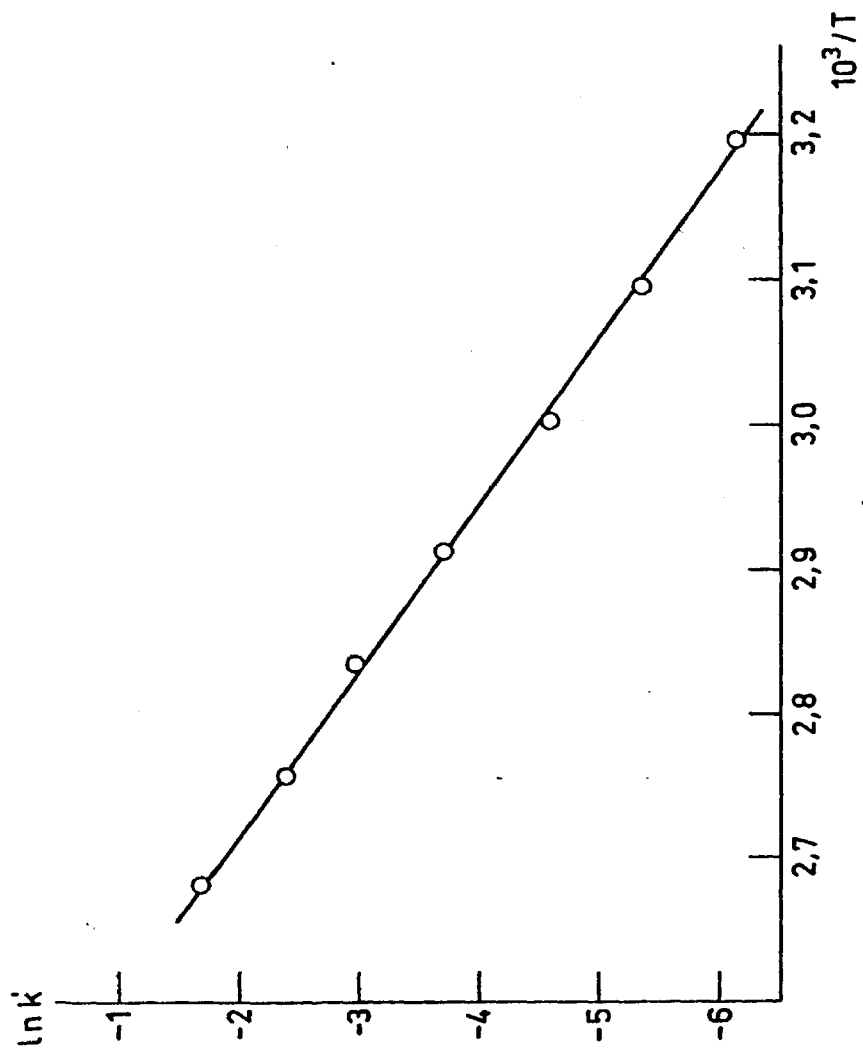


Fig. 41

160-2

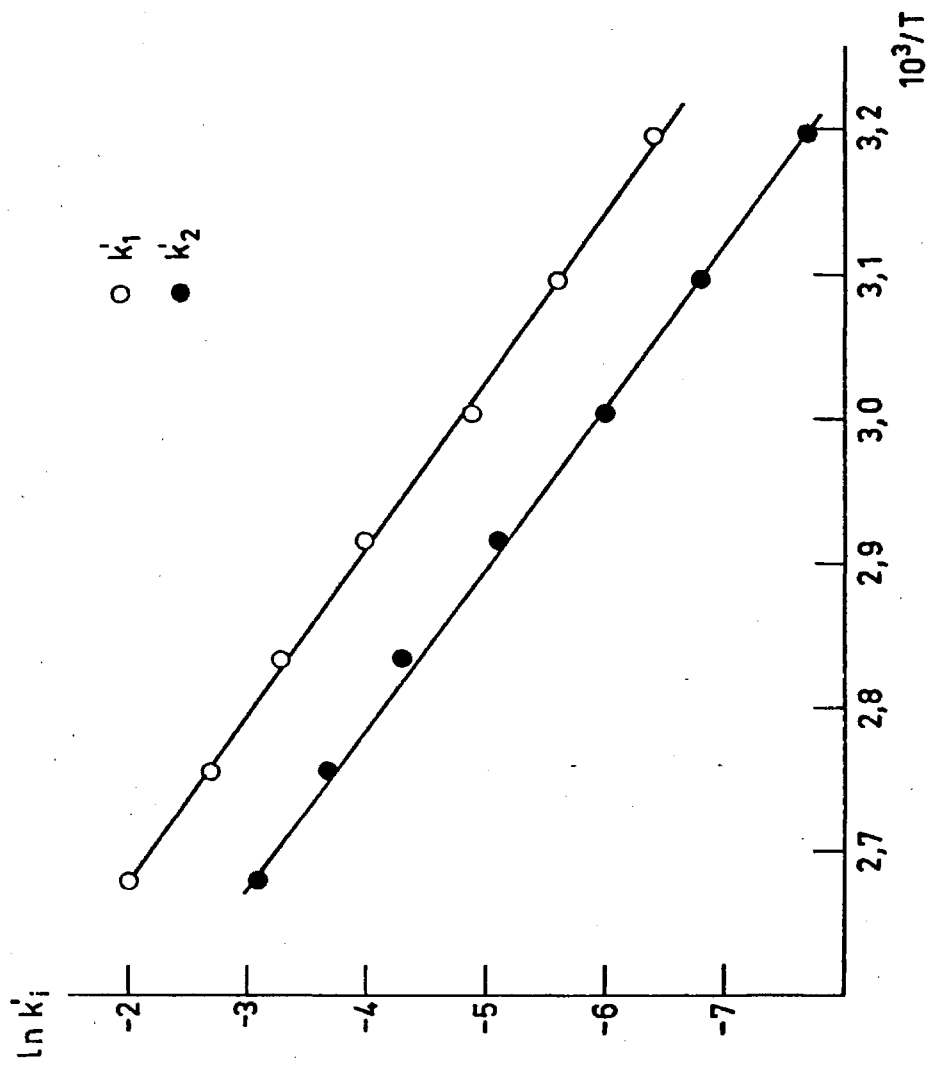


Fig. 42

IV.d. Transferencia de materia

El estudio sobre transferencia de materia con reacción química, que se describe en esta Memoria, fue llevado a cabo en un reactor provisto de agitación y operando en régimen discontinuo. En este capítulo se ha observado la influencia que, sobre la velocidad de reacción, tiene el aumento de la presión total de los gases y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción.

A continuación se comenta brevemente los métodos de cálculo o estimación empleados en la valoración de las constantes físicas necesarias para el tratamiento de los datos.

Viscosidad, μ .- Se ha empleado el método de estimación de Bromle y Wilke (84), evaluándose el error promedio en un 2,5 %. Se ha despreciado el efecto de la presión, teniendo en cuenta que el aumento de la viscosidad con la presión es pequeño y particularmente en el rango de temperaturas de operación.

Coefficientes de difusión del hidrógeno y del monóxido de carbono en acetona, $D(H_2)$, $D(CO)$.- Se ha empleado la ecuación empírica de Wilke y Chang (85), que posee aplicabilidad específica para soluciones diluidas de no electrolitos.

Solubilidad, γ .- Los valores de solubilidad de hidrógeno y monóxido de carbono en acetona expresados en ml. de gas disueltos en un ml. de disolvente en función de la temperatura fueron tomados de la bibliografía (86) (87).

Constante de la ley de Henry, H.- A partir de los datos de solubilidad obtenidos anteriormente, se estimaron las concentraciones

de hidrógeno y monóxido de carbono en la interfase, $C_{H_2}^*$ y C_{CO}^* respectivamente, para una presión parcial de los mismos de 1 atm., a las temperaturas de trabajo. Tomando en cuenta estas concentraciones y aplicando la ley de Henry, se obtuvieron los valores de la constante para los diferentes gases y para las distintas temperaturas consideradas.

Coefficientes de transferencia de materia, k_L .- El coeficiente de transferencia de materia en fase líquida se puede correlacionar con propiedades fluidodinámicas mediante ecuaciones empíricas. Para el caso de burbujas que pasan a través de un líquido, el tipo de correlación dependerá del tamaño de las mismas (88) (89) (90) y del modo de operación del reactor (89).

Para reactores con agitador, los experimentos de Calderbank (90) (91) muestran que el coeficiente de transferencia de materia en fase líquida es independiente del número de Reynolds, pudiéndose aplicar la ecuación:

$$k_L = 4,5 D^{2/3} \quad [15]$$

de acuerdo con la teoría de la capa límite y siendo k_L el coeficiente de transferencia de materia en fase líquida expresado en cm/s.

Sustituyendo en esta ecuación los valores de los coeficientes de difusión (Tabla CII) se obtienen los valores de k_L para todas las temperaturas ensayadas.

Así mismo en la Tabla CII pueden observarse los valores de los coeficientes de difusión y de transferencia de materia para el monóxido de carbono e hidrógeno, los valores de solubilidad para ambos

gases, las constantes de Henry, así como las concentraciones en la interfase de ambos gases, en función de la temperatura de trabajo. En ella se puede observar que las solubilidades de los gases disminuyen al hacerle la temperatura, así mismo, que la solubilidad de hidrógeno en acetona es bastante menor que la de monóxido de carbono, es por ello por lo que en este estudio de transferencia de materia nos referiremos siempre al hidrógeno por ser este gas el que presenta menor concentración en la interfase y por tanto el controlante de la velocidad de transferencia de materia.

$P_T = 1 \text{ atm.}$

TABLA CII

| T, °C | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| μ , centipoises | 0,170 | 0,185 | 0,200 | 0,220 | 0,240 |
| $D(\text{CO}) \cdot 10^4$, cm^2/s | 1,6 | 1,4 | 1,3 | 1,1 | 1,0 |
| $D(\text{H}_2) \cdot 10^4$, cm^2/s | 2,5 | 2,2 | 2,0 | 1,8 | 1,6 |
| $\gamma(\text{CO})$, adim. | 0,361 | 0,349 | 0,327 | 0,316 | 0,306 |
| $\gamma(\text{H}_2)$, adim. | 0,209 | 0,191 | 0,178 | 0,162 | 0,148 |
| $C_{\text{H}_2}^* \cdot 10^3$, moles/l | 6,83 | 6,40 | 6,14 | 5,77 | 5,42 |
| $C_{\text{CO}}^* \cdot 10^2$, moles/l | 1,18 | 1,17 | 1,13 | 1,12 | 1,12 |
| $H(\text{H}_2)$, atm.l/nol | 146 | 156 | 162 | 173 | 185 |
| $H(\text{CO})$, atm.l/nol | 85 | 85 | 88 | 89 | 89 |
| $k_L(\text{CO}) \cdot 10^2$, cm/s | 1,30 | 1,20 | 1,10 | 1,0 | 0,97 |
| $k_L(\text{H}_2) \cdot 10^2$, cm/s | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 1,4 | 1,3 |

En este apartado se analizan los ensayos llevados a cabo a presiones totales de 14, 20, 26, 32, 38, 42, 50 y 80 Kgr/cm^2 . Los valores de la concentración en la interfase de ambos gases así como su

velocidad de reacción, se muestran en la Tabla CIII. Para el cálculo de la velocidad de reacción de los gases se ha considerado la estequiometría de la reacción de hidroformilación, en que la olefina, el monóxido de carbono y el hidrógeno reaccionan equimolecularmente, por lo que, a partir de los datos de conversión mostrados en las Tablas IX y XLIV a L, puede evaluarse dicha velocidad.

En el tratamiento de los datos experimentales, se ha hecho la aproximación de considerar que la velocidad de reacción de los gases permanece constante en un amplio rango de conversiones. Así mismo, se considera que la reacción en fase gaseosa es despreciable. En general, en ese tipo de reacciones la resistencia a la transferencia de materia en fase gaseosa puede despreciarse frente a la que tiene lugar en la fase líquida (91) (92); por tanto en estos sistemas, el coeficiente global de transferencia de materia puede identificarse con el coeficiente de transferencia en fase líquida.

TABLA CIII

T = 100°C; H₂: CO = 1:1

| P_T Kgr/cm ² | P_{H_2} Kgr/cm ² | $C_{H_2}^* \cdot 10^2$ moles/l | $C_{CO}^* \cdot 10^2$ moles/l | $v_{H_2} \cdot 10^3$ moles/l·mi |
|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 14 | 5,2 | 3,56 | 6,12 | 2,0 |
| 20 | 8,2 | 5,62 | 9,65 | 3,7 |
| 26 | 11,2 | 7,67 | 13,20 | 5,4 |
| 32 | 14,2 | 9,73 | 16,70 | 7,4 |
| 38 | 17,2 | 11,80 | 20,20 | 7,4 |
| 42 | 19,2 | 13,20 | 22,60 | 7,4 |
| 50 | 23,2 | 15,90 | 27,30 | 7,4 |
| 80 | 38,2 | 26,20 | 44,90 | 7,4 |

El flujo másico a través de la interfase, por unidad de área interfacial, N_i , puede expresarse en función de la diferencia de concentraciones de la especie absorbida:

$$N_i = k_L (C_i^* - C_i') \quad [16]$$

siendo:

C_i^* , la concentración de gas absorbido en la interfase, moles/l.

C_i' , la concentración de gas absorbido en el seno del líquido, moles/l.

k_L , el coeficiente de transferencia de materia en fase líquida, cm/s.

Realizando un balance de materia en un reactor que opera en régimen discontinuo, se obtiene,

$$\frac{dC_i'}{dt} = N_i a - v_i \quad [17]$$

siendo:

a , el área de interfase por unidad de volumen, cm^{-1} .

v_i , la velocidad de reacción de la especie absorbida, moles/l·min.

Combinando las dos ecuaciones anteriores,

$$\frac{dC_i'}{dt} = k_L a (C_i^* - C_i') - v_i \quad [18]$$

que expresa el siguiente balance:

Cantidad acumulada = Cantidad transferida - Cantidad reaccionada

Teniendo en cuenta que, experimentalmente se obtiene una velocidad de consumo de soluto (gas) constante, y no excesivamente elevada, la concentración de soluto en el seno del líquido aumentará hasta un valor estacionario, intermedio entre el valor del equilibrio C_e y el valor en la interfase C_i^* . Dicho de otra forma, el proceso de acumulación conducirá rápidamente a una situación tal que, la velocidad de reacción será igual a la de absorción y, a partir de ese momento, la acumulación será nula (93).

$$C_i' = \text{cte.} \quad dC_i'/dt = 0$$

$$k_L a (C_i^* - C_i') = \text{cte.}$$

y ya que $k_L a = \text{cte.}$

$$(C_i^* - C_i') = \text{cte.}$$

En la Tabla CIII se observa que la velocidad de reacción del hidrógeno aumenta conforme aumenta la presión total, manteniéndose constante a partir de un valor de 32 Kgr/cm².

En la Figura 43, se ha representado la velocidad de reacción del hidrógeno frente a la concentración en la interfase del mismo pudiéndose observar una variación aproximadamente lineal y creciente que pasa por el origen, para valores de concentración de gas inferiores a $9,7 \cdot 10^{-2}$ moles/l, $C_{H_2}^*(d)$, que corresponde a una presión parcial de hidrógeno de 14,2 Kgr/cm², permaneciendo la velocidad constante para valores superiores de ésta.

Este hecho parece indicar que, a presiones inferiores a la indicada, existe control por transferencia de materia debido a que la

concentración en la interfase no es lo suficientemente alta como para suministrar el hidrógeno que necesita la reacción química.

Aunque la velocidad de reacción no es grande, se supone que será lo suficientemente alta como para consumir el hidrógeno que se transfiera y mantener su concentración en la masa del líquido al nivel de la concentración de equilibrio.

Como se deduce de los cálculos termodinámicos, la conversión en el equilibrio es muy grande, por lo que, la concentración de equilibrio de hidrógeno, C_e , debe ser muy pequeña, considerándose que tiende a cero frente a las demás concentraciones (Figura 44 (a), (b), (c) y (d)).

Al pasar a presiones de hidrógeno superiores a $14,2 \text{ Kgr/cm}^2$, la velocidad de transferencia será en principio mayor que la de reacción, produciéndose una acumulación de hidrógeno que va disminuyendo la velocidad de transferencia hasta que se iguala con la de reacción, alcanzándose en ese momento una concentración estacionaria de hidrógeno en el seno del líquido, C'_{H_2} , que dependerá principalmente de la presión parcial de este gas y tendrá un valor entre cero y el valor en la interfase (Figura 45 (e), (f), (g) y (h)).

Como la velocidad de reacción es constante a partir de esa presión, lo será también la de transferencia, lo que implica que, para k_L y a constantes, las diferencias $(C^*_{H_2} - C'_{H_2})$ deben ser iguales. Conocida la concentración en la interfase para la presión a la cual empieza el proceso de acumulación, e igualando las anteriores diferencias se pueden calcular las concentraciones de hidrógeno en el seno del líquido, C'_{H_2} :

$$C_{H_2}^* - C_{H_2}' = C_{H_2}^*(d) \quad \text{para} \quad P_{H_2} > 14,2 \text{ Kgr/cm}^2$$

Los datos experimentales obtenidos a diferentes presiones parciales de hidrógeno pueden, por tanto, dividirse en dos grupos, según controle la transferencia de materia o la reacción química.

En el primer caso, cuando la presión parcial de hidrógeno es igual o inferior a $14,2 \text{ Kgr/cm}^2$, el proceso está controlado por transferencia de materia y se supone que es válida la expresión:

$$v_{H_2} = k_L a C_{H_2}^* \quad [19]$$

De la representación de v_{H_2} frente a $C_{H_2}^*$, Figura 43, se observa que efectivamente, la ordenada en el origen es cero, apoyando la idea de que en estas condiciones $C_{H_2}' = 0$.

La pendiente de la recta que forman los cuatro primeros puntos es igual a $7,6 \cdot 10^{-2}$, valor que corresponde a $k_L a$, en s^{-1} . Este valor experimental del coeficiente global de transferencia podría ser utilizado posteriormente en el diseño del proceso.

Utilizando el valor de k_L estimado mediante la ecuación [15] para el hidrógeno a 100°C , puede determinarse el valor del área de interfase. Ha de tenerse en cuenta que este valor de k_L , $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$, corresponde al caso de transferencia sin reacción química, por lo que, en el caso presente, al existir reacción, esta constante tomará valores superiores. No obstante, aplicando este valor para el coeficiente de transferencia de materia se obtiene un área de interfase de $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, valor que concuerda con los que normalmente se obtienen para

este tipo de sistemas, que suelen ser del orden de 10^{-1} cm^{-1} .

En el segundo caso, cuando la presión parcial de hidrógeno es igual o superior a $14,2 \text{ Kgr/cm}^2$, en que el proceso está controlado por la reacción química, se supone que se cumple la ecuación:

$$v_{\text{H}_2} = k_L a (C_{\text{H}_2}^* - C_{\text{H}_2}^i) = k_L a C_{\text{H}_2}^*(d) \quad [20]$$

luego se cumplirá que:

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_2}^*(d) &= (C_{\text{H}_2}^*(e) - C_{\text{H}_2}^i(e)) = (C_{\text{H}_2}^*(f) - C_{\text{H}_2}^i(f)) = (C_{\text{H}_2}^*(g) - C_{\text{H}_2}^i(g)) = \\ &= (C_{\text{H}_2}^*(h) - C_{\text{H}_2}^i(h)) \end{aligned} \quad [21]$$

Teniendo en cuenta el valor de $C_{\text{H}_2}^*(d)$ obtenido de la Figura 43 y los valores de $C_{\text{H}_2}^*(e)$, $C_{\text{H}_2}^*(f)$, $C_{\text{H}_2}^*(g)$ y $C_{\text{H}_2}^*(h)$ correspondientes a las presiones totales 38, 42, 50 y 80 Kgr/cm^2 , expresados en la Tabla CIII, se pueden calcular las concentraciones de hidrógeno en el seno del líquido ($C_{\text{H}_2}^i$) para estas presiones totales (Tabla CIV)

TABLA CIV

| P_T Kgr/cm^2 | $C_{\text{H}_2}^i \cdot 10^2$ moles/l |
|----------------------------|--|
| 38 | 2,1 |
| 42 | 3,5 |
| 50 | 6,2 |
| 80 | 16,5 |

Experimentalmente se observó un notable aumento de la velocidad de reacción al aumentar la velocidad de agitación de 500 a 1000 r.p.m. operando a 100°C y una presión total de 14 Kgr/cm² (ver Tablas IX y XII) obteniéndose una velocidad de consumo de hidrógeno de $4,1 \cdot 10^{-3}$ moles/l.min, frente a la obtenida a una velocidad de agitación de 500 r.p.m. que fue: $2 \cdot 10^{-3}$ moles/l.min. Este hecho indica una vez más, que en estas condiciones el proceso está controlado por transferencia de materia. Así mismo, operando a 100°C y una presión total de 50 Kgr/cm², al aumentar la velocidad de agitación de 500 a 1000 r.p.m., no se observa cambio alguno en la velocidad de reacción (ver Tablas XLIX y LVII), lo que confirma que en estas condiciones el proceso está controlado por la propia reacción química.

170-1

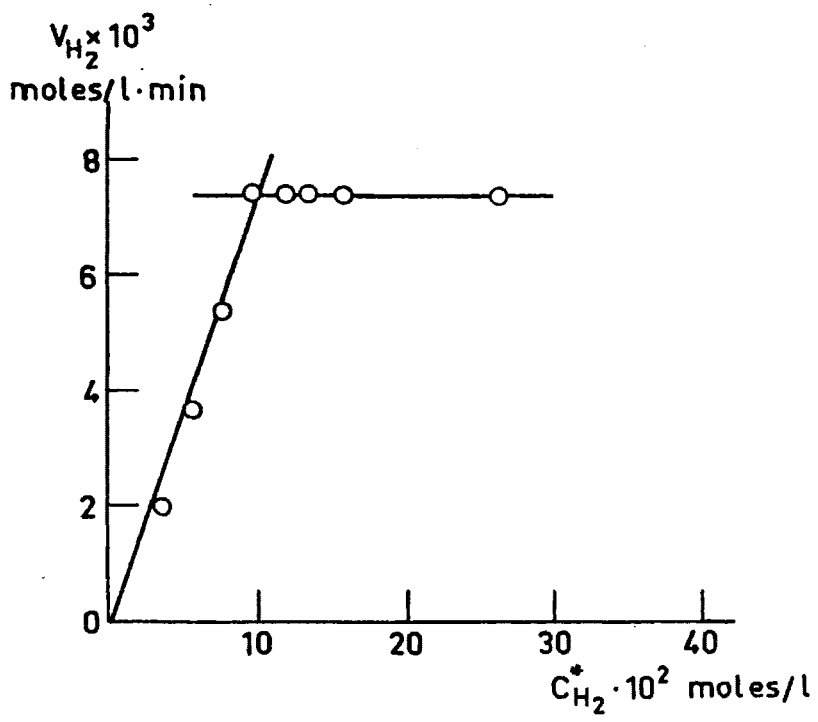


Fig. 43

170-2

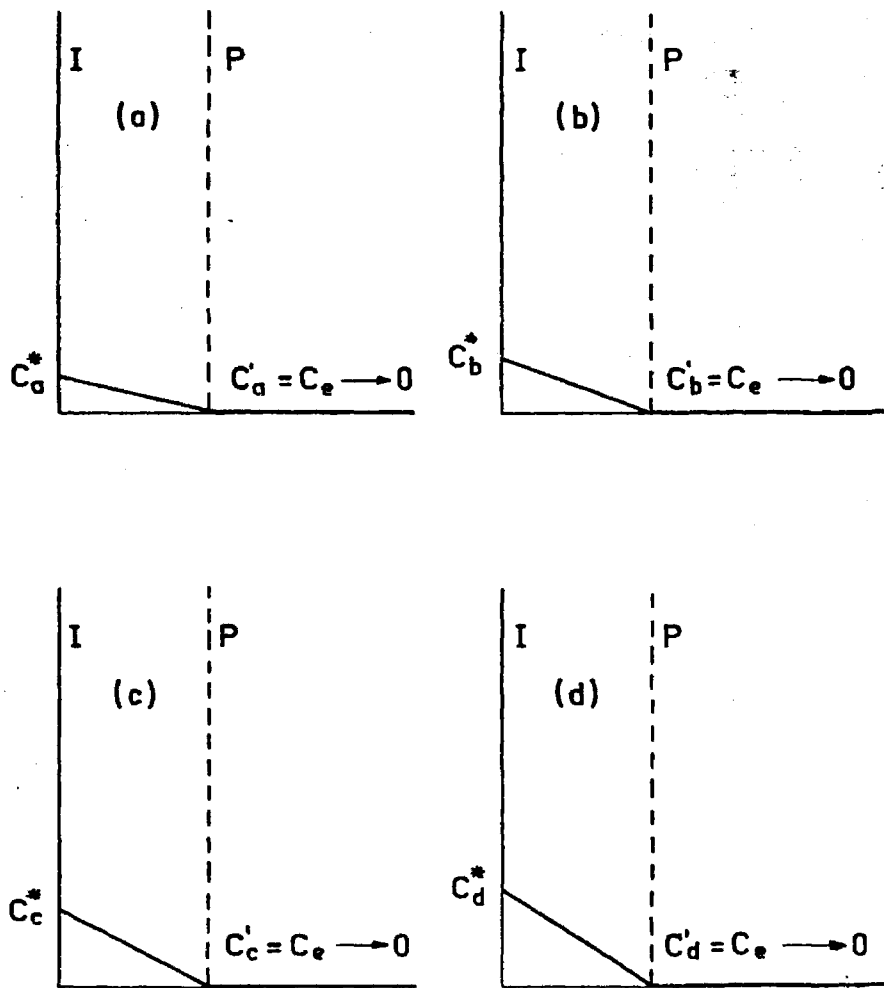


Fig. 44

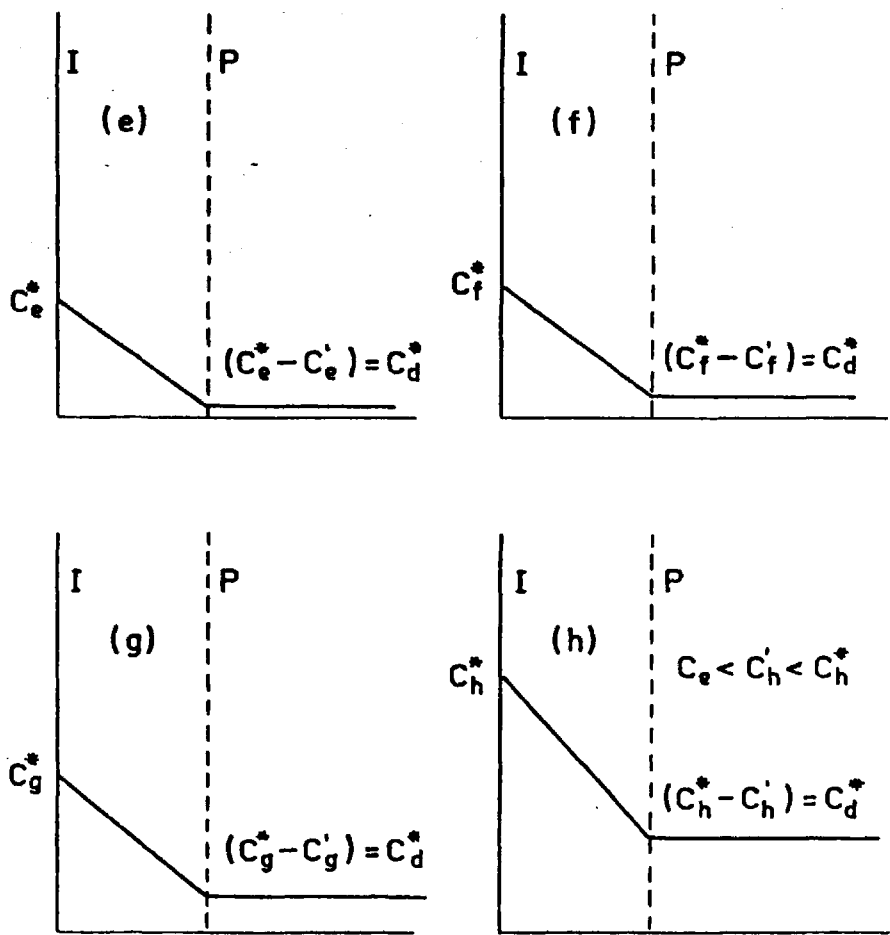


Fig. 45

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha montado y puesto a punto una instalación experimental con objeto de estudiar la reacción catalítica de hidroformilación de 1-hepteno con monóxido de carbono e hidrógeno. Dicha instalación consta principalmente de un reactor tipo autoclave provisto de agitación mecánica y capaz de operar a altas temperaturas y presiones.

Establecido un procedimiento operatorio y un método de análisis, se llevaron a cabo los ensayos experimentales operando en régimen discontinuo, siguiendo la evolución de las concentraciones de reactantes y productos con el tiempo.

Se empleó el complejo dímero $[(\text{NBD})\text{Rh Cl}]_2$ que, modificado con trifenilfosfina y en un medio adecuado, constituye el precursor de las especies activas en la reacción estudiada.

Las variables de operación se movieron en un amplio intervalo de valores con objeto de estudiar el comportamiento de las especies catalíticas generadas por el precursor anteriormente mencionado. Así, se estudió el efecto de la temperatura entre 40 y 140°C, la concentración de rodio entre 0,0845 y 5,408 mM, el exceso de trifenilfosfina entre 0/1 y 30/1, la presión total entre 14 y 80 Kgr/cm², la relación H₂: CO entre 3:11 y 11:3, la concentración inicial de olefina entre 0,338 y 0,676 M y la velocidad de agitación entre 500 y 1000 r.p.m.

Dentro de unos ensayos exploratorios se estudiaron, entre otras cosas, el efecto de distintos disolventes, y se determinaron

las condiciones experimentales bajo las cuales el proceso no está controlado por los fenómenos de transferencia de materia.

Se examinó la influencia del empleo de distintas fosfinas y de otros aditivos así como del empleo de otros precursores, alguno de ellos de naturaleza catiónica, en la actividad y selectividad de la reacción.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio de la cinética aparente de la reacción, observando la influencia de las siguientes variables de operación: temperatura, presión parcial de monóxido de carbono, presión parcial de hidrógeno, concentración de olefina, concentración de rodio y exceso de trifenilfosfina, determinándose los órdenes de reacción respectivos, obteniendo así, mediante programas de cálculo, una ecuación de velocidad global que reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales. En este estudio cinético se obtuvieron las constantes aparentes de velocidad de los pasos considerados así como las energías de activación correspondientes.

Finalmente, se hacen unas consideraciones acerca de los fenómenos de transferencia de materia que tienen lugar en este proceso.

De los resultados obtenidos y de su posterior discusión se derivan las conclusiones siguientes:

1) Se ha ensayado un nuevo tipo de sistema catalítico para hidroformilación de olefinas, generado por el complejo dímico $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, con fosfinas, monóxido de carbono e hidrógeno. Este precursor dímico es fácilmente sintetizable y purificable a partir de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, presenta una gran estabilidad y ofrece una buena reproducibilidad en los

resultados experimentales.

2) Las especies generadas por este precursor son más activas en medios polares. Así, se ha comprobado que la acetona es el disolvente más adecuado de los ensayados, ya que en ese medio de reacción se obtiene casi la misma actividad que la obtenida con diferentes alcoholes, sin el inconveniente de la formación de acetales que presentan estos últimos.

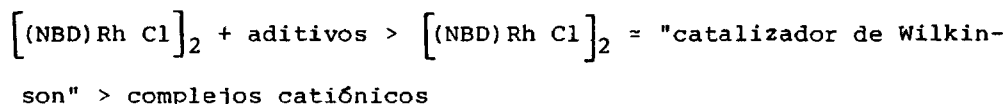
Así mismo no producen reacciones secundarias (isomerización e hidrogenación) en extensión apreciable, por lo que la selectividad a aldehídos es superior al 99,5%. Dependiendo de las condiciones de operación se obtienen, con este precursor, selectividades a aldehído lineal comprendidas entre 70-80 %.

3) La actividad, en reacciones de hidroformilación, de especies nuevas en la bibliografía (complejos catiónicos de iridio, derivados de rodio con aminoácidos, y sistemas conteniendo enlaces rodio-estaño, etc.) fue nula bajo las condiciones experimentales utilizadas, excepto en el caso de complejos de rodio con aminoácidos tales como valina, prolina y glicina, aunque tal actividad fue muy baja.

4) También se ensayó la actividad de especies catiónicas de fórmula: $\left[(\text{NBD})\text{Rh} \left[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3 \right]_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$, donde $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$. Las especies generadas a partir de estos precursores catiónicos catalizan la reacción de hidroformilación de 1-hepteno, mostrando una tendencia a mayor actividad a menor basicidad de la fosfina. En cuanto a la selectividad a aldehído lineal obtenida varía según el sustituyente de la fosfina (43-68 %) pero, en todos los casos es baja debido a la aparición de reacciones de isomerización. Así, el 1-hepteno se isomeriza

a olefinas internas, siendo de resaltar el hecho de que en la formación de 2-hepteno se obtiene mayor cantidad del isómero cis que del trans.

5) Se ha llevado a cabo una comparación entre el precursor dímero $[(\text{NBD})\text{Rh Cl}]_2$, las anteriores especies catiónicas, el complejo neutro tipo "catalizador de Wilkinson" y el precursor dímero más aditivos (triethylamina o piridina). Se observó el siguiente orden de actividad:



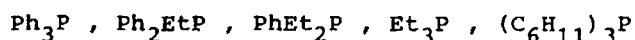
En cuanto a selectividad se refiere, se obtuvieron valores análogos excepto en el caso de las especies catiónicas que, como ya se ha mencionado, son menores debido a la aparición de reacciones de isomerización. Es de resaltar que la adición de bases nitrogenadas al complejo dímero provoca la desaparición del periodo de inducción y un notable aumento de velocidad de reacción, confirmando la teoría de que tales bases facilitan la formación de la hidroespecie.

6) De ensayos llevados a cabo con las especies catiónicas, así como de ensayos de hidroformilación de 2-hepteno (cis) empleando el precursor dímero, se puede concluir que la velocidad de hidroformilación de olefinas internas es menor que la de olefinas terminales. En cuanto a las velocidades relativas de isomerización, es de mencionar el hecho de que, al emplear la especie dímera como precursor no se observa isomerización alguna de 1-hepteno a olefinas internas, mientras que al hidroformilar con el mismo precursor el 2-hepteno, se obtienen

distintos isómeros, entre ellos el 1-hepteno.

7) Ensayos realizados con el precursor dímero y fosfinas del tipo:

$P(p-C_6H_4R)_3$, donde $R = F, H, CH_3, CH_3O$, variando la basicidad según el sustituyente R, y no existiendo prácticamente diferencias de tipo estérico debido a la posición en "para", no indican una clara correlación de la actividad con la basicidad de la fosfina. Por el contrario, al ensayar la serie de fosfinas:



donde, además de diferencias de basicidad más notables se dan diferencias de tipo estérico, se observa una disminución de la actividad según el orden en que han sido mencionadas anteriormente estas fosfinas, siendo la actividad en el caso de la $(C_6H_{11})_3P$ nula debido al gran ángulo cónico (170°) formado por ésta, que impide la coordinación simultánea de moléculas de este ligando.

8) Se ha comprobado experimentalmente que las especies generadas por el precursor dímero $[(NBD)RhCl]_2$ se desactivan a temperaturas superiores a $100^\circ C$. Así mismo, se ha detectado la presencia de compuestos insolubles en el medio de reacción a partir de concentraciones de rodio superiores a $0,676 \cdot 10^{-3}$ moles/l., lo que se refleja en una pérdida continua de actividad al aumentar dicha concentración. Dichos compuestos insolubles fueron identificados mediante espectroscopía de infrarrojos como compuestos carbonílicos de rodio.

9) Se han determinado las condiciones experimentales bajo las cuales el proceso no está controlado por fenómenos de transferencia de materia. Para ello se estudió el efecto de la presión total y del grado

de agitación sobre la velocidad de reacción. Así, para las condiciones usuales de trabajo, se determinó un valor mínimo de las presiones parciales de los gases reactantes para que controle el proceso químico.

Así mismo, teniendo en cuenta los datos de solubilidad de los gases y sus velocidades de reacción, se calcularon sus concentraciones respectivas en la interfase así como en el seno del líquido, para diferentes condiciones experimentales. Por último, de los datos experimentales obtenidos se ha evaluado el coeficiente global de transferencia de materia, que permitirá el posterior diseño del proceso.

10) Con respecto al efecto de diversas variables de operación sobre la velocidad de reacción y la selectividad a aldehído lineal, deben señalarse como efectos notables, entre otros, los producidos por el exceso de trifenilfosfina y por la relación $H_2:CO$. En cuanto al primero, al aumentar el exceso de fosfina aumenta la velocidad de reacción, pasando por un máximo entre los excesos de 2/1 y 4/1, para descender posteriormente. La selectividad, en cambio, aumenta de forma continua al aumentar dicho exceso, habiéndose observado la existencia de reacciones de isomerización cuando se opera sin exceso de fosfina. Por otro lado, al aumentar la relación $H_2:CO$ aumenta la velocidad de reacción. El estudio por separado del efecto de la presión parcial de cada gas, muestra que al aumentar la presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de reacción mientras que la selectividad permanece constante, por otro lado, un aumento de la presión parcial de monóxido de carbono produce una disminución, tanto de la velocidad como de la selectividad de la reacción. Estos efectos contra-

puestos sobre la velocidad de reacción se compensan, de forma que, si la relación H_2 : CO es 1:1, cambios en la presión total no afectan a la velocidad, a partir de una presión total mínima que asegure la operación bajo control cinético.

11) De los estudios llevados a cabo sobre la cinética aparente de la reacción de hidroformilación de 1-hepteno, empleando el dímero $[(NBD)RhCl]_2$ como precursor con un exceso de trifenilfosfina de 10/1 con respecto al rodio, y mediante el empleo de programas de cálculo se ha obtenido la siguiente ecuación empírica:

$$v = k C^{0,5} [Rh]^{0,25} (P_{H_2}/P_{CO})^{0,5}$$

que reproduce satisfactoriamente los datos experimentales.

12) Así mismo, se han determinado las velocidades respectivas de formación de los aldehidos lineal y ramificado, ya que los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a un modelo de reacciones paralelas. Las expresiones cinéticas obtenidas son válidas para los siguientes intervalos: temperatura, 40-100°C, presión total, 32-80 Kgr/cm², concentración de rodio, 0,0845-0,676·10⁻³ moles/l.

13) Los valores obtenidos para las energías de activación (Kcal/mol) y factores de frecuencia ($\text{min}^{-1} \text{moles}^{0,25} / \text{l}^{0,25}$) son: 17,3 ± 0,6 y 2,6·10⁹ para la reacción de desaparición de olefina, 17,1 ± 0,6 y 1,4·10⁹ para la reacción de formación del aldehido lineal y 18,0 ± 0,6 y 1,8·10⁹ para la reacción de formación del aldehido ramificado, para el intervalo de temperaturas de 40 a 100°C. La diferencia existente entre las energías de activación correspondientes a ambos aldehidos indica una tendencia a aumentar la selectividad a aldehido lineal

al disminuir la temperatura.

VI. BIBLIOGRAFIA

- (1) PRUETT, R.L., *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 17, 1979.
- (2) FALBE, J., *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- (3) FALBE, J., HANCOCK, E.G., *Propylene and Its Industrial Derivatives*, Chap. 9, Halsted Press. (1973).
- (4) WICKSON, E.J., DENGLER, M.P., *Hydrocarbon Process.*, 51(11), 69, 1972.
- (5) GREENE, C.R., U.S. Patent, 3.278.612 (1966).
- (6) HUGHES, O.R., HILLMAN, H., U.S. Patent, 3.821.311 (1974).
- (7) MITSUBISHI CHEM. IND., Neth. Patent, 65-12800 (1966); *Chem. Abstr.*, 65, 9186 (1966).
- (8) BREWSTER, E.A.V., *Chem. Eng. (N.Y.)*, 83(24), 90 (1970).
- (9) Anónimo, *Chem. Eng. (N.Y.)*, 84(26), 110 (1977).
- (10) FOWLER, R., CONNOR, H., BAEHL, R.A., *Hydrocarbon Process.*, 55(9), 248 (1976).
- (11) *Chem. Eng. News.*, 54(8), 25 (1976).
- (12) ADKINS, H., KRSEK, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 3051 (1949).
- (13) ROELEN, O., German Patent, 849.548 (1938); *Angew. Chem.*, 60, 62 (1948).
- (14) ROELEN, O., U.S. Patent, 2.317.066 (1943).
- (15) WENDER, I., ORCHIN, M., STORCH, H., *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4842 (1950).
- (16) SLAUGH, L.H., MULLINEAUX, R.D., GANNEL, L.G. (Shell Oil Co), German Patent, 1.186.455 (1960); U.S. Patent, 3.239.571 (1963).
- (17) MECKER, R.E., GREENE, C.R. (Shell Oil Co) Belgian Patent, 621.833 (1961); German Patent, 1.212.953 (1961).

- (18) SCHILLER, G. (Chem. Verwertungsge oberhausen), German Patent, 953.605 (1956); Chem. Abstr., 53, 11226 (1959).
- (19) HUGHES, U.L. (Esso Res. Eng. Co.), U.S. Patent 2.880.241 (1959); Chem. Abstr., 53, 14398 (1959); British Patent, 801.734 (1958); Chem. Abstr., 53, 7014 (1959).
- (20) IMYANITOV, N.S., RUDKOVSKII, D.M., Neftehimiya, 3, 198 (1963).
- (21) MARKO, L., "Aspects of Homogeneous Catalysis", Vol. II Chap. 1, D. Reidel, Dordrecht y Boston, 1973.
- (22) HEIL, B., MARKO, L., Chem. Ber., 101, 2209 (1968).
- (23) YAMAGUCHI, M., ONADA, T., KITATAMA, M., YOY, Y., NAKAJIMA, C., German Patent, 1.920.960 (1968).
- (24) OSBORN, J.A., WILKINSON, G., YOUNG, Y.F., "Chem. Comm.", 17 (1965)
- (25) SLAVGH, L.M., MULLINEAUX, R.D. (Shell Oil Co.), U.S. Patent, 3.239.566 (1966); Chem. Abstr., 64, 15745 (1966).
- (26) MARKO, L., Acta Cient. Venez., Suppl. 24, N° 2, p.49 (1973).
- (27) PAULIK, F.E., ROTH, J.F., ROBINSON, K.K., (Monsanto Co.), French Patent, 1.560.961 (1969); Chem. Abstr., 72, 54762 (1970).
- (28) TSUJI, J., IWAMOTO, N., MORIKAWA, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2213 (1965).
- (29) Ajinimoto Co., French Patent, 1.341.874 (1963); Chem. Abstr., 60, 4041 (1964).
- (30) Ajinimoto Co., French. Patent, 1.361.797 (1964); Chem. Abstr., 61, 11894 (1964).
- (31) British Petroleum Co., French. Patent, 1.558.222 (1969); Chem. Abstr., 72, 31226 (1970).

- (32) FOWLER, R., CONNOR, H., BAEHL, R.A., Chem. Technol., 772, (1976).
- (33) PRUETT, R.L., SMITH, J.A., U.S. Patent, 3.917.661 (1975).
- (34) CORNILS, B., PAYER, R., TRAENCKER, K. C., Hydrocarbon Process., 54(6), 83, (1975).
- (35) OLIVIER, K.L., BOOTH, F.B., Hydrocarbon Process., 49(4), 112, (1970).
- (36) BREWESTER, E.A.V., Chem. Eng., November, 8, 1976.
- (37) SHAPLEY, J.R., SCHPOCK, R.R., OSBORN, J.A., J. Amer. Chem. Soc., 91, 2816 (1969).
- (38) GREEN, M., KUC, T.A., TAYLOR, S.M., Chem. Comm., 1553 (1970).
- (39) SCHROCK, R.R., OSBORN, J.A., J. Amer. Chem. Soc., 98, 2134 (1976).
- (40) *ibid*, 98, 2143 (1976).
- (41) *ibid*, 98, 4450 (1976).
- (42) USON, R., ORO, L.A., CUCHI, J.A., GARRALDA, M.A., J. Organometal. Chem., 116, C35 (1976).
- (43) ZASSINOVICH, G., MESTRONI, G., CAMUS, A., J. Mol. Cat., 2, 63 (1977).
- (44) MESTRONI, G., ZASSINOVICH, G., CAMUS, A., J. Organometal. Chem., 140, 63 (1977).
- (45) CRABTREE, R.H., GAUTIER, A., GIORDANO, G., KHAN, T., J. Organometal. Chem., 141, 113 (1977).
- (46) USON, R., ORO, L.A., GARRALDA, M.A., CLAVER, M.C., LAHUERTA, P., Transition Met. Chem., 4, 55 (1979).
- (47) USON, R., ORO, L.A., ARTIGAS, J., SARRIEGO, R., J. Organometal. Chem., (pendiente de publicación).
- (48) JAMES, B.R., Homogeneous Hydrogenation, Wiley, New York, 1973.

- (49) USON, R., ORO, L.A., CLAVER, C., GARRALDA, M.A., MORETO, J.M.,
J. Mol. Cat., 4, 231 (1978).
- (50) CRABTREE, R.M., FELKIN, H., J. Mol. Cat., 5, 75 (1979).
- (51) VOLGER, H.C., GAASBEEK, M.M.P., HOGEREEN, H., VRIEZE, K., Inorg.
Chim. Acta, 3, 145 (1969).
- (52) HERAS, J.V., Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid,
1979.
- (53) ABEL, E.W., BENNET, M.A., WILKINSON, G., J. Chem. Soc., 3178
(1959).
- (54) HAINES, L. M., Inorg. Chem., 9, 1517 (1970).
- (55) MARKO, L., HEIL, B., Cat. Rev., 8, 269 (1974).
- (56) NAGY-MAGOS, Z., WASTAG, S., HEIL, B., MARKO, L., Transition Met.
Chem., 3, 123 (1978).
- (57) HEIL, B., TOROS, S., VASTAG, S., MARKO, L., J. Organometal.
Chem., 94, C47 (1975).
- (58) HAYASHI, T., MISE, T., KUMADA, M., Tetrahedron Lett. 4351 (1976).
- (59) VASTAG, S., HEIL, B., TOROS, S., MARKO, L., Transition Met. Chem.
2, 58 (1977).
- (60) TOLMAN, C.A., Chem. Rev., 77, 313 (1977).
- (61) CRADDOK, J.H., HERSHMAN, A., PAULIK, F.E., ROTH, J.F., Ind. Eng.
Chem., Prod. Res. Dev., 8, 291 (1969).
- (62) HERSHMAN, A., ROBINSON, K.K., CRADDOK, J.H., ROTH, J.F., Ind.
Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 8, 372 (1969).
- (63) OLIVER, K.K., BOOTH, F.P., A.C.S. Petroleum Division Preprints,
General Papers, 14, N°3, A7 (1969).
- (64) FOSTER, G., JOHNSON, P., LAWRENSON, M.J. (Brit. Petr. Co.), Bri-
tish Patent, 1.173.568 (1969), Chem. Abstr., 72, 66388 (1970).

- (65) WILKINSON, G., French Patent, 1.459.643 (1966), Chem. Abstr., 67, 53652 (1967).
- (66) IWANAGA, R., Bull. Chem. Soc. Jap., 35, 869 (1962).
- (67) GREEN, M., KUC, T.A., TAYLOR, S.H., J. Chem. Soc. A, 2334 (1971).
- (68) SCHROK, R.R., OSBORN, J.A., J. Am. Chem. Soc., 93, 2397 (1971).
- (69) PRUETT, R.L., SMITH, J.A., J. Org. Chem., 34, 327 (1969).
- (70) ORO, L.A., Dpto. Quím. Inorg., Universidad de Zaragoza, Comunicación privada.
- (71) EVANS, D., OSBORN, J.A., WILKINSON, G., J. Chem. Soc. A, 3133 (1968).
- (72) BRODER, H.W., French Patent, 1.530.136 (1968).
- (73) MORRIS, L., TINKER, H., Chem. Tech., 554 (1972).
- (74) BROWN, C.K., WILKINSON, G., J. Chem. Soc. A, 2753 (1970).
- (75) HEIL, B., MARKO, L., Chem. Ber., 102, 2238 (1969).
- (76) LEVENSPIEL, O., Ingeniería de las reacciones químicas, P. 71, Ed. Reverté, 1975.
- (77) PRUETT, R.L., SMITH, J.A., Pat. 68-04937 (1968), Chem. Abstr., 71, 90819 (1969).
- (78) TUCCI, E.R., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 7, 125 (1968).
- (79) YAGUPSKY, G., BROWN, C.K., WILKINSON, G., J. Chem. Soc. A, 1392 (1970).
- (80) YAMAGUCHI, M., Kogyo Kagaku Zasshi, 72, 671 (1969).
- (81) RUDKOVSKII, D.M., GANKIN, U.Y., GENENDER, L.S., Zh. Prikl. Him., 40, 2029 (1967).
- (82) Ibid , 41, 1577 (1968).
- (83) Ibid , 41, 2275 (1968).
- (84) REID, D.C. y SHERWOOD, T. K., "The Properties of Gases and

- Liquids", Mc. Graw-Hill Book Co., New York (1958).
- (85) GAMBILL, W.R., Chem. Eng., 65 (1) 77 (1958).
- (86) BATTINO, R. y CLEVER, H.R., Chem. Rev., 66, 395 (1966).
- (87) MORIUTI, J., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokio), 17,
(1931).
- (88) VALENTIN, F.H.H., "Absorption in Gas-Liquid Dispersions: Some
Aspects of Bubble Technology" E. & F.N. SPON Ltd., London (1967).
- (89) PRENGLE, H. W. Jr. y BARONA, N., Hydrocarbon Process., 49, 159
(1970).
- (90) CALDERBANK, P. H., Trans. Inst. Chem. Engrs., 37, 173 (1959).
- (91) Ibid , 36, 443 (1958).
- (92) YOSHIDA, F., AKITA, K., AICHE Journal, 11 (1), 9 (1965).
- (93) ASTARITA, G., "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier
Publishing Co., London (1967).

