

HYDROFORMILACIÓN DE OLEFINAS SOBRE CATALIZADORES DE RODIO DISPERSOS EN FIBRAS DE CARBONO CON GRUPOS FUNCIONALES DE FÓSFORO OBTENIDAS MEDIANTE ELECTROHILADO DE LIGNINA

M. J. Valero-Romero, M.A. Rodríguez-Cano, C. Giménez-Eiras, M. García-Rollán, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España

mjvalero@uma.es

Palabras clave: Hidroformilación, lignina, fibras, electrohilado, rodio

Introducción

La hidroformilación es un proceso industrial de gran importancia para la síntesis de aldehídos y alcoholes a partir de olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno. Este proceso suele llevarse a cabo en condiciones homogéneas utilizando catalizadores de rodio (Rh), que ofrecen ventajas como una alta actividad catalítica y alta selectividad [1]. No obstante, la separación eficiente del catalizador del medio de reacción sigue siendo un desafío importante.

En las últimas décadas, se han realizado esfuerzos para heterogeneizar catalizadores homogéneos, siendo uno de los métodos utilizados la inmovilización de centros activos sobre soportes sólidos. Sin embargo, las técnicas tradicionales de inmovilización suelen provocar una disminución significativa en la actividad y selectividad catalíticas, debido a la baja concentración de ligandos orgánicos en las proximidades de las especies metálicas o a problemas de lixiviación de las fases activas. Asimismo, se ha demostrado que la presencia de ligandos orgánicos de fosfina orgánica y fósforo inorgánico son eficaces en los sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos [2,3].

En este trabajo se estudia la preparación de fibras de carbono conteniendo fósforo (P) y rodio (Rh), mediante la técnica de electrohilado, utilizando lignina como precursor de carbono sostenible. Estos materiales se han estudiado como catalizadores en la hidroformilación de propileno en un reactor de lecho fijo, y en la hidroformilación de 1-octeno en un reactor discontinuo, utilizando una corriente de gas de síntesis simulado ($H_2/CO = 1$), similar al que se obtendría a partir de la gasificación de biomasa.

Experimental

Para preparar las fibras de carbono se usaron disoluciones de lignina AST, ácido fosfórico, acetato de rodio y polivinilpirrolidona (PVP) en ácido acético, empleando una configuración coaxial en el electrohilado, que permite la preparación de fibras de lignina con Rh en un solo paso. Las fibras se estabilizaron en aire para evitar su posterior fundido en la etapa de carbonización. Finalmente, se carbonizaron a diferentes temperaturas (500, 700 y 900 °C) con un flujo de N_2 . La nomenclatura usada fue Rh@PCF-T, donde Rh, es el catalizador, CF significa fibras de carbono, P, indica la presencia de fósforo y X la temperatura de carbonización. Se realizaron tres modificaciones en la síntesis del catalizador: i) se preparó un catalizador sin H_3PO_4 , Rh@CF-900, ii) se sustituyó el PVP por acetato de celulosa, que es un polímero natural más sostenible, Rh@PCF-900-A, y ii) se utilizó como precursor una disolución de lignina Fraunhofer en etanol, la cual no necesita de aglomerante para su electrohilado y no posee nitrógeno en su composición.

La reacción de hidroformilación de propileno se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 80-100 °C, 1-6 bar con $3 \text{ L}_{\text{gas}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de gas de reacción ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{propileno}$: 1/1/1).

Resultados y discusión

Las fibras de carbono presentan un contenido en superficie de Rh y P entre 0.87-1.07 y 2.6-3.6 % m/m, respectivamente. Por microscopía TEM-EDX se comprobó que tanto el Rh como el P presentan una elevada dispersión en la superficie de las fibras (interna y externa) (Figura 1A). Además, presentan un área superficial aparente entre 7 y 700 m^2/g , siendo el mayor valor para la fibra carbonizada a 900 °C. La elevada temperatura de carbonización y la activación con H_3PO_4 favorecen el desarrollo de la estructura porosa de las fibras de carbono. Los datos de actividad indicaron que los catalizadores Rh@CFP-T son activos para la reacción de hidroformilación de propileno, siendo los productos principales los aldehídos, el n-butiraldehído e iso-butiraldehído, alcanzando la mayor productividad para los catalizadores carbonizados a elevadas temperaturas, especialmente para Rh@CFP-900 y Rh@CFP-900-A, que mostraron una productividad hacia los aldehídos de 2.8 y 3 $\text{mmol g}_{\text{Rh}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. El catalizador sin P, Rh@CF-900 no mostró ninguna actividad para la hidroformilación de propileno. La presencia de grupos funcionales de fósforo, principalmente del tipo C- PO_3 , y una mayor concentración de grupos nitrogenados cuaternarios que se favorecen con el aumento de la temperatura podrían actuar de promotores y mejorar la actividad del catalizador de Rh para la reacción de hidroformilación. La Figura 1 muestra la conversión de propileno y la selectividad a los principales productos durante 20 horas de reacción, mostrando una elevada estabilidad para el catalizador Rh@CFP-900-A y una relación del aldehído lineal respecto al ramificado, L/R, de 1.6. Estos catalizadores también se están estudiando para la hidroformilación de 1-octeno, siendo los productos principales isómeros olefinicos C8, nonanal y metiloctanal.

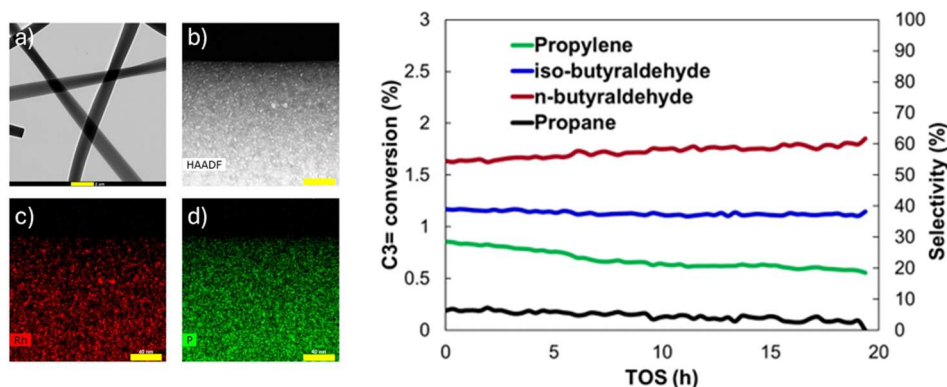


Figura 1. A) Micrografía TEM de Rh@CFP-900, con fibras entre 0.25 y 2 μm , y una distribución homogénea del Rh (c) y P (d). B) Evolución de la conversión de propileno y selectividad hacia los productos respecto al tiempo de reacción para el catalizador Rh@CF-900-A. Condiciones de reacción: 100 °C, 6 bar, $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Propileno}$ 1:1:1.

Agradecimientos: Estos resultados son parte del proyecto de I+D+i CNS2022-135418, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033/ y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

- [1] Franke, R., Selent, D., and Börner, A. Applied hydroformylation. Chem. Rev., 2012;112:5675–5732.
- [2] Tewari, T. et al. Chem. Rec. 2021;21:1182–1198.
- [3] S. Sartipi, M.J. Valero-Romero, E. Rozhko, Z. Que, H.A. Stil, J. de With, F. Kapteijn, J. Gascon. ChemCatChem; 2015, 7:3243-3247.