

10561



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

“HIDROFORMILACIÓN DE 1-HEXENO EN FASE HETEROGÉNEA
EN SOLUCIÓN, EMPLEANDO ARCILLAS CON PILAR
IMPREGNADAS CON IONES DE ELEMENTOS DE TRANSICIÓN Y
TRANSICIÓN INTERNA COMO CATALIZADORES”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A
Q. SUSANA GARCÍA RODRÍGUEZ

ASESOR: Dr ARMANDO CABRERA ORTIZ

CUAUTILÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2005

m340611



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Química Inorgánica I-2 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del **Dr. Armando Cabrera Ortiz**.

A Agustín

*por el apoyo, la confianza,
el respeto, la paciencia y,
por el don inapreciable de compartir
nuestras incompatibilidades.*

A Melba

Por la alegría de verte crecer.

A Merith

Porque esos pasitos te llevarán a donde decidas.

Por estas tres estrellas que guían mi camino.

*"Que su sonrisa ilumine mi día
Y su existencia dé sentido a mis pasos
Que su vida se eleve libre
Plena de sueños y promesas"*

A mis sinodales

<i>Presidente</i>	<i>Dr. Cecilio Álvarez Toledano</i>
<i>Vocal</i>	<i>Dr. José Francisco Delgado Reyes</i>
<i>Secretario</i>	<i>Dr. José Guillermo Penieres Carrillo</i>
<i>Primer Suplente</i>	<i>M. en C. José Manuel Méndez Stivalet</i>
<i>Segundo Suplente</i>	<i>Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano</i>

Por su apoyo y asesoría para la conclusión de ésta tesis.

Al Dr José Guzmán Mendoza del Instituto de Investigación en Materiales, por su asesoría en Microscopía Electrónica.

Al Lic. Victor Lara Corona de la UAM Iztapalapa en la caracterización de los catalizadores por difracción de rayos X.

Al Químico Raymundo Garduño Monroy por el apoyo técnico en la impresión y material gráfico en cómputo.

Al Dr. Alejandro Solano Peralta por su amistad y asesoría en Química Inorgánica.

† A la memoria del Dr. Efrén Ronson, Escuela Superior de Ingeniería Química del IPN.

ÍNDICE

Contenido

ÍNDICE	i
GLOSARIO	iii
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
I. INTRODUCCIÓN	3
HIPÓTESIS	7
II. OBJETIVOS	7
Generales	8
Particulares	8
III. ANTECEDENTES	10
Generales de arcillas	10
Composición	11
Clasificación	12
Estructura	14

Arcillas modificadas	14
Arcillas pilareadas	16
Reacciones hidroformilación	20
Mecanismo de reacción con Co	22
Mecanismo de reacción con Rh	24
IV SECCIÓN EXPERIMENTAL	
Preparación de la arcilla	30
Generación del pilar	30
Preparación de catalizadores	31
Instrumentación	32
Evaluación de la actividad catalítica	33
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
VI CONCLUSIONES	70
VII RECOMENDACIONES	72
VIII REFERENCIAS	73
IX APÉNDICE	82

GLOSARIO

Å	Ángstrom
% ar	Porcentaje de abundancia relativa
DCBS	Durango Cuéncame Blanca Seca
°K	Grado kelvin
EM	Espectrometría de Masas
EMIE	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
IR	Espectrofotometría de Infrarrojo
M ⁺	Ion Molecular
m/z	Relación de masa/carga
nm	nanómetros
MPa	Megapascales
PLS	Pillared Layered Structures (Estructuras laminares pilareadas)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia de barrido electrónico)

TA	Temperatura Ambiente
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopia de transmisión electrónica)
THF	Tetrahidrofurano
TRP	Temperature Programmed Reduction (programa de temperatura de reducción)

RESUMEN

En este trabajo, primeramente se presentan y discuten los resultados a evaluar de una esmectita, con pilares generados con polioxicaciones de Al y Al-Ce a los cuales, posteriormente, se les intercalaron sales de Rodio, Cobalto, Cerio y Samario; estos fueron activados a 800 psi y 150 °C con CO/H₂ en una relación 1:1, procediéndose después a hidroformilar 1-hexeno. Los porcentajes de conversión, determinados por CG-EM fueron del orden de 88-99%. Es conveniente mencionar que se presentó una mayor selectividad hacia los *iso*-aldehídos con los sistemas catalíticos de Rh y Co, mientras que con los correspondientes para Ce y Sm la selectividad se dio hacia los *n*-aldehídos.

Complementariamente, se estudió la reacción con respecto al tiempo y la cantidad de catalizador, específicamente para los sistemas con Co y Rh, encontrándose que el tiempo adecuado de reacción es de 15 min y que las cantidades apropiadas de catalizador fueron de 5 y 10 mg, respectivamente, por 0.027 moles de sustrato

Asimismo, se analizaron las arcillas con pilar, mediante una serie de técnicas analíticas, entre las cuales pueden citarse, Espectrofotometría de Absorción Infrarroja, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica y Temperatura Programada de Reducción.

ABSTRACT

Here we discuss the results obtained in the hydroformylations of 1-hexene, using a smectite pillared (generated with polyoxycations of Al and Al-Ce and in the presence of Rh, Co, Ce and Sm salts into the pillared material) as catalyst precursor. We found selectivity in *iso*-aldehyde using Rhodium^{III} and Cobalt^{II} based solids, and selectivity in *n*-aldehyde using Cerium^{III} and Samarium^{III} based promoters. Those pillared clays were analysed by IR, X-Ray diffraction, Electronic Microscopy and Reduction at Programmed Temperature.

INTRODUCCIÓN

La constante búsqueda de nuevas y mejores alternativas en la obtención de productos de reacción estratégicos, conducen a los investigadores a elaborar materiales que contengan las características que les permitan actuar adecuadamente de acuerdo a la función específica a desempeñar; dentro de estos se encuentran los catalizadores, existiendo en la actualidad un gran número de éstos, los cuales son empleados en diferentes tipos de reacción. Uno de ellos son las montmorillonitas con pilares en sus estructura, de las cuales se han reportado una gran cantidad de métodos para su preparación; asimismo, se pueden realizar diversas modificaciones en sus características estructurales, como ejemplo se puede mencionar la distancia entre las láminas que constituyen la estructura de estas arcillas, obteniéndose sólidos con propiedades de malla molecular, con lo cual se generan reactores moleculares para procesos catalíticos en la industria y en procesos de síntesis orgánica como los hidrotérmicos del petróleo,¹⁻⁶ absorción y remoción en plantas de emisión, alquilación de hidrocarburos aromáticos,⁷⁻¹⁰ obtención de detergentes biodegradables, disolventes para pinturas, entre otros.¹¹

Por otra parte, muchos productos químicos importantes comercialmente se obtienen mediante reacciones catalizadas por complejos organometálicos, tal es el caso de la reacción de hidroformilación; el nombre surge del hecho que se agrega una molécula de hidrógeno y un grupo formilo a un doble enlace carbono-carbono, el resultado del proceso es la extensión de la cadena de carbonos original con una unidad adicional y la introducción de oxígeno en la misma, utilizando una entidad catalítica en fase homogénea. Esta reacción fue descubierta en 1938 en los laboratorios de Oberhausen-Holten, Alemania, por Otto Roelen; dicha reacción también es llamada Síntesis Oxo, la cual puede llevarse a cabo a partir de una gran cantidad de olefinas: internas, terminales, lineales y ramificadas.

Hasta ahora, la mayoría de las investigaciones realizadas en el campo de la catálisis homogénea están dirigidas hacia la evolución y mejoramientos de los procesos existentes, los cuales requieren una mayor optimización, catalizadores más activos y selectivos, con tiempos de vida media adecuados, fáciles de recuperar y que las condiciones de reacción sean moderadas. La gran dificultad es que el sistema catalítico es difícilmente removido del seno de la reacción, por lo que nuevos sistemas catalíticos alternativos se han venido investigando.

Dentro de estos sistemas catalíticos se encuentran aquellos que participan de las dos características antes mencionadas donde se tengan los beneficios de procesos tanto homogéneos como heterogéneos, lo anterior forma parte de la llamada catálisis heterogénea en solución; ejemplos de lo anterior lo constituyen las arcillas con pilares de especies complejas de diferentes sales, como Al, Ga, Zr, Fe, Ti, Sn, Mn, o una combinación de éstas; una vez que se han modificado sus propiedades fisicoquímicas, se les puede dopar con sales de metales de transición, principalmente, obteniéndose una nueva opción para llevar a cabo una catálisis heterogénea que facilita la obtención y separación de los productos.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se muestran las actividades realizadas para modificar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de una arcilla natural de la familia de las esmectitas, mediante la formación de pilares con polioxocaciones de Al y Al-Ce, posteriormente la absorción de sales de metales de transición y transición interna como son Rh, Co, Ce y Sm obteniéndose un sistema con características de malla molecular, el cual fue empleado como promotor para reacciones de hidroformilación utilizando como sustrato *n*-hexeno; cabe mencionar que aun con la basta investigación sobre este tipo de catalizadores no existe a nuestro

conocimiento aplicación para metales de transición interna como Samario y Cerio, lo cual puede representar un impacto en el interesante campo de la catálisis heterogénea al ser empleados en la transformación de olefinas a aldehídos y sus derivados.

OBJETIVOS

De algunos años a la fecha se ha dado una gran difusión a los sólidos ácidos o básicos utilizados ampliamente en la química fina, generándoles pilares e intercalados con diferentes sustancias para una gran cantidad de procesos, para los cuales se han desarrollado diversas técnicas en diferentes materiales como son: celita, grafito, alúmina, sílice y esmectitas, entre otros.

Existe información extensa para inmovilizar complejos de transición, sales de metales de transición como Co, Rh; así, varios investigadores han aportado datos de cómo cambian las propiedades térmicas, distancias basales, porosidad, etc., en estos soportes.¹²

Sin embargo para los metales de transición interna como Ce y Sm éstos sólo tienen aplicación en diferentes procesos ya conocidos como procesos de reducción.

HIPÓTESIS

Dada la posibilidad de introducir pilares dentro de ciertos sistemas sólidos tradicionalmente utilizados como soportes, lo que en el caso específico de sistemas como las arcillas bentónicas genera espacios interlaminares interesantes y, por otro lado, el hecho

de que iones de elementos de transición y de transición interna puedan ser introducidos en dichos sólidos, es posible inferir su utilización en reacciones de inserción de moléculas pequeñas a sustratos olefínicos en presencia de gas de síntesis (mezcla de CO/H₂).

Para ello, se han planteado los siguientes objetivos:

Objetivo General

Modificar una arcilla montmorillonita, utilizando polioxocaciones del tipo $[(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^7$ e incorporar sales de metales de transición y de transición interna como Co, Rh, Ce y Sm, para emplearlos como promotores en proceso de hidroformilación de sustratos insaturados.

Objetivos Particulares

- Elaborar nuevos sistemas catalíticos a partir de una arcilla nacional natural de la región de Cuéncame, Durango.

- Realizar la caracterización de la arcilla con pilar y determinar sus propiedades por diversas técnicas analíticas.
- Evaluar la actividad catalítica del catalizador producido en la reacción oxo usando como sustrato *n*-hexeno, en presencia de gas de síntesis CO/H₂.
- Estudiar la regioquímica y la regioselectividad de la reacción comparada con aquellos procesos homogéneos y heterogéneos previamente reportados.

ANTECEDENTES

Generalmente, las arcillas se presentan en el mercado en forma de polvos blancos o ligeramente coloreados de rojo, rosa o amarillo, con propiedades tixotrópicas y una considerable plasticidad al contacto con el agua. Adicionalmente, tienen propiedades fisicoquímicas interesantes, como la capacidad de intercambio iónico y la absorción; de igual manera, pueden ser expandibles en mayor o menor proporción con una variedad de compuestos, que actúan como pilares, para permitir el ingreso de entidades activas para una serie de reacciones en síntesis orgánica. Las bentonitas forman parte de los filosilicatos, se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, a menudo de tamaño coloidal y variación en sus propiedades físicas y térmicas derivadas de su composición mineral y química.¹³

En la composición de las arcillas, predominan los minerales compuestos de silicatos de aluminio hidratados y en menor proporción los de hierro, manganeso, cesio, calcio, bario, cobre y cerio,^{14,15} en estados cristalinos o amorfos.

La principal clasificación que se emplea para las arcillas se divide en cuatro grupos cristalinos y uno amorfo:

- a) Grupo de la montmorillonita
- b) Grupo del caolín

- c) Grupo de la illita
- d) Grupo de la attapulgita
- e) Grupo de la alafona (amorfo)

destacando por su importancia el grupo de la montmorillonita, que son minerales que se encuentran en depósitos sedimentarios formados por diagénesis o metamorfismo de muy bajo grado de otros silicatos minerales, contenidos en las rocas de composición ácida o intermedia tales como riolitas, basaltos y tolvas. La transformación de las rocas se lleva a cabo por agentes atmosféricos, por procesos hidrotermicos a bajas temperaturas, por la alteración del polvo volcánico en capas estratificadas y por la acción de las aguas circundantes a lo largo de fracturas; en medios acuosos o alcalinos, cuencas cerradas en donde la presencia de silicio es limitada, dependiendo del medio acuoso, y por consecuencia del catión intercambiable que es el que predomina en la estructura, aunque también las hay de origen artificial.

La composición química de estos materiales se expresa en óxidos básicos como son: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , TiO_2 . Sin embargo, una descripción más formal es la fórmula estructural^{16,17} en la que se presentan el grado de sustitución cationica en las capas y la carga electrostática de las mismas.

Básicamente, las arcillas consisten de silicio, aluminio o magnesio, oxígeno y grupos hidroxilo, con varios cationes de acuerdo a la especie.

En las esmectitas existen arreglos estructurales¹⁸⁻²² que guardan la relación entre el número de capas tetraédricas (T) y octaédricas (O) que constituyen una lámina de arcilla, lo cual permite clasificarlos como silicatos laminares 1:1 (T: O) ó 2:1 (T: O: T), lo que da lugar a la beidellita, fluorhectorita, hectorita, nontrolita,, saponita, montmorillonitas, sauconita, entre otras. La fórmula química de estos minerales se enlista en la siguiente tabla.

Tabla 1: Arcillas esmectitas

Nombre arcilla	Fórmula química
Beidellita	$M_xAl_2(Al_xSi_{4-x}O_{10}(OH)_2xH_2O$
fluorhectorita	$(Na, Ca)_{x/2}(Li, Al)_2Si_4O_{10}(F, OH)_2, xH_2O$
Hectorita	$(Na, Ca)_{x/2}(Li, Al)_2Si_4O_{10}(OH)_2, xH_2O$
Montmorillonita	$Na(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4O_{10}(OH)_2, xH_2O$
Nontrolita	$M_x(Fe^{III}, Al)_2(Al_xSi_{4-x}O_{10}(OH)_2, xH_2O$
Saponita	$Ca_{x/2}Mg_3(Al_xSi_{4-x}O_{10})(OH)_2, xH_2O$
Sauconita	$M_x(Zn, Mg)_3(Al_xSi_{4-x}O_{10})(OH)_2, xH_2O$

Una montmorillonita (Fig. 1) se conforma de tres capas que forman una lámina, básicamente dos tetraédricas de silicio como átomos centrales y una octaédrica de aluminio como átomos centrales, respectivamente que se encuentra entre las dos de silicio y todas rodeadas de átomos de oxígeno donde entre lámina y lámina de aluminosilicato quedan intercaladas moléculas de agua. Un cristal, normalmente tiene nueve capas de hidroxialuminosilicato tomando en cuenta que algunos iones de aluminio y silicio se reemplazan por iones de calcio, magnesio y hierro; por sustitución isomórfica; por lo tanto, es de esperar que la estructura tenga mayor carga negativa que hace que se comporte como una base conjugada de oxiácidos, esto hace que la capa tetraédrica adquiera una carga superficial negativa, y por lo tanto, la superficie de la arcilla puede catalizar reacciones de tipo redox.

La importancia de estos sistemas químicos se encuentra en que presenta sitios ácidos de Lewis, ya que cuando el silicio es intercambiado por otros metales, la capa tetraédrica queda con sitios de coordinación vacantes los cuales aceptan grupos donadores de electrones. Estos sitios de coordinación vacantes permiten reacciones de catálisis típicas por ácidos de Lewis.

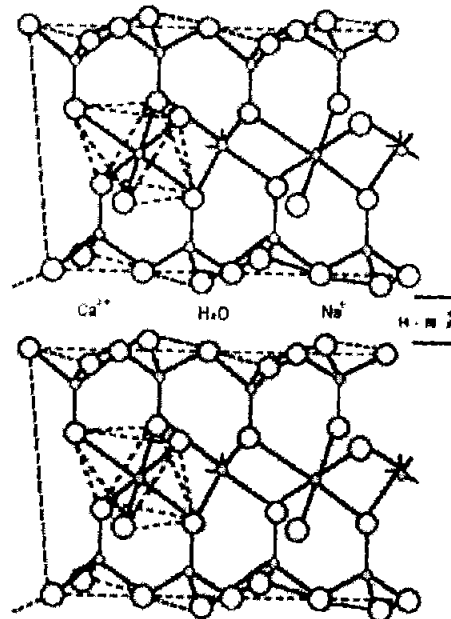


Figura 1: Estructura de una montmorillonita

Arcillas Modificadas

Ha habido un número importante de avances en los aspectos prácticos de síntesis orgánica en años pasados y dos de ellos representan el uso de catalizadores como base de reacción, un ejemplo es el uso de polímeros cargados con reactivos soportados, que han sido desarrollados a un nivel medianamente sofisticados.

La efectividad de los reactivos soportados en las reacciones que se discutirán más adelante, depende de la combinación de los siguientes factores:

1. Del incremento en la efectividad del área superficial de reacción.
2. La presencia de poros, en donde penetra el sustrato y el reactivo.
3. Su distancia basal.
4. Propiedades ácidas.

A las arcillas de origen natural se les modifica su composición química y estructural, soportando, impregnando, generando pilares o absorbiendo diversos materiales inorgánicos, mediante diferentes procesos, a fin de incrementar su actividad catalítica y aumentar el campo de trabajo en catálisis heterogénea.

Se considera que una arcilla ha sufrido un cambio cuando se modifican sus propiedades, fisicoquímicas debido a un intercambio iónico, por la generación de pilares, o bien porque se absorben compuestos inorgánicos.

Según la constitución de la arcilla, ésta puede intercambiar los metales, que se encuentran entre las láminas, por varios cationes como Al^{3+} , Rh^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , K^+ , etc., variando la composición química de la arcilla y, por tanto, sus propiedades fisicoquímicas, como su capacidad de intercambio iónico. Basándose en los iones de metales que se intercambian se pueden incrementar sus propiedades ácidas.

Arcillas con Pilar

Es una familia que ha tenido un auge sorprendente a la que se le ha modificado su composición química y su estructura, estas contienen especies metálicas, polímeros, entidades orgánicas, especies complejas de diferentes sales como Al, Zr, Cr, Fe, Ti, Si, Mn²³⁻²⁵ o una combinación de éstas Al-Ce, Al-Ti, Al-Ga, Sm-Mn^{15,26-32} que ocupan el espacio interlaminar, mediante un proceso denominado pilareo, con lo cual se adquiere un tamiz molecular por intercambio de cargas y su compensación en las láminas de silicio por los citados polioxocaciones.

Las tres bases fundamentales que tienen que considerarse para una estructura pilareada para su aplicación como malla molecular son:

1. Espacios uniformes entre los pilares.
2. Adecuada altura de las galerías.
3. Capas rígidas.

Las esmectitas cubren estos requerimientos, estas arcillas son térmicamente más estables, lo cual se atribuye a la retención que tiene el catión original con los oligómeros incluidos; también, debido al incremento de la distancia interlaminar, provocada por los cationes intercalados y fijados por calcinación entre 200 y 700°C. En la estructura, ciertos óxidos e hidróxidos generan una serie de aperturas de manera permanente generando micro-mesoporos en el material que son estables a diferentes condiciones de reacción, como lo indican estudios utilizando el método de Howarth-Kamzoe.³³

Todas estas propiedades dependen de la naturaleza química del material intercalado y de la naturaleza de la arcilla, por su capacidad de adsorción para moléculas con diámetros $\leq 10 \text{ \AA}$. Las diferentes formas de abrir las distancias interlaminares y el poro de la arcilla dependen del método de secado y la forma de flocular de la arcilla,

donde ésta puede ser laminada o deslaminada, lo cual depende de la naturaleza del material.

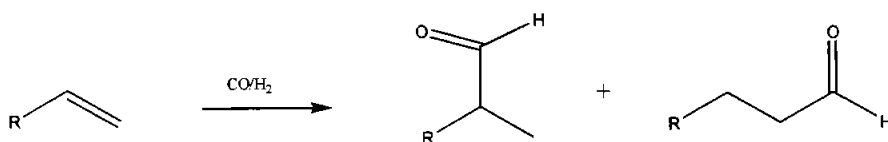
Una vez que se ha modificado y se han obtenido dichas propiedades, a las arcillas se le puede impregnar con otras entidades como: Rh, Co, Ce, Sm, Ti, Pd, en forma iónica, para generar reactores moleculares en procesos catalíticos en la industria y en procesos de síntesis orgánica como: hidrotérmicos del petróleo, de absorción y remoción en plantas de emisión, alquilación de hidrocarburos aromáticos, obtención de detergentes biodegradables, disolventes para pinturas, entre otros.³⁴

Actualmente se cuenta con una gran variedad de arcillas impregnadas, como ejemplo de su utilización se cuenta con la reducción catalítica selectiva de NO a NH₃,³⁵ alquilación de aromáticos con olefinas,⁷⁻⁹ de tolueno con metanol,¹⁰ de bifenilos con propeno en fase líquida,³⁶ aromatización de *n*-C₆-C₁₀ hidrocarburos;⁴ cracking de cumeno,^{3,37} gas ligero y gas pesado,⁴ de barros pesados del petróleo,³⁸ de los residuos pesados del petróleo;³⁹ hidrocracking del gas ligero,⁹ de gas oil;⁴⁰ hidroisomerización/hidrocracking de *n*-decano,⁴¹ de *n*-heptano,⁴³ de *n*-hexano;⁴² hidroxilación de fenol y fenol-éter;⁴⁴ descomposición de alcoholes;⁴⁵⁻⁴⁷ deshidratación de glucosa;⁴⁸ desproporción de

alquilsilanos,⁴⁹ de tolueno,⁵⁰ de 1,2,4-trimetilbenceno,⁵¹⁻⁵² de *m*-xileno;^{53, 54} hidro-desnitrogenación;⁵⁵ conversión de olefinas con gas de síntesis;⁵⁶⁻⁵⁸ oxidación de sulfuros y sulfóxidos,⁵⁹⁻⁶¹ de propeno para obtener acetona,⁶² y, reacción de C₁-C₃ de alcohol con alcohol alquílico.⁶³

Hidroformilación⁶⁴

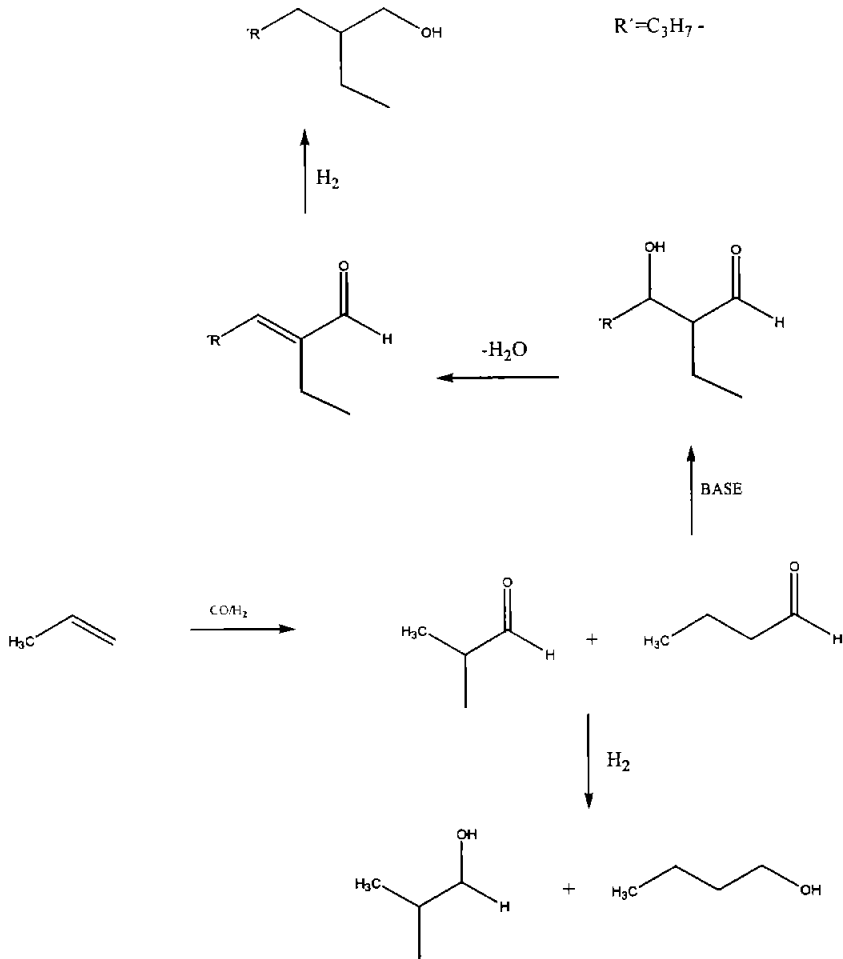
La reacción de hidroformilación, también conocida como Proceso Oxo, consiste en la adición de monóxido de carbono e hidrógeno a una olefina para formar aldehídos y algunas veces alcoholes,⁶⁵ empleándose para ello carbonilos metálicos⁶⁶ como precursores catalíticos en fase homogénea.



La reacción fue descubierta en 1938 por Roelen en los laboratorios de Oberhausen-Holtén, Alemania; es la reacción más antigua de tipo catalítico en fase homogénea por medio de la cual se transforman aproximadamente 5 millones de toneladas de olefinas a aldehídos por año. La reacción más empleada incide en la

transformación de propileno a aldehído butírico y derivados aldehídicos siendo en su mayoría alcoholes. Su creciente y firme desarrollo ha desplazado a otros procesos de manera exitosa, basándose en la disponibilidad y el precio razonable de los materiales que se emplean, en particular propileno y gas de síntesis.

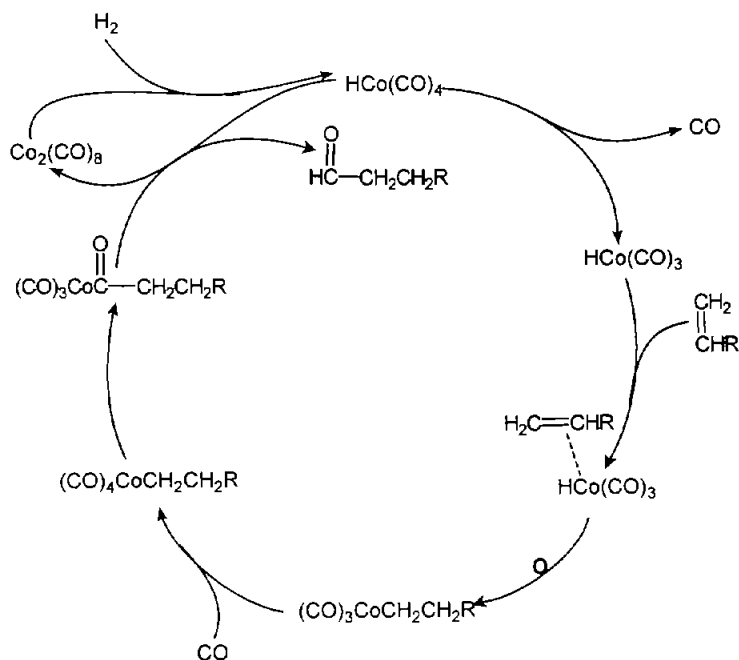
La importancia de los aldehídos radica en que éstos son intermediarios de una variedad de compuestos químicos, tales como: aminas, ácidos y alcoholes, obteniéndose por la naturaleza de la reacción alcoholes primarios. En el proceso comercial se emplean catalizadores de rodio y cobalto que convierten propileno en una mezcla de *isobutiraldehído* y *butiraldehído*; posteriormente, el *n*-aldehído es transformado al *n*-alcohol o 2-etilhexanol vía una condensación según el siguiente esquema.



Asimismo, un gran volumen de butanol y 2-etilhexanol, se produce comercialmente, este último es reducido para obtener plastificantes. El proceso también utiliza olefinas C₈ para obtener

alcoholes lineales que a su vez son empleados para obtener detergentes biodegradables.

El mecanismo que se acepta de manera general para el ciclo catalítico al utilizar $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como promotor es el siguiente, propuesto por Heck y Breslow.⁶⁷



El mecanismo involucra como paso inicial un equilibrio entre el dicobalto- octacarbonilo y el hidruro de tetracarbonilcobalto, esta última especie considerada como la forma activa del catalizador.

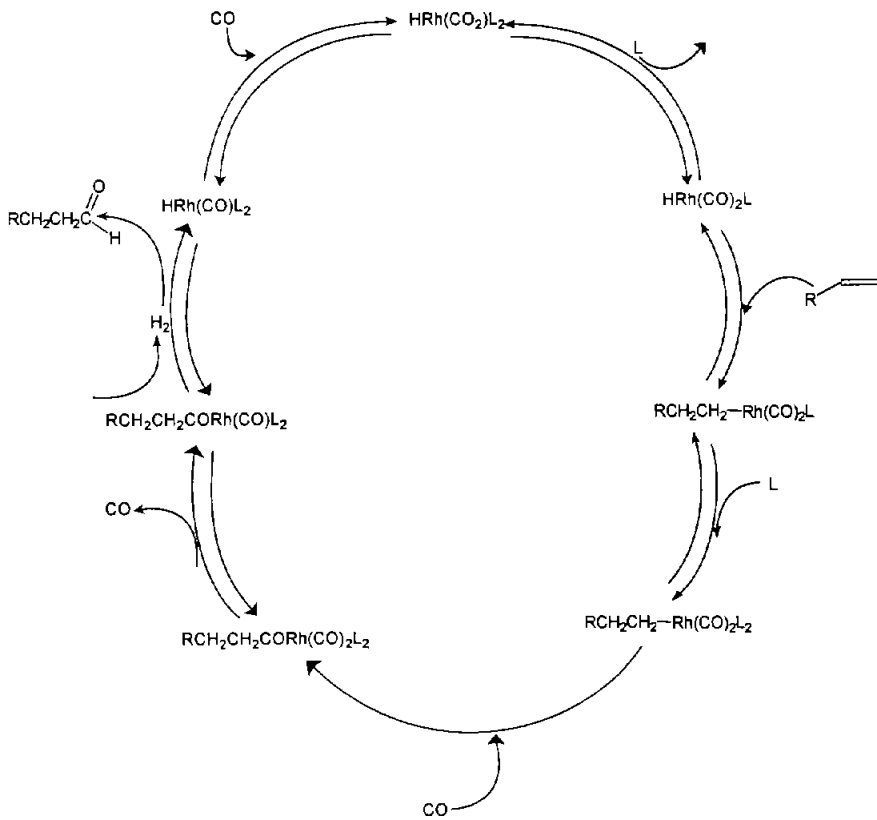
Conforme transcurre la reacción, la principal vía de generación de esta especie es la reacción entre el aciltetracarbonilcobalto con H_2 . Enseguida, el hidruro de tetracarbonilcobalto sufre una disociación de CO para dar una especie insaturada con 16 electrones.

El hidruro de tetracarbonilcobalto formado, posee una posición de coordinación libre, la cual es ocupada por la olefina mediante la formación de un complejo π , el cual se rearregla vía formación de un enlace C-Co a un complejo σ . Aquí puede resultar la isomerización, ya que el cobalto puede unirse al C_1 o C_2 del alqueno. La especie mencionada, al reaccionar con CO, es convertida en un alquiltetracarbonilcobalto.

Esta última especie sufre una migración del grupo alquilo (proveniente de la olefina coordinada) al átomo de carbono del CO, dando lugar a la formación del intermediario aciltricarbonilcobalto, que al reaccionar con el monóxido produce el aciltetracarbonilcobalto.

Finalmente, el intermediario generado sufre ruptura mediante adición oxidativa de H_2 , produciendo el aldehído y la entidad catalítica activa.

Por otro lado en los estudios efectuados por Wilkinson⁶⁸ empleando como entidad catalítica a $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ donde $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$, se propone un mecanismo disociativo para la entidad $\text{Rh}(\text{CO})_4$ presentado a continuación.



En las reacciones de hidroformilación se requieren tanto temperaturas como presiones mínimas de una mezcla CO/H₂ cuya relación es 1:1, se debe mantener una relación parcial mínima de CO para asegurar la estabilidad de carbonilo metálico. Los procesos industriales usan hidruros de carbonilo no modificados y los parámetros usuales son: temperaturas mayores a 100 °C y presión total de 80 a 350 atm.

Catalizador

Una comparación de la actividad que presentan varios metales de transición, hacia la hidroformilación, determina una marcada preferencia por Rh y Co,⁶⁹ cuyas velocidades se presentan a continuación.

	Rh	>	Co	>	Ru	>	Mn	>	Fe	>	Cr,Mo, W,Ni
K _{rel}	10 ³ - 10 ⁴		1		10 ⁻²		10 ⁻⁴		10 ⁻⁶		0

A pesar de que el *n*-aldehído domina en la mezcla de reacción, todos los procesos industriales hacen lo posible mediante la

modificación de los catalizadores para aumentar el *iso*-aldehído, ya que tiene mayor aplicación industrial.

En referencia al catalizador empleado en la reacción de hidroformilación, en los últimos 30 años éste ha sido cambiado por sistemas catalíticos de rodio que presentan actividad a temperaturas y presiones menores. Sin embargo, el esfuerzo se ha intensificado para transformar la hidroformilación en fase homogénea a hidroformilación en fase heterogénea, por la dificultad que implica separar los catalizadores a base de este metal.

Los soportes convencionales que contienen un metal han sido ampliamente estudiados, muchos investigadores se han centrado en la preparación del catalizador, ya sea inmovilizando al complejo del carbonilo metálico o a sus sales finamente divididas, en soportes sólidos tales como polímeros orgánicos, óxidos inorgánicos, etc. Por procesos térmicos, la superficie química de estos compuestos es extremadamente fuerte en comparación con las partículas metálicas dispersas y se espera que estos complejos soportados generen un híbrido entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea.

Estos nuevos soportes están dirigidos hacia la evolución y el mejoramiento de los procesos ya existentes, los cuales requieren

catalizadores más activos, selectivos y fáciles de recuperar, tal es el caso de los muchos soportes intercalados.

El rodio es por mucho el metal más comúnmente utilizado, inclusive, se conocen ejemplos de una gran cantidad de experimentos catalíticos basándose en metales.

I) Zeolitas de 13x, 4A, 5A con estructuras tridimensionales se intercambian con cationes de Cobalto a alta presión 20.2-30.3 Mpa en fase vapor obteniendo selectividad a aldehídos de un 99% con trazas de alcohol.^{70,71} Los investigadores reportan que la regioselectividad es afectada por presión no así por temperatura, atribuida a la formación de carbonilos de cobalto en la fase inicial.

II) Zeolitas intercambiadas por $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ^{70,71} al 1% en Rodio para la transformación de 1-hexeno en una autoclave a 403°K a 81 Mpa con una relación 1:1 de CO/H₂, en donde la quimioselectividad para la formación de aldehídos es del 95% y la selectividad para el aldehído lineal S_L^* es de 50%. Los espectros de IR para el material obtenido muestran bandas de 2095 (vs.), 2080 (sh), 2060 (w) y 1765 (s) cm^{-1} , distintivo de la coordinación terminal

$$* S_L = \frac{\text{lineal}}{\text{lineal} + \text{ramificado}} \times 100$$

punto del carbonilo atrapado en las cavidades de la zeolita y la reducción del metal.

III) Hectorita intercalada^{70,71} con $\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)^{2+}$ (COD= 1,5-ciclooctadieno) por emplazamiento de Na^+ utilizado para transformar 1-hexeno en condiciones suaves de 373°K y 4.1 Mpa con una transformación del 95% y relación de aldehídos $S_L=70.5-75\%$ en donde se considera que la polaridad del disolvente es importante para el proceso de hidroformilación comparado con el proceso en fase homogénea del 60 al 68%.

IV) Montmorillonitas intercaladas con cloro(1,5-ciclooctadieno) de Rh I con lo cual se obtiene un material en donde el rodio se enlaza covalentemente con la arcilla;^{70,71} la regioselectividad de la hidroformilación para trialquilvinilsilanos es de S_L de 96 a 100%;

V) Bentonitas intercaladas con $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$ ^{70,71} con distancias basales de 0.5 nm. la especie intercalada es analizada por FT-IR y XRD, la muestra es tratada con CO a 623°K y, posteriormente, con una mezcla CO/H₂ a 423-543°K, dando una mezcla de carbonilos en la superficie interna de la arcilla con la cual se generan distancias interlaminares de 1.32 nm

La interacción de rodio soportado en varios óxidos y zeolitas con CO y H₂/CO ha sido objeto de varios estudios espectroscópicos desde Young y Garland,⁷² que son los primeros en reportar la

quimisorción de CO del rodio soportado en alumina.⁸³ De igual manera Smith y Rice⁷³⁻⁷⁵ reportan la formación de *gem* dicarbonilos durante el tratamiento de RhCl_3 sobre alumina con CO. Estos resultados fueron confirmados recientemente y atribuidos a la reducción parcial de Rh^{3+} causada por CO y los grupos hidroxilo de la superficie.

Asimismo, existen investigaciones que reportan la síntesis y caracterización de complejos de carbonilos utilizando elementos de la familia de los lantánidos, como Sm y Yb, formando complejos poliméricos que contienen grupos CO enlazados por puente.⁷⁶

De la misma forma, cuando éstos se utilizan como soportes inorgánicos para las reacciones de hidroformilación,⁷⁷ se observa un incremento en la reactividad catalítica y selectividad en el siguiente orden $\text{CeO}_2 > \text{Pr}_2\text{O}_3 > \text{Dy}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{Eu}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Nd}_2\text{O}_3$; sin embargo, no se cuenta con una aplicación de estas entidades en el campo de la catálisis heterogénea para ser empleados en la transformación de olefinas a aldehídos y sus derivados.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Purificación de la Arcilla Natural

Una arcilla tipo montmorillonita proveniente de la región de Cuéncame, Durango, México, se purifica para eliminar impurezas como cuarzo, cristobalita y otras impurezas sólidas; para ello se muelen 200 g la arcilla natural y se le adiciona 4 L de agua bidestilada, la mezcla se agita durante una semana; posteriormente, se le adiciona NH_4OH , hasta obtener un pH de 11.3 manteniendo la agitación una semana más. La suspensión resultante se sedimenta, se decanta y el sólido resultante se centrifuga, se elimina el sobrenadante y la arcilla húmeda se coloca en una estufa con vacío a 80 °C, con esto se obtiene una arcilla seca que, posteriormente, se pulveriza para su uso.

Preparación de la Arcilla

Generación del Pilar

10 g de la arcilla pura se suspende en 1L de agua desmineralizada a 40 °C, se agrega gota a gota 100 mL de clorhidrol y HCL al 20 %, hasta obtener un pH 2-2.5 manteniendo la agitación durante 15 hr., la suspensión resultante se filtra, se lava

con agua desmineralizada, el filtrado se seca, se pulveriza y, posteriormente, se calcina en una rampa de 70 °C a 350 °C por 45 a 120 min.

Preparación de Catalizadores

Todos los catalizadores son preparados por métodos de impregnación por evaporación a sequedad en solución acuosa y etanólica de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, RhCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y SmI_3 . Posteriormente, se calcinan en presencia de aire a 200 °C por 5 hr y, finalmente, se tamizan a una malla de 0.04 mm.

Caracterización de la arcilla.

Se realizó empleando diferentes técnicas analíticas como:

Difracción de rayos X en polvo, para ello se empleó un difractómetro Siemens D-500 con monocromador y radiación λ

Cu (1.54 Å) y un espectrómetro FTIR-Nicolet 7000; de haz secundario y sistema computarizado.

Espectrofotometría de absorción infrarroja, se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 283, utilizando la técnica de pastilla (KBr).

TPR Reducción a Temperatura Programa, se utilizó un aparato Quantachome modelo Chemdet-3000, con un detector de conductividad térmica y un flujo de 10 cm³/min.

Microscopia Electrónica, se empleó un aparato Cambrich Leica modelo Stereoscan 440 con un detector Oxford modelo Pentofet a 20 KV y una corriente de 1600µA. A 100 S.

Evaluación de la Actividad catalítica

Reacciones de Hidroformilación

Las reacciones de Hidroformilación se realizaron utilizando como sustrato 1-hexeno con un catalizador a partir de arcilla pilareada (Al, Al-Ce) e intercalada (Co^{2+} , Rh^{3+} , Ce^{3+} , y Sm^{3+}) se llevaron a cabo en un reactor estático de alta presión tipo Parr de 45 ml de volumen modelo A 430 F, a 800 psi con CO/H_2 en una relación 1:1 y una temperatura de 150 °C. Las mezclas de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890, equipado con detector de ionización de flama y columna HP 225 (10 m x 0.530 mm) utilizando nitrógeno como gas portador a una velocidad de flujo de 2 cc/min a temperatura programada.. Los espectros de masas se determinaron mediante la técnica de impacto electrónico combinada con CFV-EM con una columna ultra 2 de Hewlett Packard de 25 m de 0.2 mm de diámetro por 0.33 μm de grosor de la película utilizando un aparato Hewlett Packard modelo 58404.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta parte se presentan los resultados obtenidos para elucidar las características físicas y químicas de la arcilla natural, comparando estas propiedades con la arcilla pilareada, y a su vez impregnada con las sales de Rh, Co, Ce y Sm, mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas.

La arcilla natural muestra la composición química siguiente

TABLA 3

ARCILLA	S	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K
NATURAL	---	63.88	23.35	8.50	3.4	0.73	0.14
DCBS							

La cantidad esta dada en %.

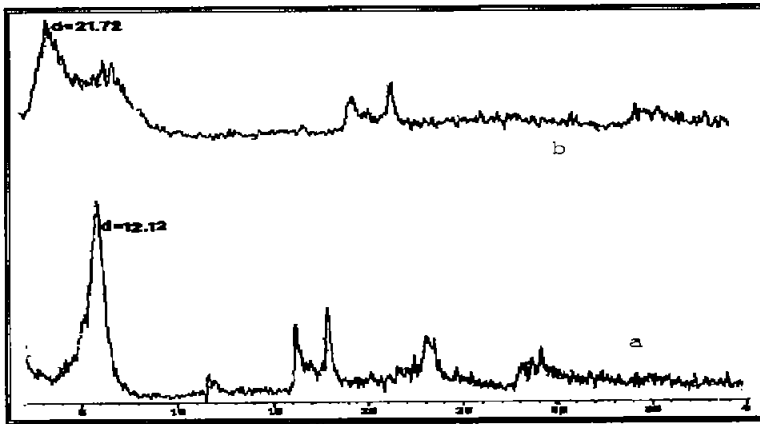
En el análisis se detectaron elementos como Fe, Mg y K en proporciones relativamente bajas, estos cationes se encuentran en la estructura laminar dando estabilidad a los tetraedros interlaminares. Los valores obtenidos de Al y Si son representativos de la composición típica de las montmorillonitas, tal como se muestra en la tabla anterior. También se determinó la capacidad de intercambio iónico que es de 106 meq/g.

Difracción de rayos X

Se realizó difracción de Rx de polvo, obteniéndose los correspondientes difractogramas para la arcilla natural y la arcilla con pilar (**esquema 1**) De la serie de arcillas con pilar obtenidas iniciando con Aluminio y complejos de Al-Ce en distintas proporciones de 25 ml, 50 ml, 75 ml, 100 ml, 125 ml y 150 ml, por cada 10 g de arcilla, al respecto los datos de difracción de rayos X muestran que el mejor pilareado corresponde al 100ml/g de arcilla, en primera instancia, los datos obtenidos en el difractograma de rayos X muestran distancias interlaminares de 21.72 Å, lo que indica que se tiene un material altamente laminar lo cual se observa por la presencia del pico basal ($2\theta = 6^\circ - 9.5^\circ$) característico de una esmectita hidratada así mismo es posible apreciar los picos característicos para la montmorillonita ($2\theta = 15^\circ, 20^\circ, 30^\circ$ y 35°), de la misma manera se observan impurezas del material arcilloso, como cristobalita ($2\theta = 22^\circ$ y 26.5°) y cuarzo (21° y 28.5°) en el difractograma de rayos X de la arcilla con pilar, se observa el incremento en la distancia interlaminares y la conservación de la estructura laminar ya que se conserva el pico basal de la esmectita ($2\theta = 6^\circ - 9.5^\circ$). En la montmorillonita se intercalan polihidroxidaciones de Al voluminosos, en donde la función del

pilar es evitar que las capas se colapsen por las fuerzas de Van der Waals. Después los pilares, se calcinan creando estructuras porosas y distancias interlaminares como bien se observa en el esquema 1 de 12.2 Å en la arcilla natural a 21.72 Å en la arcilla con pilar.

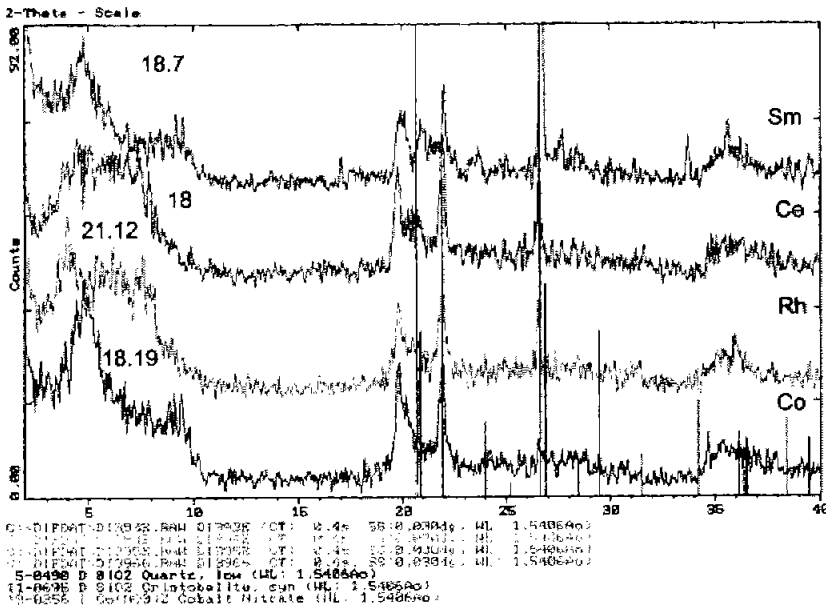
Esquema 1 Difractograma de rayos X, a) arcilla natural; b) arcilla pilareada



Para la serie obtenida de las arcillas dopadas con las sales de los metales de Rh, Co, Ce y Sm al respecto los datos de difracción de Rayos X (esquema 2) mantienen la misma relación con la arcilla a la que se le han generado pilares el pico basal de la esmectita y además se sigue manteniendo su estructura laminar entre 18.19 y 21.72 Å. Esta disminución puede ser debida al tratamiento térmico

después del dopaje, además que debido a la concentración baja de los metales los picos característicos no son detectados excepto para la arcilla que corresponde a Co, lo cual se corrobora en el análisis correspondiente de microscopía electrónica.

Esquema 2. Difractograma de rayos X, arcillas impregnadas con sales de Sm, Ce, Rh y Co



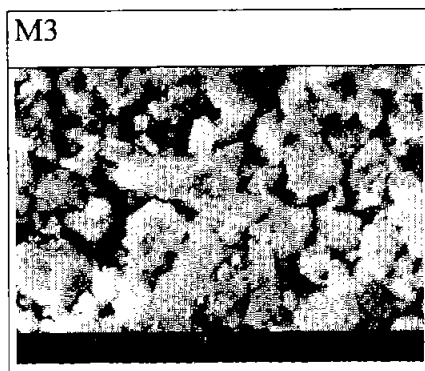
Microscopía electrónica

Este análisis permite caracterizar la morfología y textura de las arcillas soportadas. Las fotomicrografías de ME corresponden a Al-

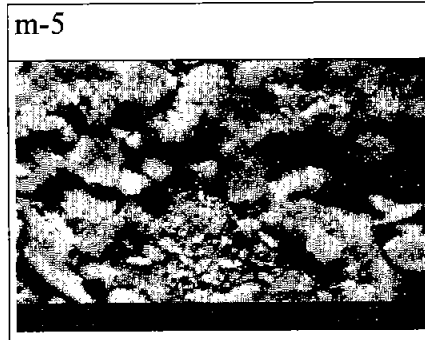
Ce, Co, Sm, Ce, Rh, que se muestran en los siguientes esquemas 3-4-5-6 y 7; asimismo, se muestra la composición superficial en la **Tabla 4** (Apéndice A).

Se observa el % de Al, Si, correspondiente a los óxidos que constituyen la arcilla, asimismo a los metales dopados como son Co, sin embargo, no se detectaron K, Mg Ca y Fe para todos los casos esto hace suponer que hubo un intercambio catiónico o bien se encuentra en los espacios interlaminares, de igual manera que los metales Rh, Sm y Ce que constituyen las especies catalíticas; para todos los casos se observan materiales finamente divididos y distribuidos uniformemente.

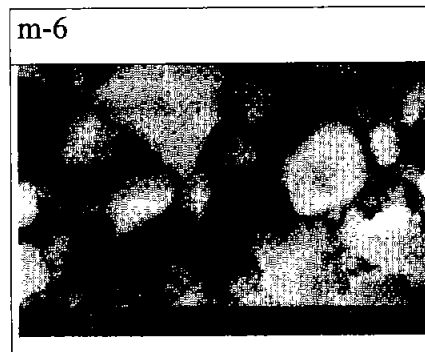
Esquema 3. Sistema catalítico con Aluminio-Cerio.



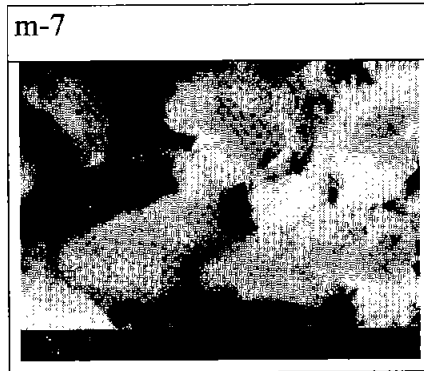
Esquema 4. Sistema catalítico con Cobalto.



Esquema 5. Sistema catalítico con Samario.



Esquema 6. Sistema catalítico con Cerio.



Esquema 7. Sistema catalítico con Rodio.

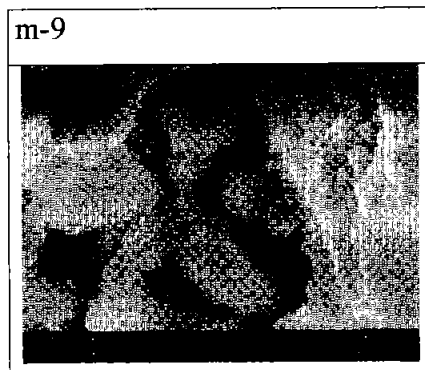


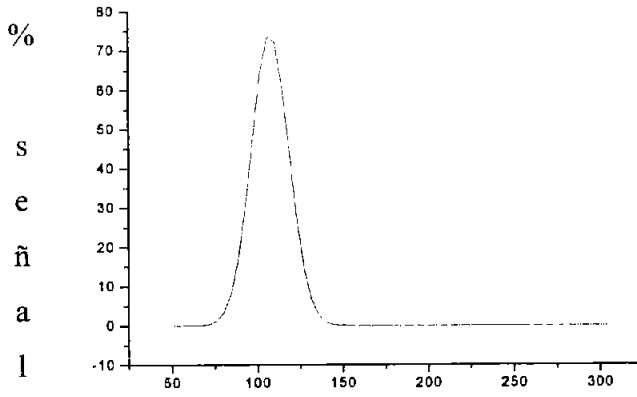
Tabla 4 composición de las arcillas por microscopía electrónica

	Al-Ce		Rh		Ce		Sm		Co	
	% E	%A	% E	%A	% E	%A	% E	%A	% E	%A
O	75.60	83.13	70.97	81.02	67.37	78.16	74.49	83.46	72.62	83.66
Al	7.24	4.85	11.55	7.82	9.96	6.85	15.66	10.41	9.63	6.58
Si	18.06	11.62	15.95	10.37	22.68	14.99	8.74	5.58	12.27	8.05
Cl	0.28	0.14	1.53	0.79			1.11	0.56		
Fe	0.82	0.27								
Co									5.49	1.72

TPR

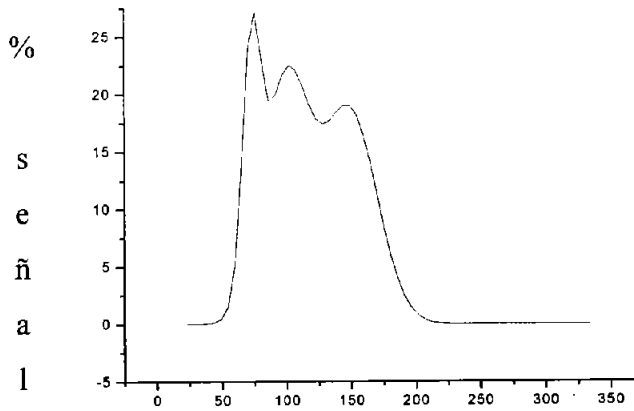
Los perfiles de TPR muestran solamente las bandas de reducción, el perfil de TPR después del tratamiento con aire presenta captación de H₂ en la región de reducción desplazada atribuible posiblemente al íntimo contacto de la superficie de la arcilla con los metales

TPR Ce



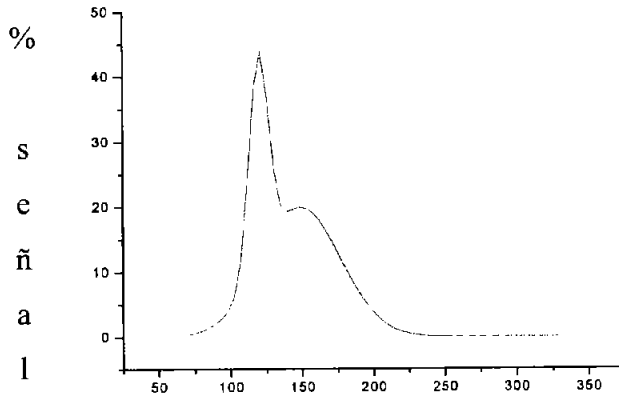
T °C

TPR Rh



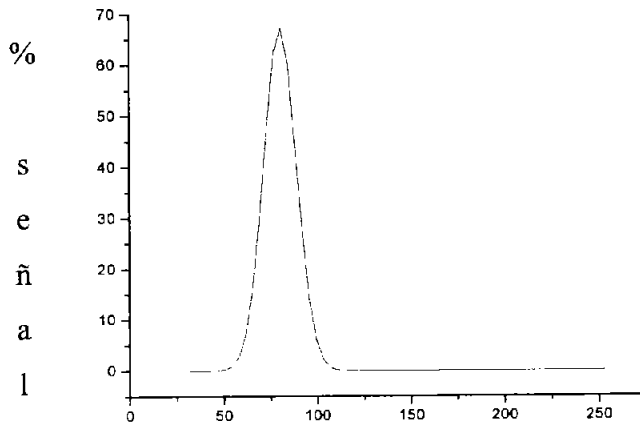
T °C

TPR Co



T °C

TPR Sm



T °C

Espectrofotometría de absorción en el infrarrojo

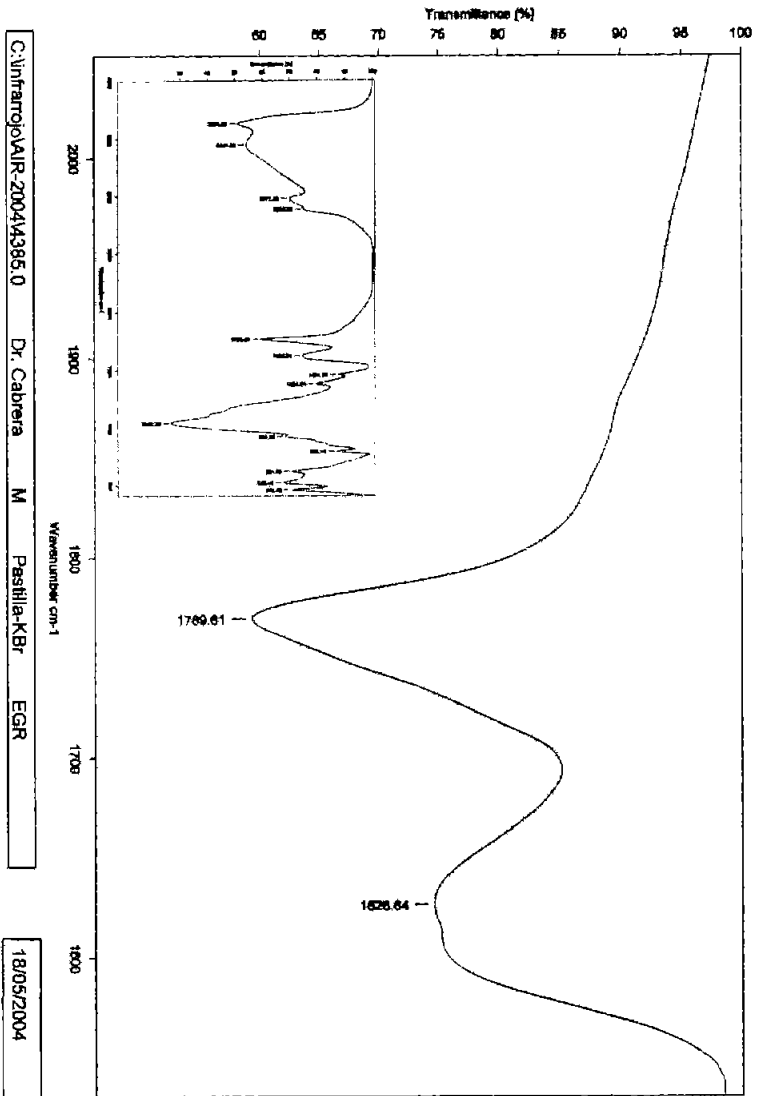
Los espectros de IR para el material obtenido⁷⁸⁻⁸⁰ muestran bandas en la arcilla natural correspondientes a: 3631.26 (SiOH); 925.28 (SiO); 3446.64 (OH); 1769.61, 1626.64 (H₂O); 1043.70 (Si-O-Si) Espectro 1

Por otro lado las bandas respectivas para la arcilla con la sal de Cobalto bandas a 1860.86, 1760.48, 1614.80 cm⁻¹ son asignadas para CO enlazado linealmente y mediante puente triple. Espectro 2.

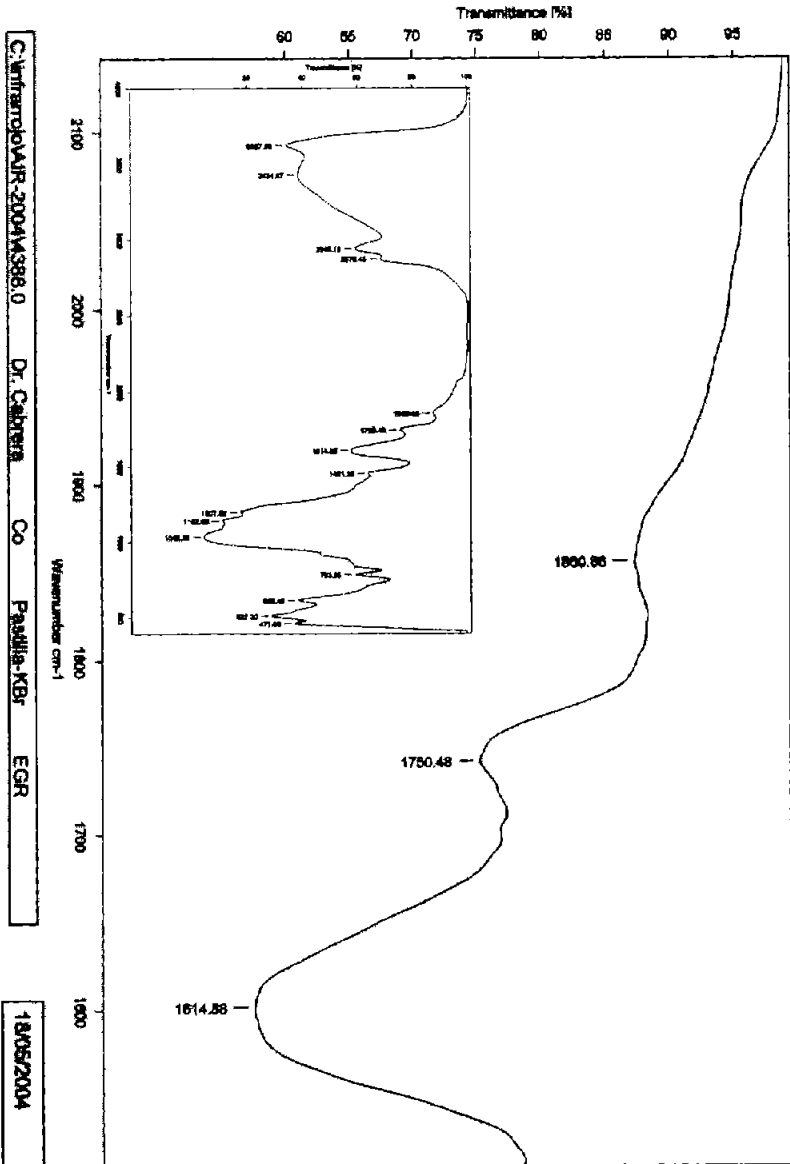
Las bandas a 2074.56 y 2025.98 cm⁻¹ son distintivas de la coordinación terminal de los carbonilos metálicos de Rodio y 1723.68 respectivamente mediante puente Espectro 3.

Con lo que respecta a la arcilla con sales de cerio se presentan las bandas correspondientes a la zona de CO enlazado mediante puente 1723.05 y 1616.72 cm⁻¹ espectro 4. De la misma forma para la arcilla que contiene sales de Samario que corresponden a 1723.61 y 1612.24 cm⁻¹ espectro 5.

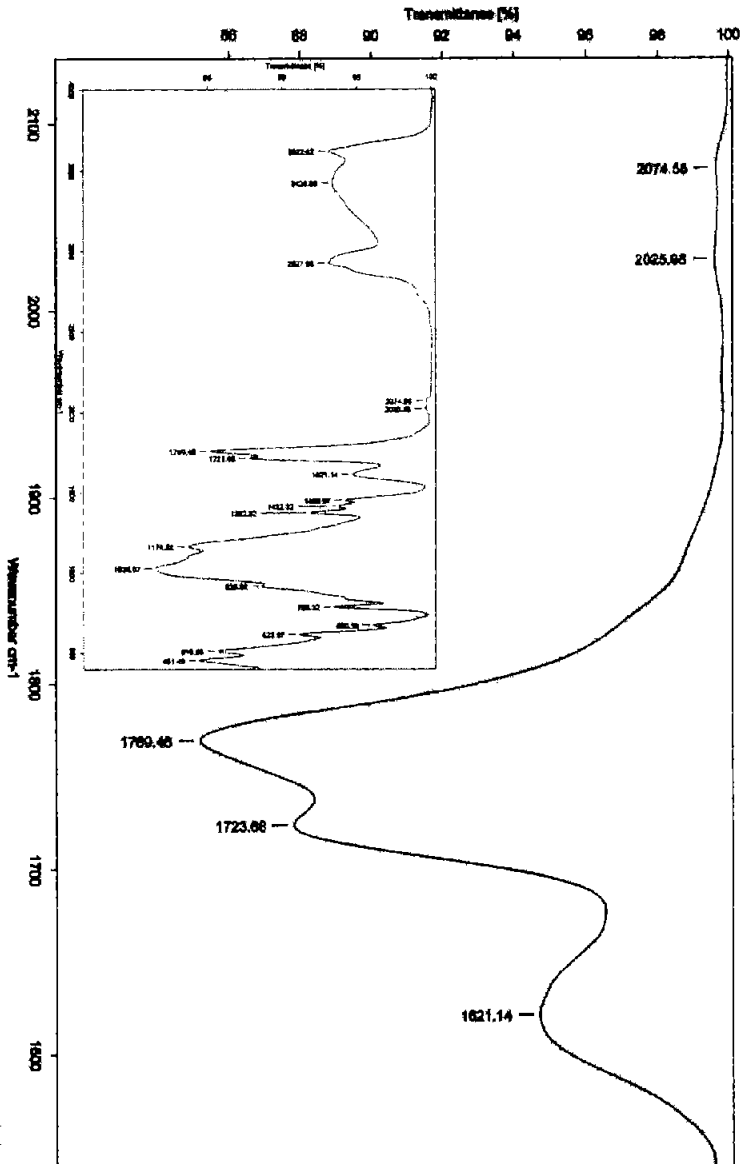
Espectro 1 Espectrofotometría de absorción infrarroja para arcilla con pilar



Espectro 2 Espectrofotometría de absorción infrarroja para arcilla impregnada con sales de Co.



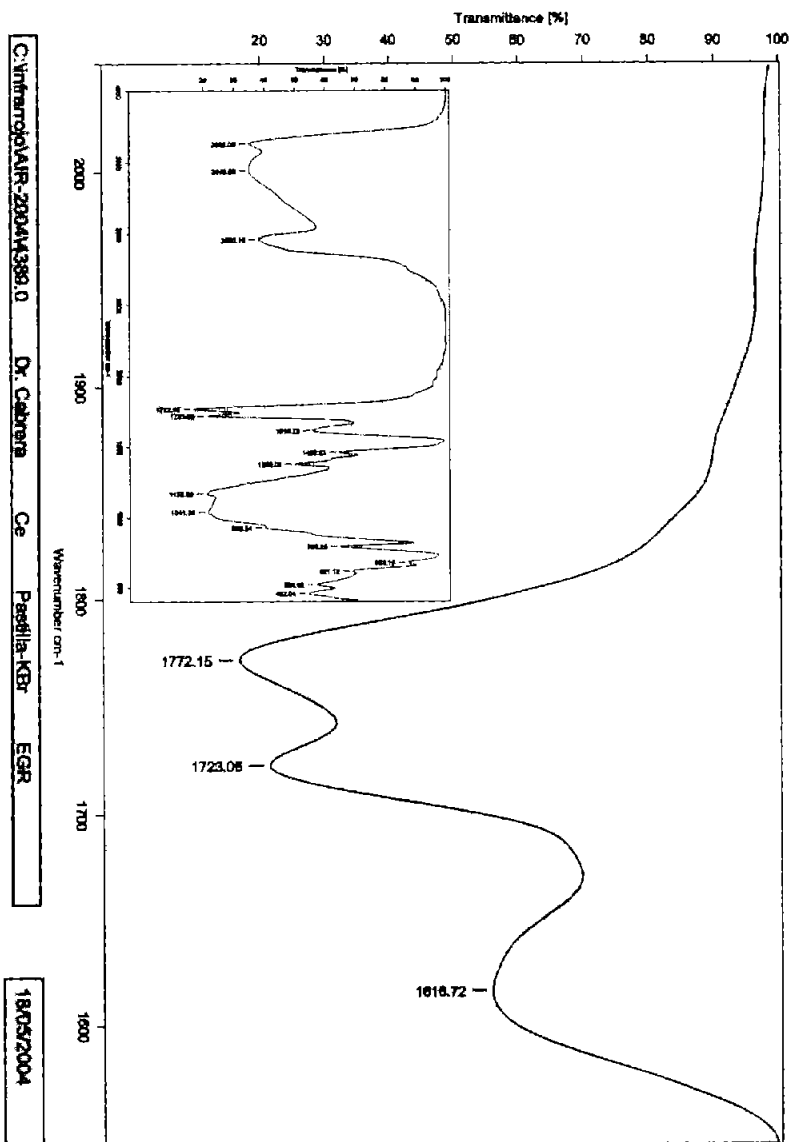
Espectro 3 Espectrofotometría de absorción infrarroja para arcilla impregnada con sales de Rh.



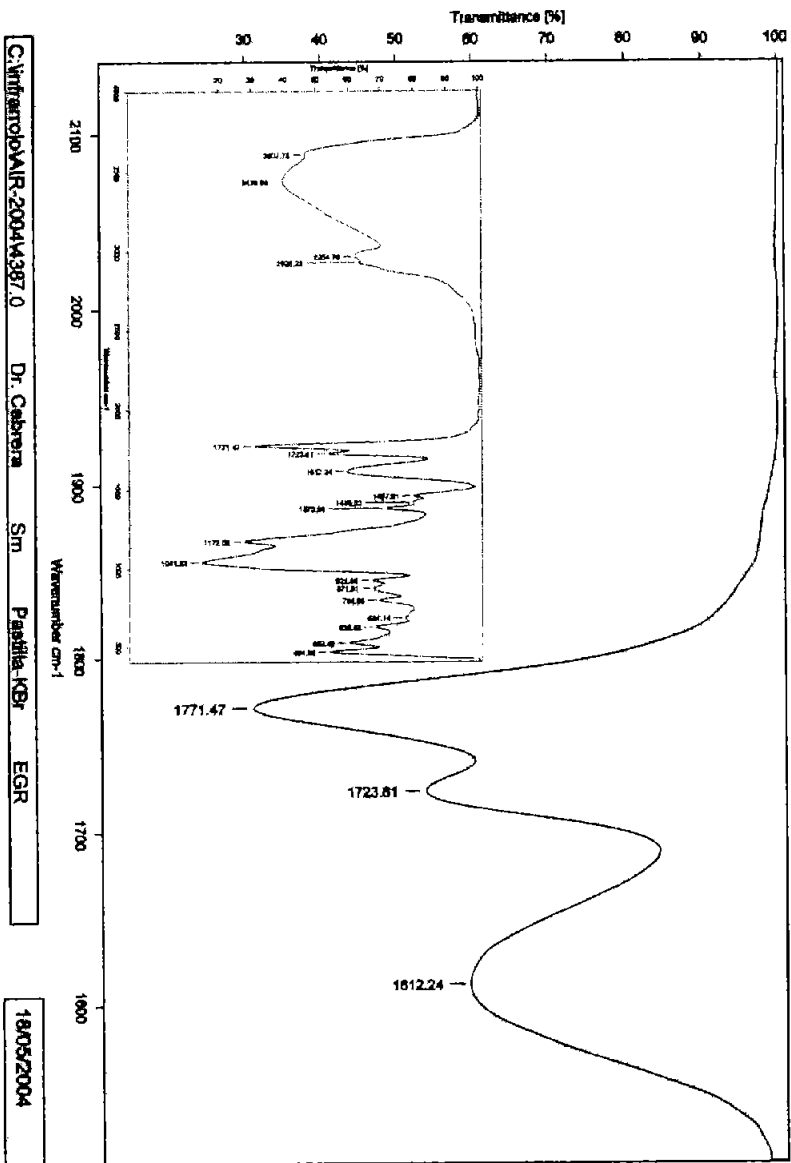
C:\Infrarojo\IR-2004\18052004.Dr. Cabrera Rh Pastillas KBr EGR

18052004

Espectro 4 Espectrofotometría de absorción infrarroja para arcilla impregnada con sales de Ce.



Espectro 5 Espectrofotometría de absorción infrarroja para arcilla impregnada con sales de Sm.

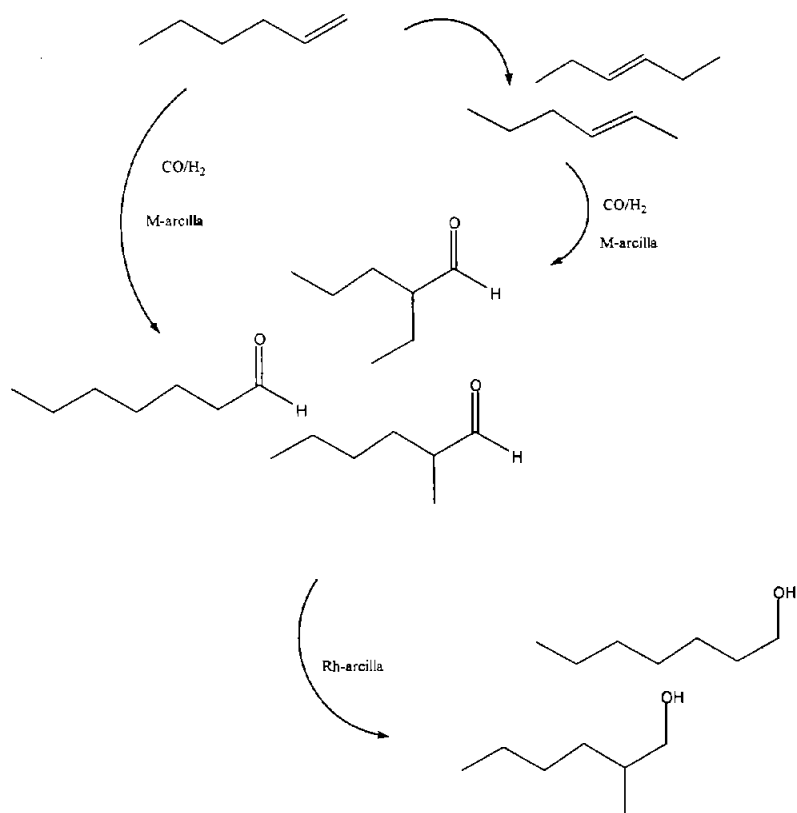


C:\Infrarojo\IR-2004\4387.0 Dr. Gabriela Sm Pastilla-KBr EGR

18/05/2004

Evaluación de la actividad catalítica

En esta parte se presentan los resultados obtenidos de una serie de reacciones de hidroformilación de 1-hexeno en presencia de iones Rh, Co, Sm, Ce-(montmorillonita-PLS) generalmente los productos obtenidos son aldehídos y productos de isomerización de 1-hexeno de acuerdo al siguiente esquema



Para evaluar la actividad catalítica de la arcilla se realizaron una serie de reacciones:

Experimento típico

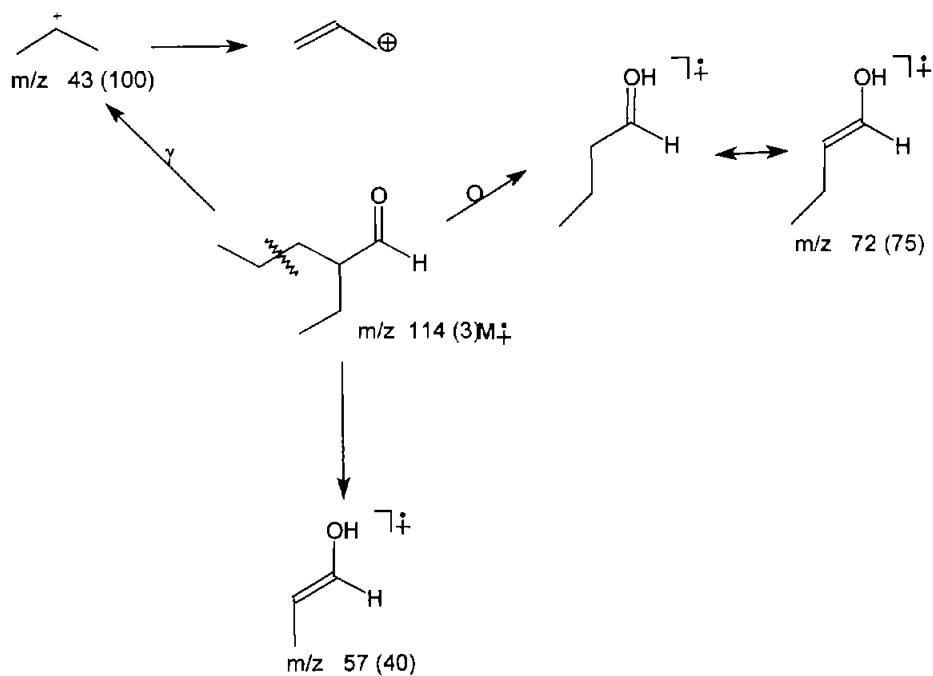
Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable al cual se le introdujeron 0.03 g de catalizador, 1 ml de 1-hexeno, 4 ml de THF anhidro. Enseguida se admitió H_2/CO hasta alcanzar la presión de 800 psi en relación 1:1 de gas de síntesis, se lleva a la temperatura de operación de 150 °C y se inicia la agitación por un lapso de 4 hr, al término del tiempo, la agitación se interrumpió y se enfría el reactor a temperatura ambiente. Los gases se liberan a través de una válvula, se abre el reactor y su contenido se analiza por cromatografía de gases y cromatografía acoplada a espectrometría de masas.

Caracterización de los productos

La caracterización de estos productos para la hidroformilación de un *n*-hexeno fueron detectados por cromatografía de gases

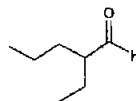
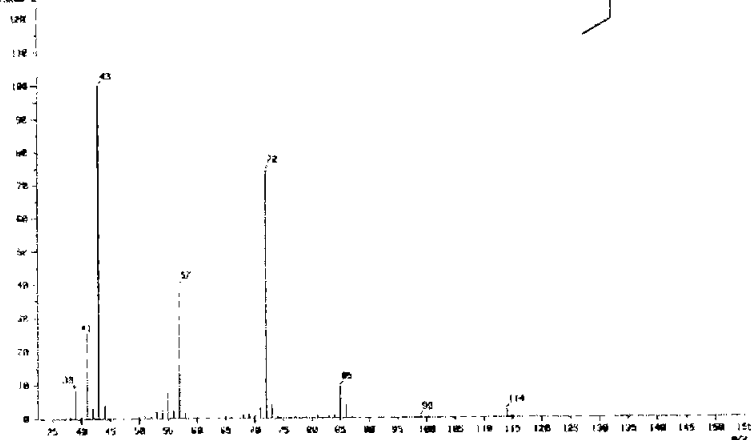
acoplada a espectrometría de masas para todos los catalizadores utilizados como a continuación se indican en los esquemas de fragmentación propuestos.

Patrón de fragmentación propuesto para 2-etilpentanal (Espectro 6)

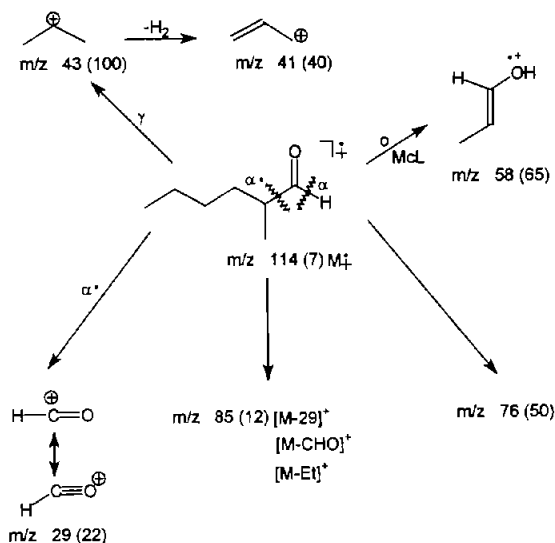


Espectro 6

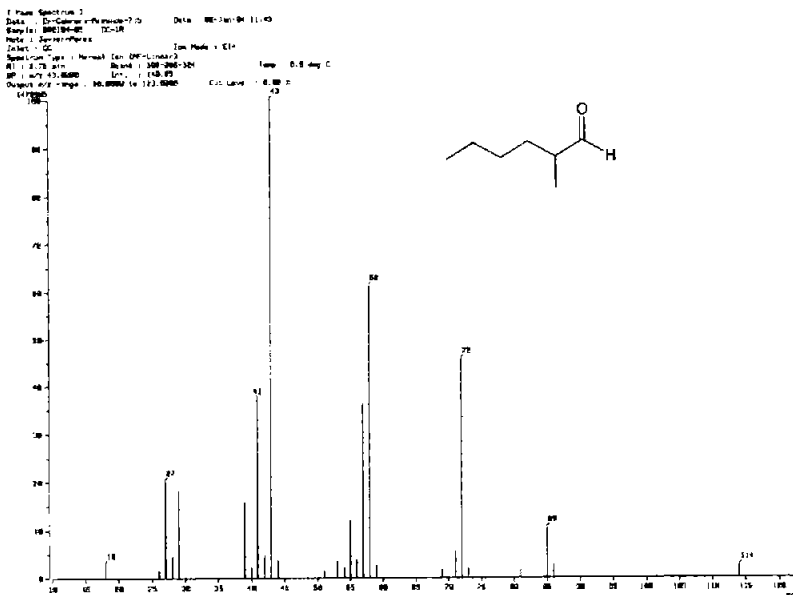
C Mass Spectrum 7
 Date : 08-11-02 Date : 09-Sep-06 09:00
 Sample :
 Name : 2-Ethylhexanal-PCSDS In Mode : E14
 Inlet : GC
 Spectrum Type : Regular (SF6 Lines)
 M1 : 2.46 min Scan : 215-216-274 Temp : 8.0 deg.C
 SF : 43.0000 Int. : 304.72
 Output #/2 (range) : 33.0000 to 155.4976 Cut Level : 0.00 %
 1.000000



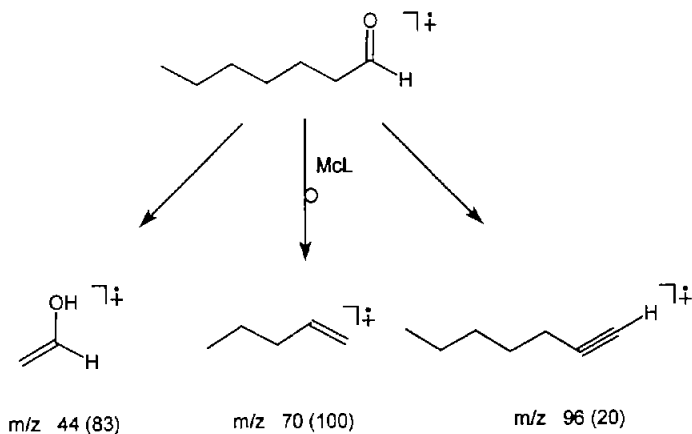
Esquema de fragmentación 2-metilhexanal (Espectro 7)



Espectro 7

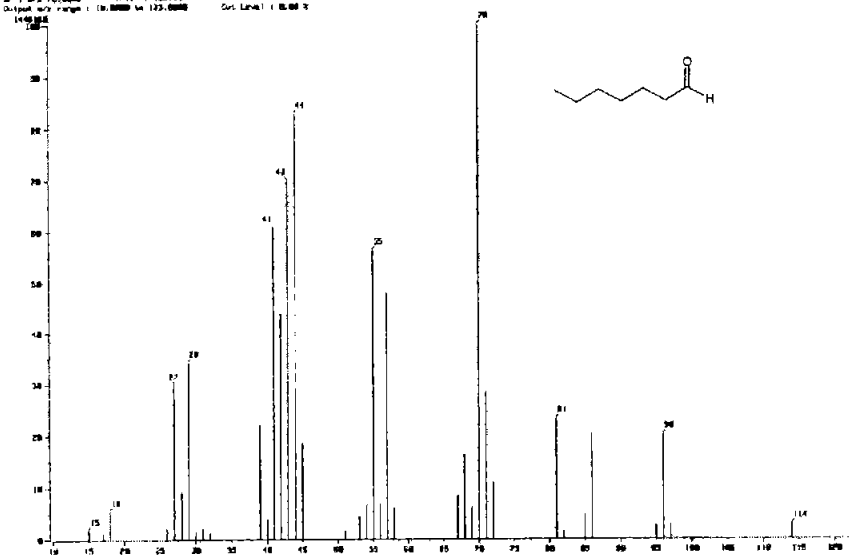


Esquema de fragmentación: heptanal (Espectro 8)

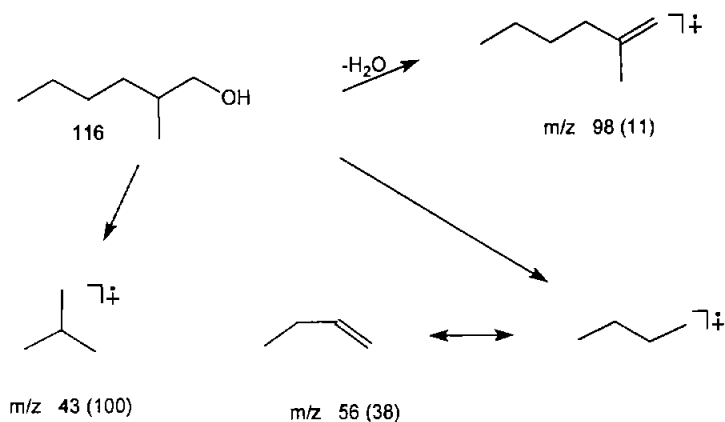


Espectro 8

C Mass Spectrum /
 Date : 08-Jul-2011 11:43
 Sample : 080810-05 100-00
 Note : 1,3-dicloroetano
 Refil : G5
 Inlet Mode : ESI
 Scanline Type : Normal Ion (F0-linear)
 RT : 6.75 min Scan : 200-200/200 Temp : 0.0 deg C
 SP : 0.0000 Int. : 120.11
 Display range : (0.0000 to 120.0000) Cut Level : 0.00 %

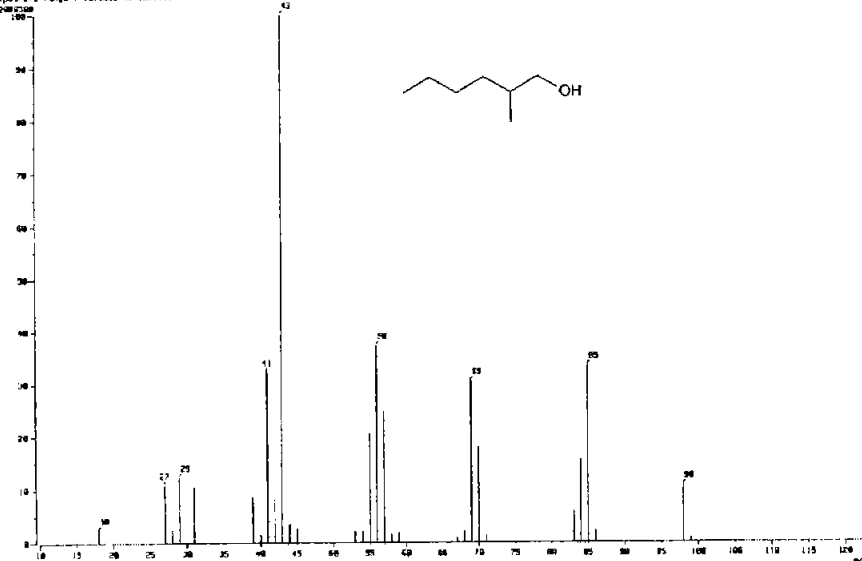


Esquema de fragmentación: 2-metilhexanol (Espectro 9)

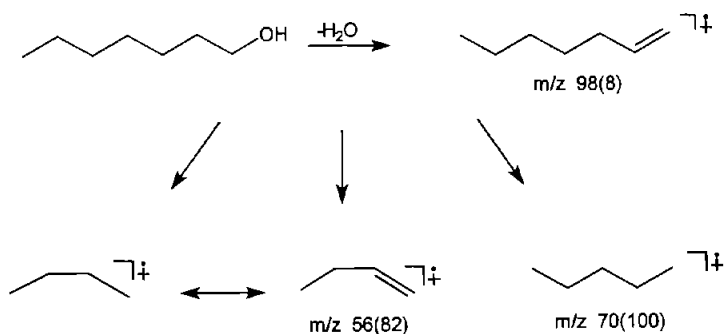


Espectro 9

[Mass Spectrum]
 Date : 01-Cabrero-Armas-0713 Date : 01-Zarzo10 11:43
 Sample : 800904-03 IC-1R
 Name : Acceptor/Paras
 Inlet : GC Ion Mode : E1+
 Spectrum Type : Normal Ion (FF-Liner)
 SIF : 3.71 mm Band : 402-42-77 Temp : 0.0 deg.C
 MS : scan 42, 8000 Int. : 100.00
 Acquisition range : 10.0000 to 123.0000 Cut Level : 0.00 N
 200000

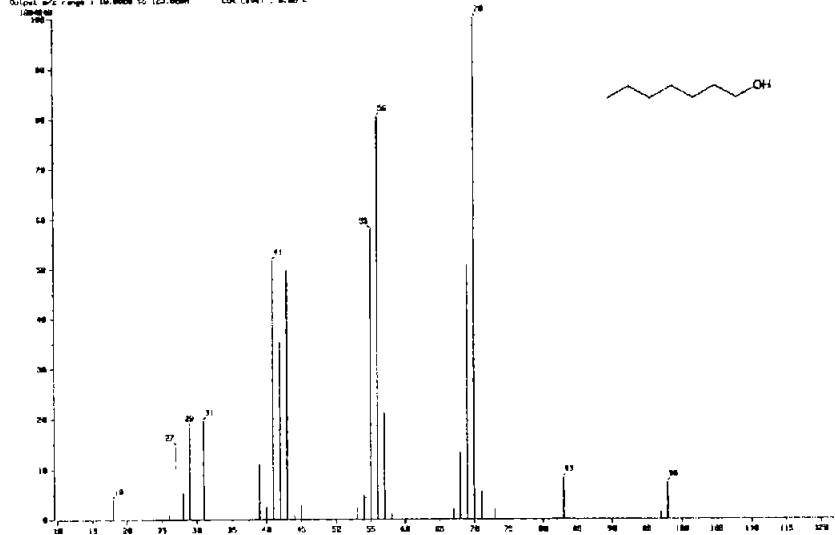


Esquema de fragmentación: heptanol (Espectro 10)



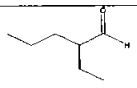
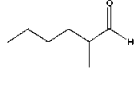
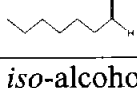
Espectro 10

(Mass Spectrum)
 Date : 09-Capitulo-Formada-715 Date : 09-Jan-04 11:43
 Sample : 001104-02 GC-MS
 Meta : Javer-Pérez Ion Mode : EI+
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Scanrate Type : Normal (on 170-Liner) Ion Mode : EI+
 RT : 6.53 min Start : 5.91-6.57 min Temp : 150 deg C
 SP : 1.00-1.000000 Cut : 1.00-7.00
 Output range : 10.0000 to 127.0000 Cut Level : 0.0000
 1000000



Para los productos secundarios el 2-metilhexanol y heptanol el ión molecular no es detectado por que al elevar la temperatura estos se deshidratan antes de que comience la fragmentación por el impacto electrónico.⁸¹

Tabla 5. Resultado general del análisis de las reacciones efectuadas para evaluar la actividad catalítica.

% conversión						
	Samario	Cerio	Al- Ce	Al-Ce- Co	Cobalto	Rodio
	9.0	4.84	5.5	14.53	11.9	19.51
	21.29	24.92	21.9	45.71	45.37	8.61
	64.05	59.04	46.15	34.99	34.89	16.22
<i>iso</i> -alcohol						32.65
<i>n</i> - alcohol					6.84	23.01
Otros			22.45			
Transformación	94.34	88.80	73.55	95.23	99.00	100.00
Total						

Gráfica 1. Conversión de la reacción de 1-hexeno con los diferentes catalizadores a un tiempo de 4 h. y 150 °C

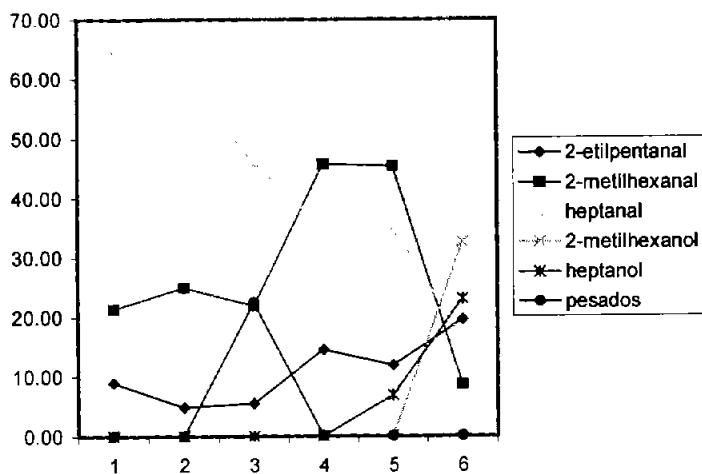
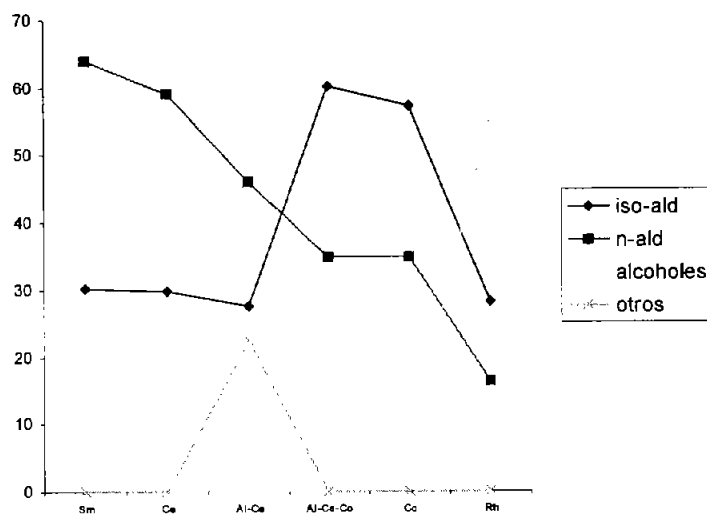


Tabla 6. Resultado general del análisis de las reacciones efectuadas para evaluar la actividad catalítica: aldehídos ramificados/lineales.

Prod/metal	1 Samario	2 Cerio	3 Al- Ce	4 Al-Ce- Co	5 Cobalto	6 Rodio
<i>Iso</i> -aldehídos	30.29	29.76	27.4	60.24	57.27	28.12
<i>n</i> -aldehídos	64.05	59.04	46.15	34.99	34.895	16.22
Alcoholes					6.84	55.66
Pesados			22.45			
Aldehído total	94.34	88.80	73.55	95.23	92.16	44.34
Alcohol total	----	----	----	----	6.84	55.66
Transformación total	94.34	88.80	73.55	95.23	99.00	100.00
Selectividad aldehído	67.9	66.5	62.7	36.74	37.86	36.58
Relación <i>n</i> /iso	2.11	1.98	1.68	0.58	0.66	0.58

Gráfica 2. Conversión de la reacción de 1-hexeno con los diferentes catalizadores a un tiempo de 4 h. y 150 °C : aldehídos ramificados / lineales.



Los perfiles sobre la actividad y selectividad de los catalizadores muestran (Tabla 5, gráfica 1) que todos los sistemas son activos observándose una buena conversión (73.55%-100%), en tanto que el sistema de Al-Ce, puede considerarse el menos activo ya que presenta la conversión más baja, hacia los productos de hidroformilación, observándose una transformación importante

probablemente a productos de condensación considerados como otros, que más bien como Al-Ce es parte del pilar da lugar a reacciones debidas a las características ácidas de la arcilla.

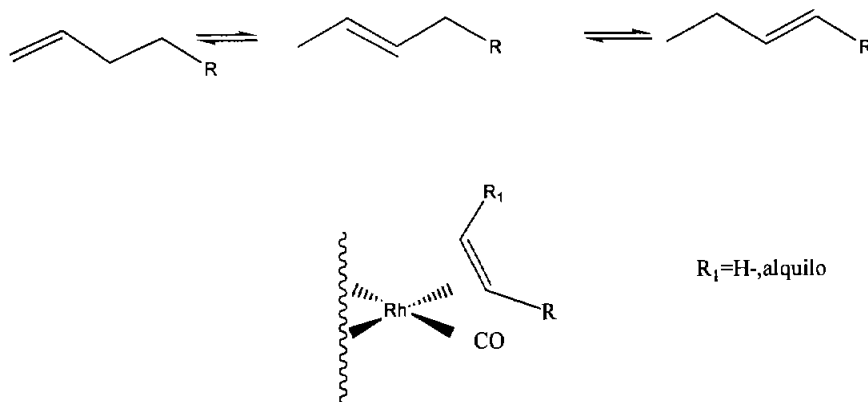
Particularmente para las entidades catalíticas que conforman los metales de transición interna la hidroformilación ocurre con buena regioselectividad hacia isómeros normales 59.04-64.05% (tabla 6, grafico 2), se sugiere que en el mecanismo la coordinación del alquilo secundario más impedido fue menos favorecido que para el isomero lineal por el arreglo geométrico de la especie activa en las cavidades de la arcilla. esto podría ser debido a que los sistemas Sm y Ce muestran coordinación de CO mediante puente como muestran los espectros de IR 4-5

El hecho de que la hidrogenación este suprimida podría ser debido a que la arcilla bloquee los sitios para la disociación de H₂ según estudios realizados⁷⁰ por FT-IR y EXP.

Con lo que respecta a los catalizadores de Rh y Co, las bandas asignadas para este material según los espectros 2 y 3 sugiere que el arreglo geométrico es diferente presenta tanto coordinación terminal y mediante puente; por lo que la actividad y selectividad que presentan estos catalizadores hacia el isomero ramificado podría

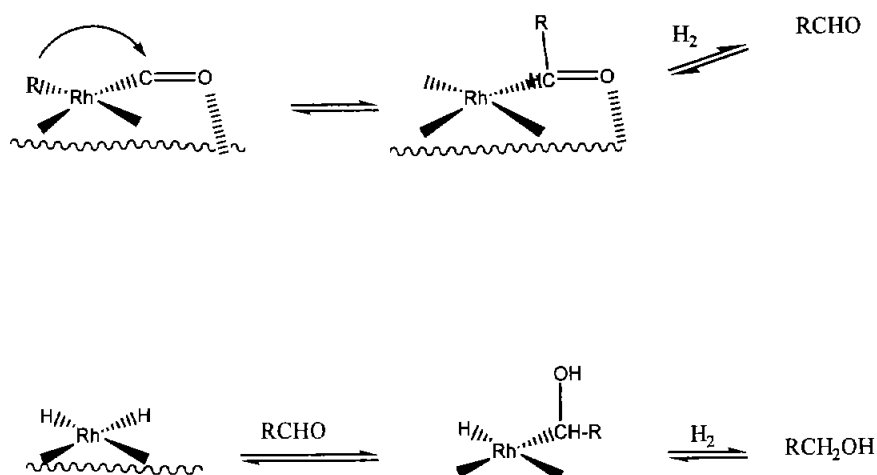
deberse al entorno ambiente-espacio de los sitios de los iones grandes sobre la arcilla permitiendo la isomerización del grupo *n*-alquilo antes que la inserción del CO.

O bien la otra posibilidad para una mayor proporción de productos ramificados aldehídos es que la reacción de isomerización se lleve a cabo rápidamente promovida por los sitios activos ácidos de la arcilla lo cual no se observa para los catalizadores de Ce y Sm, como se muestra a continuación



El catalizador a base Rh que presenta selectividad y actividad hacia los alcoholes podría ser atribuida a que el paso de la inserción de CO no sea el que determine la velocidad probablemente a la

interacción con la arcilla y que la adición oxidativa del H_2 fuera un paso lento de la reacción



Con el propósito de optimizar algunos de las reacciones estudiadas se analizó la actividad catalítica de las arcillas a base de las sales de Rh y Co, variando por un lado la cantidad de catalizador y por el otro lado el tiempo de reacción a las mismas condiciones del experimento típico.

Al llevar a cabo el estudio para evaluar el comportamiento de la reacción variando la cantidad de catalizador así como el tiempo de reacción se observa que a 15 min. y 10 mg (Grafico 3 y 4) para el catalizador de Co. y asimismo para el catalizador de Rh presentan

una transformación total a 60 min. y 10 mg (Gráficos 5 y 6). Al analizar la influencia de la cantidad de catalizador puede observarse que a medida que la cantidad aumenta una vez alcanzado un máximo de transformación se mantiene una linealidad, lo cual podría deberse a una inhibición debida a la saturación de los sitios activos de la arcilla y una consecuente desactivación de la entidad catalítica

El hecho de que los tiempos de reacción sean menores en comparados con las reacciones en fase homogénea es que la reducción de los metales sea facilitada por el contacto que existe con la superficie de la arcilla y se generen más rápidamente las entidades catalíticas como lo indica Niwa⁸² para complejos de Rh reducidos por la presencia de CO facilitada por la superficie de la sílice.

Tabla. 7 Conversión de la reacción de 1-hexeno (0.027 mol) con 30 mg de catalizador a base de Co, a diferentes tiempos de reacción.

Prod/metal	Tiempo (min)					
	0	15	30	60	120	180
sustrato	100	15.9	15.08	12.48	7.6	2.4
iso-aldehídos	0	49.13	49.91	50.45	53.87	57.87
n-aldehídos	0	34.90	34.99	34.42	34.05	34.05
alcoholes	0	0	0	2.6	5.5	5.5

Gráfico 3. Influencia de tiempo sobre la conversión de la reacción de 1-hexeno con 0.03 mg de catalizador a base Co a 150 °C

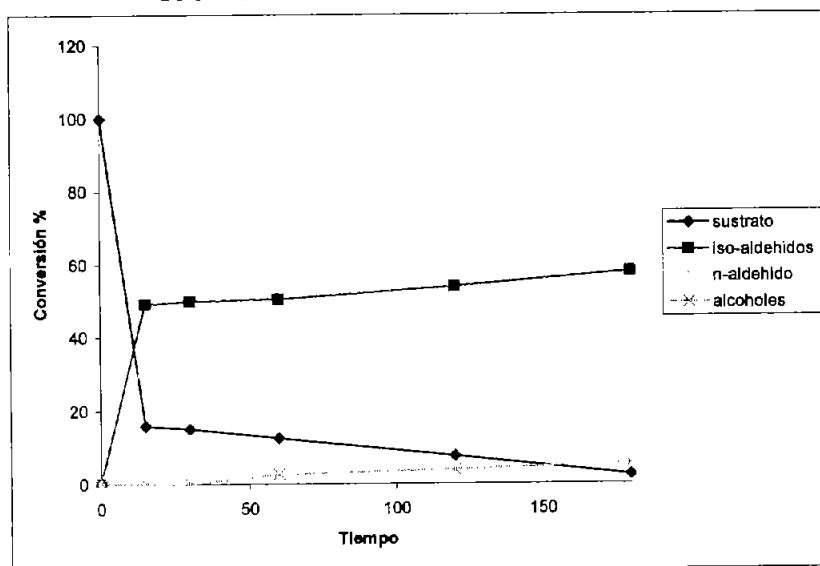


Tabla 8. Conversión de la reacción de 1-hexeno (0.027 mol), variando la cantidad de catalizador a base de Co, con un tiempo de 4 h. y 150 °C.

Prod/metal	Catalizador (mg)			
	0	5	10	20
sustrato	100	8.95	8.77	6.73
<i>iso</i> -aldehídos	0	55.96	53.61	58.23
<i>n</i> -aldehído	0	32.12	32.51	31.94
alcohol	0	2.22	4.95	2.39

Gráfico 4. Influencia de la cantidad de catalizador a base de Co sobre la conversión de la reacción de 1-hexeno a un tiempo de 4h. a 150 °C.

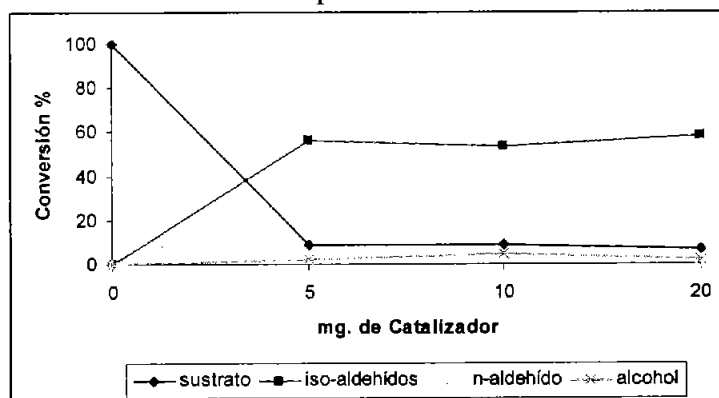


Tabla 9. Conversión de la reacción de 1-hexeno (0.027 mol) con 30 mg de catalizador a base de Rh, a diferentes tiempos de reacción.

Prod/metal	Tiempo (min)				
	0	60	120	180	240
sustrato	100	7.10	3.70	3.30	2.70
<i>iso</i> -aldehydos	0	56.80	55.70	36.20	21.81
<i>n</i> -aldehydo	0	34.50	36.60	18.80	16.55
alcoholes	0	1.6	6.00	41.60	58.88

Gráfico 5. Influencia de tiempo sobre la conversión de la reacción de 1-hexeno con 0.03 mg de catalizador a base de Rh a 150⁰ C

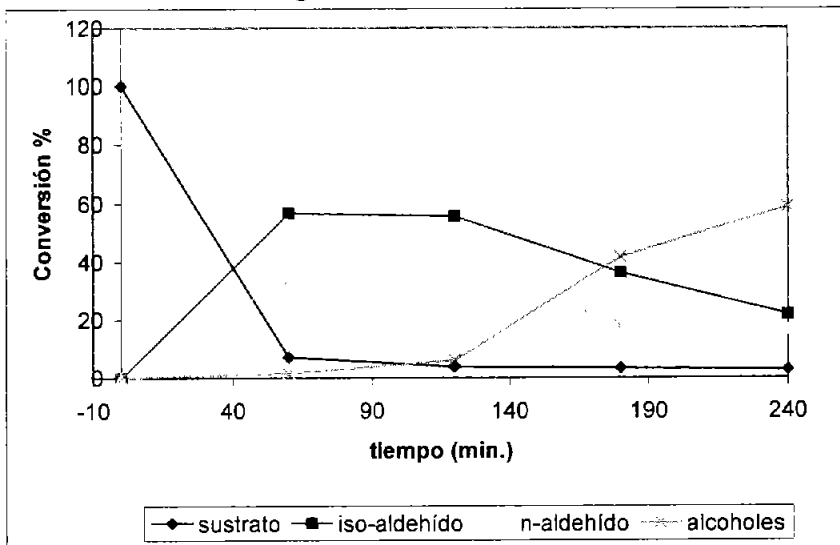
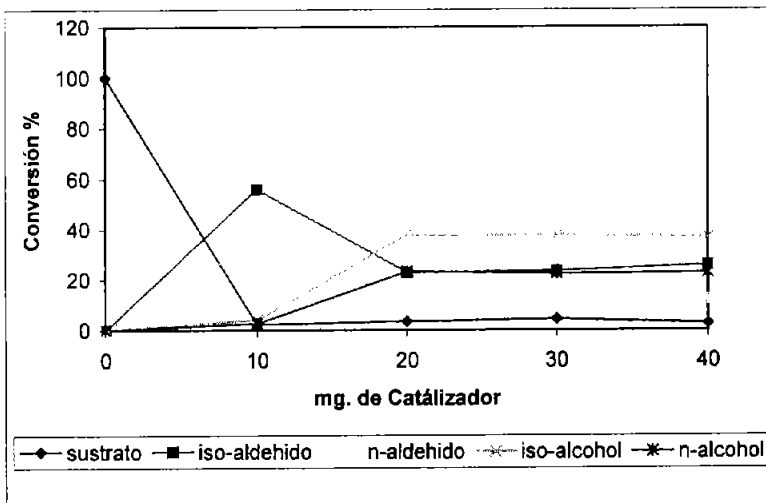


Tabla 10. Conversión de la reacción de 1-hexeno (0.027 mol), variando la cantidad de catalizador a base de Rh, con un tiempo de 4 h. y 150 °C.

Prod/metal	Catalizador mg				
	0	10	20	30	40
sustrato	100	2.20	3.40	4.30	2.73
<i>iso</i> -aldehydos	0	55.96	22.95	23.36	25.80
<i>n</i> -aldehydo	0	34.82	12.69	12.14	12.15
<i>Iso</i> -alcohol	0	4.22	37.65	37.76	36.68
<i>n</i> -alcohol	0	2.7	22.34	22.34	22.62

Gráfico 6. Influencia de la cantidad de catalizador a base de Rh sobre la conversión de la reacción de 1-hexeno a un tiempo de 4hr a 150 °C



CONCLUSIONES

- 1 Los materiales denominados arcillas con pilar fueron obtenidas de una arcilla natural a la que se le ve incrementada su porosidad, distancia basal y por lo tanto su área superficial, comparadas con el material inicial.
- 2 Este material muestra estabilidad con las sales de iones de Co, Rh, Ce y Sm. La actividad catalítica que presentan bajo condiciones de reacción, es tentativamente atribuida a los carbonilos metálicos formados en el estado inicial de la reacción dentro de las cavidades que constituyen los pilares.
- 3 Las limitaciones físicas impuestas por la estructura de las arcillas han mejorado la distribución entre los productos lineales y ramificados comparados con su contraparte homogénea para el caso de los catalizadores de Rh y Co, en donde la quimioselectividad hacia el *iso*-aldehído es favorecida.
- 4 En el caso de la utilización de los catalizadores de Sm y Ce se encuentra que la quimioselectividad se da hacia los *n*-aldehídos.

- 5 La intercalación de sales de metales de transición y transición interna generando soportes para las entidades activas hacia las reacciones de hidroformilación, provoca que se puedan obtener productos más puros y fáciles de separar, lo cual presenta alternativas importantes a las reacciones en fase homogénea.

- 6 Los resultados obtenidos desde el punto de vista de la regioquímica de la reacción que presenta el sustrato parece estar regida por efectos estereoelectrónicos que se generan en los sitios activos.

- 7 Actualmente es importante encontrar entidades catalíticas que tengan mayor actividad y selectividad, por lo cual se desarrolla tecnología para generar reactores en los diferentes soportes utilizados que generen un híbrido entre la catálisis homogénea y catálisis heterogénea. En este estudio se ha comparado la actividad de elementos de transición y elementos de transición interna, los primeros han mostrado un comportamiento diferente; los últimos una actividad aún no revisada, esto implica una trascendencia para la incorporación de los elementos de transición interna a la química y amplía el panorama de sus aplicaciones.

RECOMENDACIONES

- Se sugiere el estudio para elucidar el número de ciclos para el catalizador para determinar si existe un efecto de absorción y por lo tanto desactivación de la entidad catalítica
- Se recomienda el estudio del efecto en la variación de las cantidades del catalizador adecuado para obtener máximos rendimientos de reacción para los *iso* e *n*-aldehídos o bien para los productos deseados.
- En cuanto a los mecanismos que pudieran presentarse para los elementos de transición y transición interna, estudiar a futuro cuales son las especies catalíticas para cada uno de los sistemas empleados.
- Será conveniente ampliar la investigación de los sistemas catalíticos de Rh y Co, con el objeto de establecer con exactitud el origen de la relación *iso/n* encontrados.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. S.T. Sie, in **Advanced Zeolite Science and Applications**, J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp, eds., **Studies in Surface Science and Catalysis**, **85**, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 585, (1994).
2. E.K. Kuchi, T. Matsuda in **Chemistry of Microporous Crystals**, T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi, eds. **Studies in Surface Science and Catalysis**, **60**, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 377 (1-991).
3. F. S. Vijayakumur, C. Vijaya, K. Renegara, B. Sivansanker; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3107 (1994).
4. C. Doblin, J. Matthews, T. W. Turney, *Catal. Letters*, **23**,151, (1994).
5. . González, C. Pesquera, I. Benito, S. Mendiorez, G. Poncelet, *J. Chem. Soc. Chem. Común.*,**491** (1992).
6. J. Guan, Z. Yu, Y Fu, C. Lee, X. Wang, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **39 (39)**, 384 (1994).
7. Moyaka and W. Jones; *J. Chem. Soc. Chem Comm.*, **929** (1994).
8. J. Kokal, U. S. Pat 5, 034,564 (1991).

9. E. Min in **Zeolites and Microporous Crystals**, T. Hattori and T. Yashima eds., **Studies in Surface Science and Catalysis**, 83, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 443 (1994).
10. M. Horio, K. Suzuki, H. Masuda and T. Mori; *Appl. Catal.*, **72**, 109 (1991).
11. Szostak, R.; Ingram, C. *Catalysis (catalysis by Microporous Materials)* **94** 13-38 (1995).
12. H.K. Bayer, H.G. Karge, I. Kiricsi and J.B. Nagy, *Catálisis by Microscopy Materials Studies in surface Science and Catálisis*, **94** 13-18 (1995).
13. J. M. Domínguez., *Las arcillas el barro noble*, Fondo de cultura económica, México, (1992).
14. Reis, Aluisio; Ardinsson. J.D. *Clays and Clay Minerals*, **51(1)** 33-40 (2003).
15. Narayanan, S; Deshpande, K; *Applied catálisis, A: General* **193 (1,2)**, 17-27 (2000).
16. J. M. Domínguez; O. Guzmán; A. Montoya; P. Del Ángel; I. Schifter; M.R.S. *Proc. Fall Meet*, U.S.A.; Boston MA. (1990).
17. A. Montoya; J. M. Domínguez; A. Gómez, I. Schifter; M.R.S. *Proc. Fall Meet*, U.S.A.; Boston MA. (1990).
18. R. M. Barrer, **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves**, Academic Press, London (1978).

19. J.V. Smith, *Chem. Rev.* **88**, 149-182 (1988).
20. T.L. Weeding, B.H.W. S. Jong; W.S.Veeman; B.G. Aitken, *Nature*, **318**, 352-353 (1985).
21. L. De Pablo, *Clays and clay Min*, (1990).
22. Martínez-Ortiz, M.J., Fetter, G., Domínguez, J.M.; Melo-Banda, J., Ramos-Gómez, R., *Microporous and Mesoporous Materials* **58 (2)** 73-80 (2003).
23. Reis Aluisio., Sousa Jr Ardmson., J. Domingos., *Clays and Clay Minerals* **51(1)** 33-40 (2003).
24. long, R. Q.; Yang, R. T. *Applied Catalysis, B: Environmenta* **27(2)** 87-95 (2000).
25. Hernando, M. J.; Blanco, C.; Gonzales, F. *Studies in Surface Science and Catalysis, 142B (Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium)*, 1253-1260 (2002).
26. Rao, G. Ranga; Mishra, Braja Gopal. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **75(2)** 251-258 (2002).
27. Chae, H. J.; Nam, I.; Ham, S. W.; Hong, S. B. *Catalysis Today* **68(1-3)** 31-40 (2001).
28. Hernando, M. J.; Pesquera, C.; Blanco, C.; González, F. *Langmuir* **17(17)**, 5156-5159 (2001).

29. Sadykov, V. A.; Bunina, R. V.; Alikina, G. M.; Doronin, V. P. *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2000), 581 (Nanophase and Nanocomposite III) 435-440.
30. Fetter, G.; Salas, P.; Velazquez, L. A.; Bosch, P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **39(6)** 1944-1949 (2000).
31. Long, R. Q.; Yang, R. T.; Zammit, K. D.; *Journal of the Air & Waste Management Association* **50(3)** 436-442 (2000)
32. Szostak, R.; Ingram, C. *Catalysis (catalysis by Microporous Materials)* **94** 13-38 (1995).
33. Hernando, M. J., Pesquera, C. Blanco, C. Gonzáles, *Langmuir* **17**, 17 (2001).
34. Weber, H., Dimmling, *Hydrocarbon Process* **4** 127 (1976).
35. R.T. Yang, J.P. Chen, E.S. Kikkinides, L.S. Cheng and J.E. Cichanowicz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1440 (1992).
36. J.R. Buruille and T.J. Pinnavaia in **Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids**, C. A. C. Sequeira, M.J. Hudson, eds., **NATO ASI Series**, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 259 (1993).
37. S. Bardley, R. Kidd, K. Brandt, in **Progress in Catalysis**, K. J. Smith, E. C. Sanford, eds., **Estudies in Surface Science and Catalysis**, **73**, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 491 (1992).

38. E. Kikuchi, H. Seki, T. Matsudo in **Preparation of Catalysts V**, G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon, eds., **Studies in Surface Science and Catalysis**, 63, Elsevier Scientific Publishers, 311 (1991).
39. S. Chevalier, R. Franck, J. F. Lambert, D. Bartomeuf, H. Suquet, *Appl. Catal.: A. General*, **153** (1994).
40. J. Monnier, J.P. Charland, J.R. Brown, M.F. Wilson in **New Frontiers in Catalysis**, L. Guzzi, F. Solmosi, P. Tetenyi, eds., **Studies in Surface Science and Catalysis**, 75, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 1943 (1993).
41. R. Molina, S. Moreno, A. Vieira-coelho, J.A. Martens, P.A. Jacobs, G. Poncelet, *J. Catal.*, **148**, 304 (1994).
42. S. Mendiorez, F. Gonzalez, E. Pesquera, I. Beuito, G. Poncelet, in **New Frontiers in Catálisis**, L. Guzzi, F. Solimosy, P. Tetenyi, eds. **Studies in Surface Science and Catálisis**, 75, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 1637 (1993).
43. D. Jiang, T. Sun, E. Min, M. He, in **Proceeding of the 9th International Zeolite Conference**, R. Von Balimooos, J. B. Higgins and M.M. Tracy, eds., Butterworth- Y. Hao, D. Tao, J. Zheng, *Appl. Catal.*, 115, 219 (1994).
44. Y. Hao, D. Tao, J. Zheng, *Appl. Catal.*, 115, 219 (1994).

45. A.K. Ladavos, P.J. Pomonis in Preparation of Catalyst V, G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon, eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 63, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 267 (1994).
46. H.L. Castillo, P. Grange, *Apple.Catal A. General*, **109**, 147 (1994).
47. G. Guiu, Paul Grange, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1749** (1994).
48. K. Lourvajj, G. L. Rosser. *Applied Catalysis A, General*, **109**, 147 (1994).
49. F. Bouchet, H. Fijisama, M. Kato, T. Yamaguchi, in **Zeolites and Related Microporous Materials**, State of the Art, J. Weikamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich, eds., **Studies in Surface Science and Catalysis**, 84, Elsevier Amsterdam, 267 (1994).
50. H. Amer, H. Hofmann, *Applied Catalysis A: General* **97**, 23 (1993).
51. M. Kojima, R. Hartford, C.T. O'Connor, *J. Catal.* **128**, 487 (1991).
52. E. Kikuchi, T. Matsuda, in **New Aspects of the Spillover Effects in Catalysis**, T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 77, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, (1993).

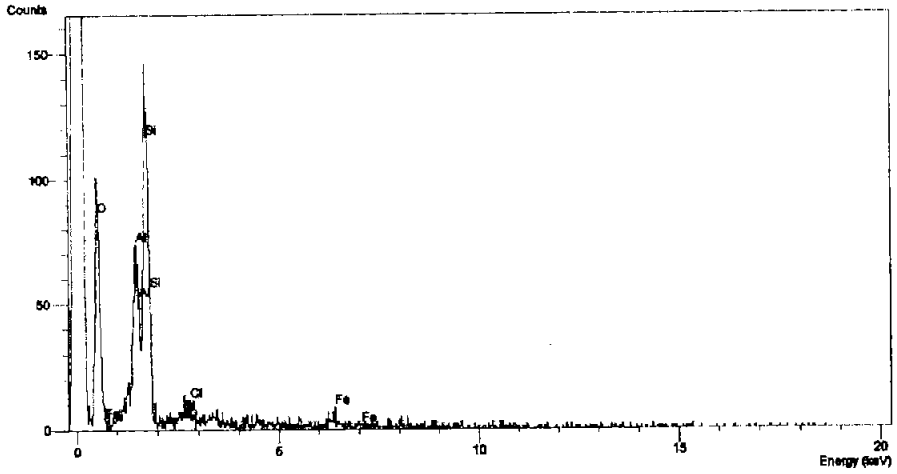
53. T. Mori, K. Suzuki, *Chem. Lett.*, **2165** (1989).
54. R. Molina, A. Schutz, G. Poncelet, *J. Catal.* **145**, 79 (1994).
55. M.F. Wilson, J.P. Charland, E. Yamaguchi, T. Suzuki, *Prep. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **39 3**, 606 (1994).
56. F. Bergaya, N. Hassoun, L. Gatineau, J. Barrault in **Preparation of Catalyst V.**, G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon, eds., **Studies in Surface Science and Catalysis**, 63, Elsevier Scientific Publishers, 329 (1991).
57. D. Mari, J. Barrault, C. Zivkov, H. Van Damme, N. Hassoun, *Fr. Pat.* 2,167,739 (1993).
58. S. D. Landau, J.A. Hinnenkamp, *U. S. Pat.* 4,963,518 (1990).
59. B.M. Choudhary, S. Shobha Rani, N. Narendar, **Catal. Lett.**, 19, 299 (1993).
60. B.M. Choudhary, S. Shobha Rani, *J. Mol. Catal.*, 75, 17 (1995).
61. B.M. Choudhary, S. Shobha Ran, Y. V. Subba Rao, **New Frontiers in Catalysis**, Parts A-C, L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tetenyi, eds., *Studies Surface –Science and Catalysis*, **75**, (1993).
62. M. Lenardo, R. Ganzerla, L. Stroparo, S. Enzo, R. Zaroni, *J. Mol. Cata.*, 201 (1994).
63. M.C. Korby, D.W. Vaughan, *U. S. Pat.* 5,364,980 (1994).

64. R.L. Pruett, *J. Chem. Educ.*, **63**, 196-198 (1986).
65. I. Kirschenbaum and E. J. Inchalik, in: Kirk-Othmer, ed., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol 16. Wiley, New York, 1981 p 673 R. F. Heck; D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4023-4027 (1961).
66. R.L. Pruett, *Adv. Organometal. Chem.* **17** (1979). 1.Cornils, B. In "Syntheses with Carbon Monoxide" ; Falbe, J., Ed., Springer- Verlag Berlin 1980; 1-225.
67. R. F. Heck; D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4023-4027 (1961).
68. D. Evans; J. A. Osborn; G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Sección A parte III*, 3133 (1968).
69. A. R. Sheldon; *Chemicals from Synthesis Gas*, Dreidel Publishing Company 1983.
70. M. Lenarda, L. Storano, R. Ganzerla, *Journal of Molecular Catálisis A Chemical* 111 203-237 1996.
71. M. Lenarda, L. Storano, R. Ganzerla, R. Luca *Journal of Molecular Catálisis A Chemical* 2002 **181(1)** 129-134.
72. A. C. Yang and C. W. Garland, *J. Phys. Chem.*, 61 1957 1504.
73. A. K. Smith, F. Hugues, A. Theolier, J. M. Basset, *Inorg. Chem.* **18** 3104 (1979).

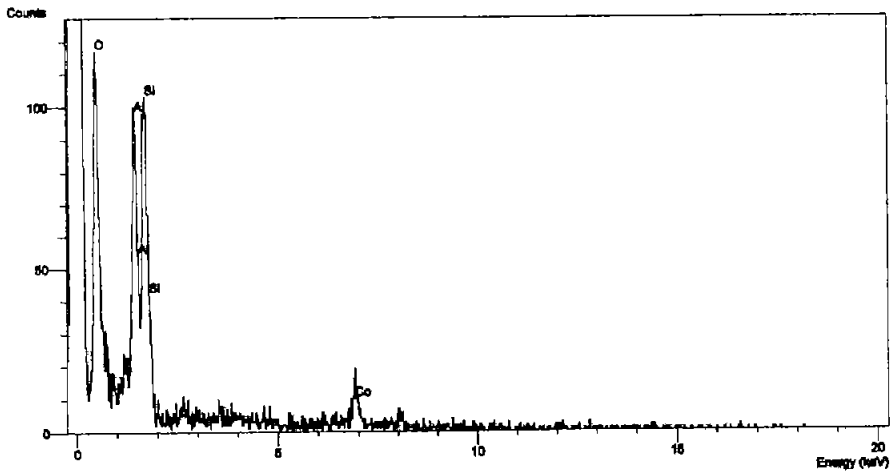
74. J. T. Yates Jr. S. D. Worley, C. W. Curtis J. Guin, *J. Chem Phys.*, 70 1225 (1979).
75. C.A. Rice S.D. Worey C, W. Curtis J. Guin *J. Chem Phys.*, 74 6487 (1981).
76. N. E. Kolobova, G. Z. Suleimanov, E.I. Kazimirchuk, pat CODEN: IASKA6 ISSN: 0002-3353.
77. Li, Zhong; Z. Junzhong; Y. Lihua, CODEN: HHTPAU ISSN: 0441-3776 1994 (3) 8-26.
78. Pretsch, Clerc, Seibl simon, **Tablas para la Determinación de Estructuras por Métodos Espectroscópicos** 3rd Ed. pp I 250
79. J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. G. Cooks **Organic Structural Spectroscopy** 1998 pp 152-250.
80. Kazuo Nakamoto **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds** 3rd Ed. pp 436-441.
81. Mc Lafferty F., and Turecek F: **Interpretación of Mass Spectra, University Book.**
82. California 4a Ed. 1992. 88. M.; Niwa J.H. Lusford *Journal Catálisis* 75 302 (1982).

APÉNDICE

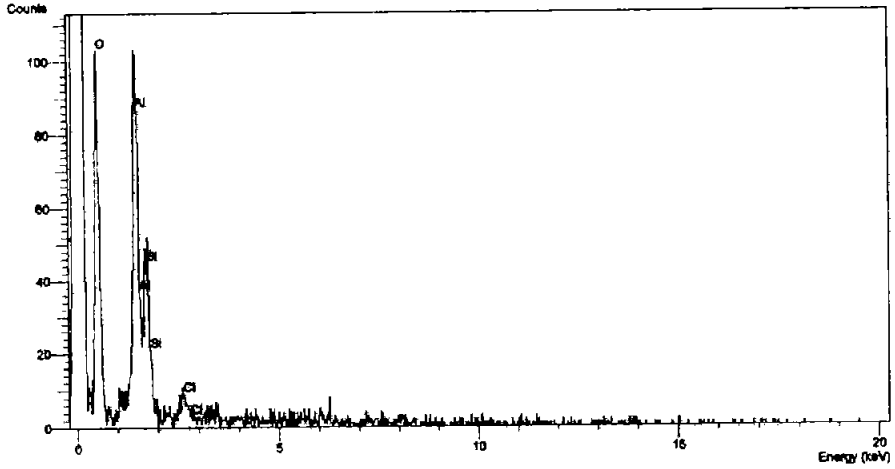
Microscopia arcilla Al-Ce



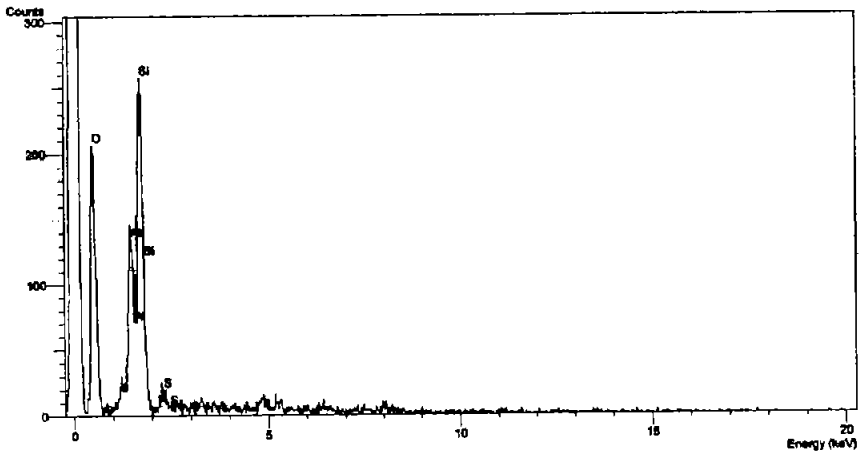
Microscopia arcilla Co



Microscopia arcilla Sm



Microscopia arcilla Ce



Microscopia arcilla Rh

