Hidroformilación de olefinas cortas provenientes de una corriente de refinería empleando el complejo hidrosoluble $[(\mu\text{-Pz})(CO)(TFFTS)Rh]_2$ (I) en medio bifásico

Victor J. Guanipa Q., Ramón E. Lujano, Luis G. Melean, Arnoldo Bruss, Pablo J. Baricelli [(1)]
Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Resumen

En este trabajo se evaluó catalíticamente las reacciones de hidroformilación de las olefinas cortas presentes en una nafta liviana proveniente de la refinería El Palito, mediante el uso del complejo organometálico binuclear hidrosoluble de rodio, $[\mu\text{-Pz})(CO)(TPPTS)Rh]_2$ (I), en régimen por carga y continuo referido a la dosificación de gas de síntesis. Esta nafta contenía un 50 % molar de alquenos y 149 ppm de compuestos azufrados. Se evidenció que dicho precursor catalítico es activo. La máxima conversión global alcanzada fue de 96 % (a 72 h) y 92 % (a 60 h), en régimen por carga y continuo respectivamente. Este complejo se evaluó para varias reutilizaciones de la fase acuosa, resultando que la conversión global disminuye de 96 (1er uso) a 43 % (5to uso).

Palabras clave: Hidroformilación, rodio, fosfinas, hexeno, catálisis bifásica

Hydroformylation reactions of short-chain olefins from a refinery's current with the water-soluble complex $[(\mu\text{-Pz})(CO)(TFFTS)Rh]_2$ (I) in biphasic media

Abstract

A water-soluble organometallic complex of rhodium, $[\mu\text{-Pz})(CO)(TPPTS)Rh]_2$ (I), was used in the catalytic hydroformylation reactions of short-chain olefins from an El Palito refinery's light naphtha, the reactions occur under moderate conditions in aqueous-biphasic media both in continuous and in batch dosification the synthesis gas. This naphtha contains 50 % of olefins and 149 ppm of sulphur compounds. It was demonstrated that this catalytic precursor is active. The maximum total conversion obtained were of 96 % (at 72 h) and 92 % (at 60 h), for by batch and continuous regime. This complex was evaluated for several re-uses of the aqueous phase, it was observed that the global conversion diminishes from 96 % (first use) to 43 % (fifth use).

Keywords: Hydroformylation, rhodium, phosphines, naphtha, aqueous biphasic catalysis

I. INTRODUCCIÓN

La necesidad de incrementar el aprovechamiento de los productos intermedios en una refinería, obteniéndose de ellos el mayor valor agregado posible, incentiva a realizar investigaciones en esta dirección, con la finalidad de ser cada vez más competitivos. En este caso el producto intermedio en estudio es la carga olefínica presente en la corriente de nafta de una unidad de craqueo catalítico fluidizado, la cual al ser sometida a una hidroformilación podría convertirse en derivados con diversas aplicaciones en la industria química o al mejoramiento del octanaje de las gasolinas [1].

Actualmente, la corriente olefínica mencionada anteriormente, es distribuida a una unidad de alquilación (para producir el iso-octano, principal componente antidetonante de las gasolinas), a una unidad de oxigenados (para producir MTBE y TAME, principales componentes mejoradores de las características de las gasolinas) y el excedente es llevado a la unidad de mezcla para producir gasolinas sin plomo, una vez hidrogenadas (para darles mayor estabilidad química) [2], no aprovechándose el potencial de las olefinas presentes en esta corriente, así como la producción de aldehídos de gran aplicación en la industria química y petroquímica.

También a nivel mundial se ha intensificado la búsqueda de mejores condiciones operacionales, alta calidad de los complejos organometálicos hidrosolubles y la simplicidad del proceso de hidroformilación en medio bifásico [1-18,21-22], lo que conlleva a que estos hallazgos permitan ser utilizados para aumentar el valor agregado de las corrientes de refinería. Por tanto, este

trabajo se centra en generar un sistema catalítico favorable en un micro-reactor continuo, de forma tal que fortalezca el gran interés en el estudio de la catálisis bifásica.

La importancia de este estudio radica en los beneficios que se pueden obtener a partir de la hidroformilación de olefinas, el cual aporta un contenido de mayor valor agregado al proceso refinero; que logre satisfacer otro tipo de mercado o mejorar la calidad de sus propios productos. Por tal motivo, esta investigación representa un avance en esta área de la catálisis bifásica, puesto que anteriormente solo se han evaluado con mezclas de olefinas patrones y no con una mezcla real [4]. Por otro lado, según los resultados obtenidos para el complejo binuclear $[(\mu\text{-Pz})(CO)(TPPTS)Rh]_2$ (I) [4], se hace atractivo investigar su comportamiento esta vez frente a una mezcla real de olefinas, como el caso de las presentes en la nafta liviana aportada por la refinería El Palito.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Procedimiento general

Los solventes orgánicos y el 1-hexeno fueron purificados por destilación. La sal de $RhCl_3.3H_2O$ fue obtenido de Pressure Chemicals. La nafta proveniente de la Refinería El Palito fue tratada directamente y conservada adecuadamente. Los otros químicos son productos comerciales y fueron purificados por destilación. Todos los gases empleados tenían una alta pureza (>99 %) y fueron obtenidos de Aga Gases. El espectro de infrarrojo fue tomado en el espectrómetro Perkin-Elmer 1000 o Nicolet Magna 560 FTIR en muestras con KBr. Los análisis de GC fueron desarrollados con un cromatógrafo Hewlett Packard 5971 Plus Series II con detector de ionización de flama Ultra-1, columna capilar DB-1, (10 % dimetil polysiloxano), 25 m, 0.32 mm, columna de 0.52 μm para separar los productos. La cuantificación se permitió usando heptano como estándar interno y todos los picos fueron identificados por sistema acoplado GC/MS o un HP 5890/5971 usando una columna Quadrex PONA 10 % dimetil polysiloxano, 25 m, columna de 0.52 μm.

2.2. Síntesis del complejo binuclear

El complejo binuclear de rodio bis[μ-(N^1, N^2 - pirazolato) - carbonil - tris(m - sulfofenil)fosfina rodio(I)]$_2$, se sintetiza siguiendo la metodología propuesta por Lujano y col. [11]. Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno utilizando la técnica estándar Schlenck.

2.3. Hidroformilación catalítica

Todas las reacciones catalíticas fueron evaluadas a presión constante en un autoclave de acero inoxidable (Parr), de alta presión de 50 mL, con agitación mecánica interna, con un reservorio de alta presión, una unidad de control de temperatura y una válvula para toma de muestra. Para cada catálisis, la corrida de hidroformilación fue llevada a cabo para las mezclas de olefinas presentes en las naftas provenientes de la refinería El Palito, para comprobar la actividad de este precursor catalítico frente a un gran número de alquenos presentes y chequear el grado de selectividad hacia los aldehídos lineales. Las reacciones de hidroformilación fueron estudiadas en régimen por carga, en el reactor tipo Parr y en régimen continuo de alimentación de gas de síntesis, para lo cual se dispone de un tanque de almacenamiento de gas de síntesis y olefinas con sus líneas de interconexión respectivas.

2.4. Reacción bifásica

En un típico experimento, se colocan 0,108 g de precursor catalítico, previamente disuelto en 18 mL de agua destilada, posteriormente se agrega una solución que contiene el sustrato (18 mL de nafta) al reactor. Se purga 3 veces el sistema. Seguidamente, se adiciona CO y luego H_2 a fin de obtener una relación $CO/H_2 = 1/1$, dentro del reactor y quede presurizado hasta la presión de trabajo. Se fija la temperatura y velocidad de agitación deseada en el controlador. Se va retirando pequeñas porciones de mezcla, como muestras a analizar, a diferentes periodos de tiempo durante el avance de la reacción. Una vez transcurrido el tiempo de reacción (72 h para la mezcla de olefinas en las naftas provenientes de la refinería El Palito), se separan las fases, procediendo al análisis de la fase orgánica por cromatografía de gases (GC) y espectroscopia de masa (GC-MS), y el análisis de la fase acuosa por espectrofotometría de UV-Visible. El análisis se le realizan a la fase orgánica a las 4, 8, 12, 24, 48, 60 y 72 horas después de estabilizada la temperatura, así como antes de iniciar la reacción, para la estimación de la conversión. En este procedimiento, la presión en el reactor que debe ser restituido con la adición de gas de síntesis en el caso de régimen por carga, pues para el régimen continuo de dosificación de gas de síntesis, la presión interna en el reactor permanece invariable.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caracterización de las olefinas presentes en la nafta a evaluar

Como se observa en la Tabla 1, el alto contenido de olefinas que posee la corriente de nafta liviana proveniente de la refinería El Palito, pues se conoce que este porcentaje comúnmente está por el orden de los 33 % [12], más esta variación puede deberse a los cambios operativos en la refinería y también por la dieta de refino que poseen, ya que a pesar de que el crudo que procesan estas refinerías es venezolano, el que proviene de la zona sur-occidental del país es muy diferente al de la región nor-occidental, siendo el primero el que trata la refinería El Palito.

Tabla 1. Distribución de los grupos de nafta liviana venezolana.

Grupos	Porcentaje molar
Parafinas	31,74
Naftenos	13,00
Aromáticos	11,37
Olefinas	43,89
Oxigenados	0,00

Fuente: Análisis cromatográfico de la nafta en estudio.

En cuanto a la distribución de los alquenos de la nafta proveniente de la refinería El Palito, según el número de carbonos, puede notarse en la Tabla 2, que existe una preponderancia en las olefinas C_5=, luego le sigue los hexenos, quedando de tercer lugar los butenos. También, se puede identificar el grado de impedimento estérico de dichos sustratos, en cuanto a si son alquenos lineales o monosustituidos, así como el porcentaje de alquenos cíclicos; que será un indicativo en el establecimiento del orden reactividad de estos sustratos a hidroformilar.

Tabla 2. Distribución de alquenos en la nafta venezolana.

Alquenos	Porcentaje molar	Alquenos	Porcenta-je molar
C4	21	No sustituidas	75
C5	49	Mono sustituidas	25
C6	25	Di sustituidas	0
C7	4	Cíclicas	4
C8	1	No cíclicas	96

Fuente: Análisis cromatográfico de la nafta en estudio.

Los principales alquenos de la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito, se presentan en la Tabla 3, se puede chequear a través de esta tabla, la presencia significativa del 1-penteno en la nafta de la refinería El Palito; que manifiesta una mayor posibilidad de reactividad, donde pueden ocurrir las reacciones competitivas que suscitan durante una hidroformilación en bifásica.

Tabla 3. Principales alquenos en la nafta venezolana

Compuestos	Porcentaje molar
2-metil-1-propeno	3,95
1-buteno	4,99
2-buteno-(Z)	2,70
1-penteno	22,50
2-penteno	1,69
ciclopenteno	2,02
3-metil-2-penteno-(Z)	1,89
4-metil-1-penteno	1,88
4-metil-2-penteno	1,17
1-hexeno	1,18
2-hexeno-(Z)	2,42

Fuente: Análisis cromatográfico de la nafta en estudio.

3.2. Hidroformilación de las olefinas presentes en la nafta venezolana

3.2.1 Régimen por carga

En la Figura 1 puede visualizarse la conversión global del corte de olefinas presentes en la nafta de la refinería El Palito, la cual alcanza valores muy altos de conversión después de 48 horas de reacción, que es sumamente largo en comparación con los resultados de conversión para el 1-hexeno, la olefina modelo, los cuales fueron de 94 % al cabo de 12 h [4].

Esto corrobora la complejidad de la competencia que tienen los distintos sustratos para ser hidroformilados, y como sus productos afectan las solubilidades en las soluciones que cambian notablemente la concentración del catalizador en la interfase.

También puede observarse que el comportamiento es en ascenso hasta alcanzar la máxima conversión (96 %) a unas 72 horas de reacción.

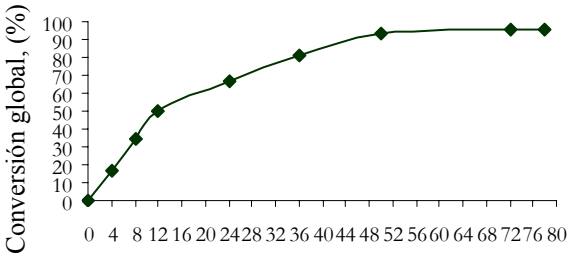

Fig. 1. Reacción de hidroformilación de las olefinas cortas presentes en la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito bajo régimen por carga en las mejores condiciones de operación.

Como sabemos, cierta cantidad de esta nafta es enviada como remanente al pool de gasolinas, una vez hidrotratadas e hidrogenadas, lo cual manifiesta una pérdida de octanaje en la misma, resulta interesante que en apenas 6 horas de reacción se alcance cerca de 25 % de conversión, que al ser tratadas, el poder antidetonante de este nuevo corte será superior a cuando la corriente no ha sido hidroformilada.

Claro está, un tiempo de 72 h de reacción resulta impráctico para el esquema de proceso de una refinería de petróleo, en pretender convertir hasta un 96 % de las olefinas presentes. En cambio a seis horas, se expone un atractivo singular, que impulsa a recomendar un análisis del mejoramiento de esta corriente.

Por otra parte, se usó al 1-hexeno como olefina modelo, para establecer frente a anteriores publicaciones [4, 11, 17], en tal sentido se presenta en la Figura 2, la distribución de los productos de reacción para el 1-hexeno presente en la nafta venezolana analizada, no se identifica la ocurrencia de la isomerización hacia el 2-hexeno; sin embargo la presencia del hexano, pone en evidencia la fuerte hidrogenación que sufre principalmente el 2-hexeno-(Z) y el 3-hexeno, pues no se logran identificar productos de hidroformilación para el 3-hexeno, y en función de la cantidad inicial de 2-hexeno, existe muy poca proporción producida de 2-metil hexanal, en la nafta hidroformilada.

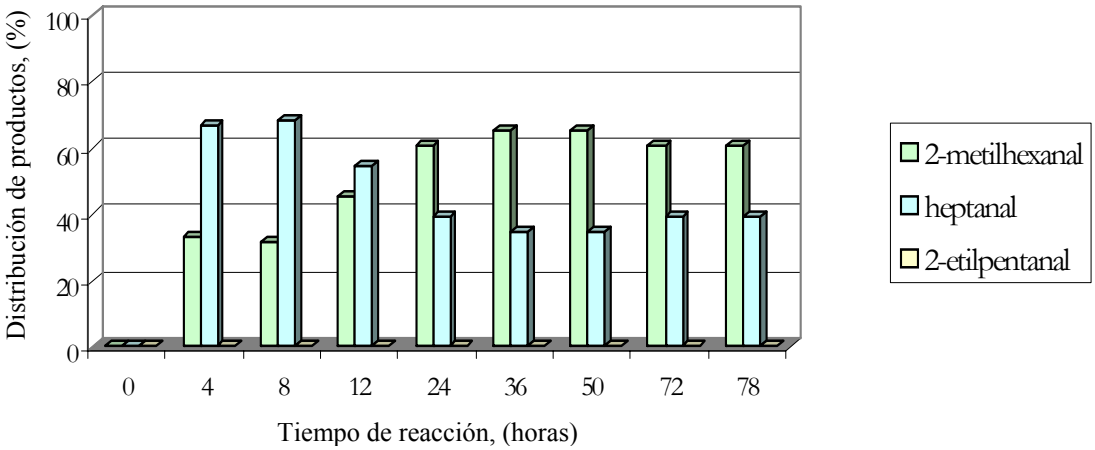

Fig. 2. Distribución de los productos de la reacción de hidroformilación del 1-hexeno presente en la nafta proveniente de la refinería El Palito en régimen carga.

Con respecto a la relación n/r, de 52 / 48 a 8 h hasta 28 / 72 a 78 h, existe una marcada tendencia hacia la formación del aldehído ramificado, esto desde un punto de vista petroquímico no es tan atractivo; sin embargo hay que recordar que cerca del 75 % de las olefinas presentes no son lineales, y trae como consecuencia que los productos estén cargados de sustituyentes alquilos; siendo esta alta ramificación en las parafinas la causa del alto poder anti-detonante que le infieren a las gasolinas, lo cual es muy conveniente en el área del refino de petróleo.

3.2.2 Régimen continuo en cuanto a la dosificación de gas de síntesis

Con la finalidad de comparar esta evolución con la obtenida en régimen por carga, se muestra en la Figura 3, la conversión global del corte de olefinas proveniente de la refinería El Palito, donde se observa que alcanza valores muy altos de conversión después de 48 horas de reacción, y la conversión gmáxima es lograda al cabo de 60 horas, un menor tiempo que el caso por carga (72 h), que expone el beneficio del control de la presión del gas de síntesis y una mayor presión en el micro reactor (825 psi).

También puede observarse que el comportamiento es en ascenso hasta alcanzar la máxima conversión (92 %) a unas 60 horas de reacción.

Por otro lado, se observa en la Figura 3, que existe una tendencia similar en alcanzar a cabo de unas seis horas una conversión superior al 35 %, mayor al obtenido en régimen por carga, en base al posible uso como mejorador de características antidetonantes de las gasolinas.

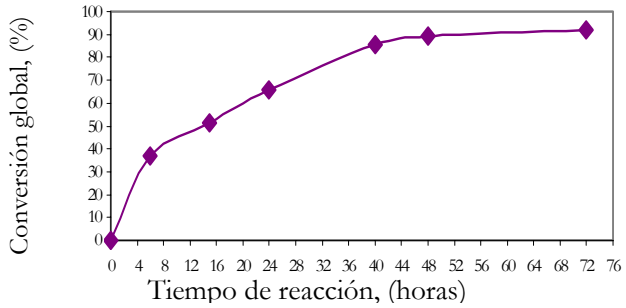

Fig. 3. Reacción de hidroformilación de las olefinas cortas presentes en la nafta liviana proveniente de la Refinería El Palito en régimen continuo bajo las mejores condiciones de operación.

De forma análoga a la Figura 2, se ilustra la Figura 4, donde se observa que no se presenta la isomerización del 1-hexeno hacia el 2-hexeno. Sin embargo, inicialmente en la nafta existe este sustrato, así como el 3-hexeno, donde la presencia del hexano, pone en evidencia la fuerte hidrogenación que sufren principalmente estos compuestos.

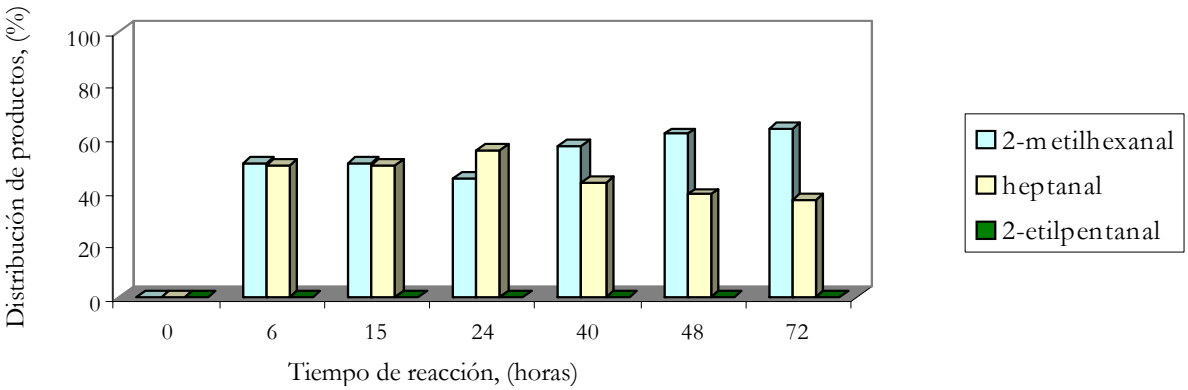

Fig. 4. Distribución de los productos de la reacción de hidroformilación del 1-hexeno presente en la nafta proveniente de la refinería El Palito en régimen continuo.

La distribución de los productos de reacción para el 1-hexeno, véase Tabla 4, muestra a 24 h la máxima proporción de heptanal (55 %) frente al otro producto (el 2-metil hexanal; 45 %); posteriormente el primer mencionado disminuye e impera el aldehído ramificado hasta alcanzar un máximo (64 %) al término del avance de la reacción (72 h).

Al comparar este comportamiento con el régimen por carga (ver Figura 3), existe una tendencia similar, pues se puede notar que a inicios de estos ensayos se presenta una mayor ocurrencia del heptanal, y progresivamente comienza a acentuarse la oportunidad a formarse el 2-metil hexanal, más al cabo de 78 h (61 %) para el régimen por carga se presenta una menor proporción a la obtenida por continuo a 72 h.

De igual forma que el caso por carga, no se logran identificar productos de hidroformilación para el 3-hexeno, ni el más ramificado para el 2-hexeno (el 2-etil pentanal), atribuyéndose al mayor impedimento que presentan estos sustratos.

Tabla 4. Resultados de la reacción de hidroformilación del 1-hexeno presente en la nafta venezolana en régimen continuo

Tiempo (h)	Conversión total	Aldehído lineal	Aldehído ramificado
6	37	50	50
15	52	50	50
24	66	55	45
40	85	43	57
48	89	39	61
72	92	36	64

3.2.3 Evaluación de los reciclos factibles del complejo frente a la reacción de hidroformilación

Como una actividad adicional, se requiere conocer la potencialidad del precursor catalítico sintetizado según el número de reusos que puede dársele a la fase acuosa, bajo resultados aceptables desde un punto de vista viable de conversión hacia los aldehídos. Este ensayo se realizo para la nafta proveniente de la refinería El Palito, en régimen por carga y continuo.

3.2.3.1 Evaluación de los reciclos factibles del complejo frente a la reacción de hidroformilación

En la Tabla 5 se reportan los resultados obtenidos hasta cuatro reutilizaciones de dicha fase, partiendo de la fase acuosa de la primera corrida, en régimen por carga. Se desea chequear no solo la estabilidad del complejo por altos periodos de tiempo a las condiciones de reacción, sino también la continuidad de su actividad, sustituyendo al término de cada reacción la mezcla orgánica, consistente en la nafta de craqueo.

Es importante resaltar, que cada reciclo, cerca de 1 mL se gasta de la fase acuosa en el proceso de separación del medio orgánico al termino del tiempo de reacción; para mantener la relación sustrato/catalizador se procedió a disminuir el volumen de nafta a hidroformilar.

En cuanto al primer reciclo se observa que existe poca variabilidad en cuanto a los productos generados, a excepción del 2-metil pentanal, que aumentó su aparición de forma sustancial, esto quizás es debido a que la fase acuosa ya estaba saturada de muchas especies, lo que trajo consigo que en el análisis cromatográfico se pudieran identificar en una mayor cuantía; en forma análoga podría explicar los aumentos de ciertos aldehídos presentes en este primer reciclo, así como la tendencia en el reporte del segundo reciclo. Para esta segunda utilización se tiene muy poca disminución de la conversión (94 %) con respecto al primer uso, situado en aproximadamente 96 % (véase Tabla 5); en cuanto a la relación n/r, esta aumentó ligeramente hacia la formación de los aldehídos ramificados (24/76).

Tabla 5. Utilización del complejo binuclear en régimen por carga

Reusos	Conversión total, (%)	Relación n/r
1	96	28 / 72
2	94	24 / 76
3	86	26 / 74
4	52	37 / 67
5	45	39 / 61

De igual forma se puede notar en la Tabla 5, en el caso del segundo reuso. Sin embargo, en éste disminuye la concentración del octanal y nonanal, especies menos solubles en agua; así como del 3-metil butanal, el octanal, el nonanal y la presencia del hexano. No se logró identificar al 2-etil butanal y el 2-hexanol, el primero probablemente por las limitaciones inherentes al instrumento cromatográfico.

Para el tercer reciclo, se observa una fuerte disminución del 2-metil pentanal, cuya concentración está por el orden del 5 % molar. También para el caso del ciclopentano carboxialdehído, el 2-metil hexanal, el 4-metil hexanal, el 5-metil hexanal y el 3-metil hexanal, donde se verifica un notable decremento. Además no se identifica el 2-etil butanal, el 2,3-dimetil pentanal, el 2-hexanol y el nonanal. Esto conlleva a que para la cuarta utilización solo se alcance un 52 % de conversión de los alquenos presentes en la nafta, aunque la relación n/r aumento ligeramente hacia la formación del aldehído lineal (37/67). Esta situación es mucho más adversa para el caso de la quinta utilización, donde se alcanza solo un 45 % de conversión de las olefinas, para un porcentaje de aparición de aldehídos cercano a 19 %; este comportamiento predice que en un quinto reuso la conversión sería más empobrecida, haciendo poco atractivo en vista del intervalo de tiempo al que se somete la nafta rica en alquenos. Recuérdese que el precursor es sometido a condiciones de larga duración (72 h) en comparación con la experiencia realizada para el 1-hexeno de apenas 12,5 h.

En este sentido, la Tabla 5 muestra una disminución de la actividad del precursor catalítico, donde las principales causas son las pérdidas de fase acuosa en cada reutilización, cuando se manipula o transvasa para permitir la separación de la misma frente a la orgánica a escala laboratorio, y por la descomposición que sufre por

estar sometido a condiciones operacionales moderadas por largo tiempo. Por otra parte, en cuanto a la interrogante de poder regenerar el precursor catalítico, se han hecho diseños para la recuperación del centro metálico [6], que ofrecen una alternativa muy atractiva hacia la disminución de los costos asociados al precursor catalítico.

3.2.3.2 Régimen continuo en cuanto a la dosificación de gas de síntesis

En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos hasta cinco utilizaciones de la fase acuosa en régimen continuo, partiendo de la fase acuosa de la primera corrida. En cuanto al primer reciclo se observa que existe variabilidad en cuanto a los productos generados, alcanzando un porcentaje global de 22 % en la fase orgánica, donde para el primer uso se situó en 32 %. No obstante, se exhibe un aumento para el 2-etil hexanal y el 2,3-dimetilpentanal en el primer reciclo, y el porcentaje del octanal permanece casi invariable; y para el 2-metil pentanal, se presenta una caída para situarse en 7 %. Para este segundo uso no se presentó un aumento como en el caso por carga, aunque para la tercera reutilización se presenta un incremento del contenido de compuestos oxigenados (23 %) con respecto al segundo uso.

En cuanto a la conversión obtenida para la segunda utilización (ver Tabla 6) se tiene una disminución (78 %) con respecto al primer uso, situado en aproximadamente 92 %; en cuanto a la relación n/r, ésta aumentó hacia la formación de los aldehídos lineales (33 / 67), en contraparte a lo encontrado para el régimen por carga, que resultó en 24 / 76, la menor relación obtenida en este ensayo bajo régimen por carga, pues luego comienza a aumentar hasta un valor de 39 / 61 para el quinto uso. Este mismo comportamiento se presenta para el tercer uso en continuo, hasta alcanzarse un valor de 41 / 59 correspondiente al cuarto reciclo.

En el segundo reciclo, se observa para el caso del 3-metil butanal, el 2-metil hexanal, el 4-metil hexanal, el 5-metil hexanal y el 3-metil hexanal, un notable decremento. Sin embargo, se identifica una pequeña cantidad de nonanal (0,02 %) así como el 2,2-dimetil pentanal (0,1 %). Esto conlleva a que para la tercera utilización alcance un 72 % de conversión global, valor muy cercano al reportado para el segundo uso (78 %), y superior al encontrado para el segundo reciclo en régimen por carga (52 %), ver Tabla 6. Esta situación es mucho más fuerte para el caso de la cuarta y quinta utilización, esto se visualiza mejor a través de la Tabla 6, donde se alcanza solo un 62 y 43 % de conversión de las olefinas, para un porcentaje de aparición de aldehídos cercano a 17 y 7 % referidos a todos los compuestos presentes en la nafta hidroformilada; respectivamente. Este comportamiento predice que en un quinto reuso la conversión sería más empobrecida, haciendo poco atractivo en vista del intervalo de tiempo al que se somete la nafta rica en alquenos.

Tabla 6. Utilización del complejo binuclear en régimen continuo.

Reusos	Conversión total, (%)	Relación n/r
1	92	28 / 72
2	78	33 / 67
3	72	34 / 66
4	62	30 / 70
5	43	41 / 59

4. CONCLUSIONES

Se evidenció que el complejo binuclear bis[(μ-pirazolato)-carbonil-tris(m-sulfofenilfosfina) rodio] (I), es activo para las reacciones de hidroformilación de las olefinas cortas presentes en la nafta proveniente de la refinería El Palito en medio bifásico, la cual presenta 149 ppm de compuestos azufrados. La máxima conversión global alcanzada fue de 96 (a 72 h) y 92 % (a 60 h) para las reacciones de hidroformilación de las olefinas presentes en la nafta proveniente de la refinería El Palito, en régimen por carga y continuo; respectivamente.

Al aumentar el número de utilizaciones de la fase acuosa, disminuye la conversión global de 96 % (1er uso) a 45 % (5to uso); en la hidroformilación de olefinas cortas presentes en la nafta proveniente de la refinería El Palito, bajo régimen por carga. Al aumentar el número de utilizaciones de la fase acuosa, disminuye la conversión global de 92 % (1er uso, 72 h) a 43 % (5to uso, 15 días); en la hidroformilación de olefinas cortas presentes en la nafta proveniente de la refinería El Palito, bajo régimen continuo.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio Organometálico – Centro Química – I.V.I.C. por su colaboración de algunas materias primas y análisis con técnicas especiales. Gracias al CDCH-UC, por el financiamiento otorgado para la ejecución de este trabajo. Gracias al FONACYT – Agenda Petróleo – Conipet 93-3777 proyecto

F-97003766, por el financiamiento otorgado para la ejecución de este proyecto. Gracias a PDVSA – Refinería El Palito – Gerencia Técnica, por haber facilitado muestras del corte de nafta liviano proveniente de su unidad de craqueo catalítico fluidizado y hacer posible la realización de este trabajo.

6. BIBLIOGRAFIA

[1] PÁEZ, D., Catálisis Homogénea en Agua, 1997, Estado del Arte, Visión Tecnológica, Vol. 4, N° 2.

[2] MARTINEZ, M. Y J. GARCÍA. Efectos del incremento de la carga en la unidad de alquilación y factibilidad de producción de isobutano en la refinería el palito, trabajo especial de grado, Universidad de Carabobo, Valencia, 2001.

[3] BONATI. F.; WILKINSON. G.J. Chem Soc A. 3156 (1964).

[4] BRUSS, A., Hidroformilación de olefinas livianas mediante un precursor binuclear de rodio en sistema bifásico, trabajo especial de grado, Universidad de Carabobo, Valencia, 2002, pág. 132-154.

[5] CORNILS BOY Y HERRMANN W, 1998, Aqueous Phase Organometallic Catalysis, Wiley VCH, Germany.

[6] CORNILS, B., WIEBUS, E. Y 1996, Water-soluble catalysts improbe hydroformylation of olefins, Hydrocarbon Process.

[7] DESSENT T. A., PALMER R. A., HORNER. S. M. ACS Symposium Series; 5. Robert . Gould, Series. Editor. 131 (1974).

[8] HAGGINS, J. 1994, Aqueous media offer promises and problems in organometallic catalysis. Chem. & Eng. News, Letters, 72:28-36.

[9] KALCK PHILIPPE, ESCAFFRE PASCALE, SEREIN-SPIRAU FRANÇOISE AND THOREZ ALAIN. New Journal of Chemistry, vol 12, Nº 6-7 (1988).

[10] LOEFFLER, C.E.; STAUTZENBERG, L. Y UNRUH, J.D. Butiraldehides and Butyl alcohols, en J. J. McKetta y W. A. Cunningham, Eds., Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol 5, DeKKer, New York, 1977, p.358.

[11] LUJANO, E., P. BARICELLI. Y A. BRUSS "Hidroformilación de olefinas cortas empleando precursores catalíticos a base de rodio en medio bifásico. VI Congreso Venezolano de Química. Universidad de Margarita. 2004. 1264-1267. CI-8.

[12] BARTIK T., BARTIK B., HANSON E., GLASS T., BEBOUT W. American Chemical Society.; 2667-2669 (1991).

[13] ORO, L. A.; SOLA, E. 2000, Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea. Cooperación Iberoamericana CYTED. Capítulos 6, 65 –92.

[14] BARICELLI P. J., LÓPEZ J., LUJANO E., LÓPEZ LINARES FRANCISCO. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 3575, 1-7 2000, (2002).

[15] PIET WN M Y CARMEN CLAVER, 2000, Rhodium Catalyzed Hydroformylation, Kluwer Academic Publishers, Volume 22, London.

[16] PINO, P; PIACENTI, F., Y BIANCHI, M., 2000, Reactions of Carbon Monoxide and hydrogen with cobalt Carbonyls in Homogeneous catalysis II. Advances in Chemistry.

[17] RODRÍGUEZ, P., Actividad catalítica de un complejo binuclear de rodio en reacciones de hidroformilación de olefinas cortas en medio bifásico, Trabajo Especial de Grado, Universidad de Carabobo, Valencia, 2001.

[18] SANTOS, R., P. J. BARICELLI, E. LUJANO Y A. J. PARDEY, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 207, 83-89 1999, (2004).

[19] SMITH, J.M., 1977, Ingeniería de la cinética química, segunda edición, editorial continental.

[20] SRI CONSULTING. Proceso de los Alcoholes Oxo. Pequiven. 2000.

[21] TRZECIAK A. M., ZIÓLKOWSKI J. J., 1999, Coordinación Chemistry Reviews, 190-192.

[22] VARSHAVSKII Y. S., CHERKAOVA T. G., RUSS. J. Inorg. Chem. 12, 899 (Engl. Transl.) (1997).