

# Hidroformulación de 1-octeno utilizando catalizadores de Rh soportados sobre materiales de base carbonosa sostenibles

C. M. Giménez-Eiras\*, J. Torres-Liñán, M. J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España

\* carlosgimenezzeiras@uma.es

Palabras clave: hidroformilación, aldehídos, carbones activos, sostenibilidad

La hidroformilación es una reacción de gran interés industrial por la que, a partir de olefinas y gas de síntesis, se obtienen aldehídos, compuestos muy demandados para la producción de resinas, solventes o productos farmacéuticos. A escala industrial, la reacción tiene lugar en fase homogénea utilizando complejos de cobalto o rodio junto con ligandos de fósforo [1]. Sin embargo, estos catalizadores homogéneos requieren de costosos procesos de separación de los productos [2]. Es por ello, que resulta de gran interés la heterogeneización de dichos catalizadores, más fáciles de separar del medio de reacción y que eviten vertidos de fósforo y metales de elevado coste al medio ambiente.

En este trabajo se propone utilizar distintos carbones activos con distintos heteroátomos en su superficie (P, N, Mg) como soportes catalíticos de Rh en la reacción de hidroformilación de 1-octeno para producir aldehídos (nonanal y 2-metiloctanal). Los carbones activos utilizados como soportes se han preparado mediante activación química de hueso de aceituna (HA) y lignina residual (L) con  $H_3PO_4$  (relación  $H_3PO_4$ :HA/L de 2 o 3; 500 u 800 °C durante 2 h en  $N_2$ ). Al soporte carbonoso se le depositó, por humedad incipiente,  $RhCl_3$  (-Cl) o  $Rh_2(Ac)_4$  (-Ac), en una relación P/Rh = 15, y se trató durante 2 h a 250 °C en atmósfera inerte (indicado con  $N_2$ ) o con 10% de  $H_2$  (indicado con  $H_2$ ). Los experimentos de hidroformilación se realizaron en un reactor semicontinuo a presión con gas de síntesis ( $H_2/CO = 1$ ) y una relación molar 1-octeno/Rh de 4400, durante 4 h a 70 °C y 40 bar.

Todos los soportes carbonosos presentan un elevado volumen de mesoporo (0,6-1,1  $cm^3/g$ ) permitiendo la amplia dispersión de la fase metálica y una reducción de los problemas difusionales en el medio de reacción. El catalizador L3500Rh-Ac( $N_2$ ) muestra una elevada conversión, asociada a un mejor acceso a los sitios activos por su mayor volumen de mesoporos, la presencia de Mg y el elevado contenido de P, que parecen favorecer la selectividad hacia los aldehídos ramificados y la formación de ácido nonanoico. Por otra parte, los catalizadores de Rh soportados sobre los carbones activados de HA con  $H_3PO_4$  presentan en general una conversión superior al 60% y una relación entre el aldehído lineal y el ramificado ( $I/b = 2,1-2,3$ ) similar al que se obtiene con el catalizador en fase homogénea  $RhH(CO)(PPh_3)_3$  ( $I/b = 2,5$ ) [1]. El tratamiento con hidrógeno favorece la conversión de 1-octeno.

Tabla 1. Hidroformilación de 1-octeno con distintos sistemas catalíticos.

Catalizador	X <sub>1-octeno</sub> (%)	S <sub>Nonanal</sub> (%)	S <sub>Ramificado</sub> (%)	S <sub>Olefinas C8</sub> (%)	I/b
HA2800Rh-Cl( $H_2$ )	61.1	29.4	12.6	13.3	2.3
HA3800Rh-Cl( $H_2$ )	72.3	55.3	26.5	18.2	2.1
HA3800Rh-Ac( $H_2$ )	72.1	53.5	25.3	21.1	2.1
HA3800Rh-Ac( $N_2$ )	59.5	59.4	26.3	14.0	2.3
L3500Rh-Ac( $N_2$ )	89.6	39.9	36.4	1.4	1.1

## Agradecimientos

Los autores agradecen al MCINN por la concesión del proyecto CNS2022-135418 para incentivar la consolidación investigadora, financiado por los fondos NextGeneration de la Unión Europea.

## Referencias

- [1] Sartipi, S. et al., "Dynamic release-immobilization of a homogeneous Rhodium hydroformylation catalyst by a polyoxometalate metal-organic framework composite", *ChemCatChem* 7, (2015) 3243-3247.
- [2] Lan, Y. et al., "Containing nitrogen and phosphorus porous organic polymer-supported rhodium catalyst for hydroformylation of olefins", *Catalysis Letters* 154, (2024) 3911-3923.