

55 2j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ANALISIS DE LA OBTENCION DE METANOL,
ETANOL Y ETILENGLICOL POR GAS DE
SINTESIS".

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
LAURA JUAREZ LOPEZ

FECHA DE COPIA
MAYO 30 1990

MEXICO, D. F.

1990



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 está 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.

I N D I C E

	PAG.
Introducción	1
1.- Proceso de gas de síntesis	3
1.1.- Uso del gas de síntesis	3
1.2.- Síntesis de Fischer - Tropach	7
1.2.1.- Reacciones básicas	10
1.2.2.- Distribución del producto con respecto a su peso molecular	12
1.2.3.- Catalizadores	14
1.2.4.- Promotores	15
1.2.5.- Soportes	17
1.2.6.- Venenos	17
1.2.7.- Consideraciones mecanísticas	19
A. Mecanismo del carburo	19
B. Mecanismo del hidroxicarbono	21
C. Mecanismo de inserción del CO	23
2.- Síntesis a partir del monóxido de carbono	27
2.1.- Reducción del monóxido de carbono	29
a.- Coordinación del CO	29
b.- Activación del CO	30
b.1.- Activación del CO por la vía de complejos formilo	30
b.2.- Activación del CO por la vía de intermedios diarios hidroximetil e hidroximetileno	31
b.3.- Activación del CO por la vía de intermedios diarios carburo, carbino y carbeno	31

	PÁG.
c.- Reacciones en crecimiento	32
c.1.- Vía de crecimiento en la formación del enlace M - C - C	32
c.2.- Vía de crecimiento para la formación del enlace M - C - O	34
c.3.- Vía del crecimiento de aldehídos para actuar como intermediarios	35
2.2.- Hidroformilación	36
a. Catalizador de Cobalto	36
b. Catalizador de Rodio	39
2.3.- Carbonilación	40
3.- Análisis de la obtención de Metanol, Etanol y Etilen- glicol por gas de síntesis	42
3.1.- Metanol	43
3.1.1.- Procesos industriales para obtener Metanol	43
a.- Mecanismo de reacción	44
b.- Cinética	47
3.2.- Etanol	54
3.2.1.- Procesos industriales para obtener Etanol	55
a.- Hidratación indirecta de etileno	55
b.- Hidratación directa de etileno	58
3.2.2.- Proceso de gas de síntesis	60
a.- Síntesis directa	60

	Pag.
b.- Reacción de homologación del metanol	63
b.1.- Influencia de las condiciones de reacción	64
b.2.- Influencia de la naturaleza del catalizador	65
b.3.- Mecanismo de reacción	65
b.4.- Uso de otros catalizadores en la reacción de homologación del metanol	66
3.3.- Etilenglicol	67
3.3.1.- Procesos industriales para obtener Etilenglicol	69
a.- Por hidrólisis de óxido de etileno	69
b.- Proceso Halcon	71
c.- Proceso Teijin	73
d.- A partir del metanol y formaldehído	75
3.3.2.- Proceso de gas de síntesis	76
a.- Síntesis directa	81
a.1.- Reacción a partir del catalizador de Co	81
a.2.- Reacción a partir del catalizador de Ru	83
a.3.- Reacción a partir del catalizador de Rh	85
b.- Síntesis indirecta	87
b.1.- Hidroformilación	87
b.2.- Carbonilación	90
b.3.- Por la vía de oxalatos y éster	90

	P40.
4.- Discusión sobre el uso del gas de síntesis	93
Complejos del monóxido de carbono	101
Elementos de la primera serie del bloque d de transición	103
Elementos de las series segunda y tercera de transición	104
Metales del Platino	105
Estudio de los procesos de obtención del Metanol, Etanol y Etilenglicol	108
A. Metanol	108
B. Etanol	111
C. Etilenglicol	114
5.- Conclusiones	121
Bibliografía	124

Introducción

El constante incremento en el precio de los derivados del petróleo y el fin de las reservas mundiales de este recurso no renovable en un futuro, influye en la investigación de nuevas perspectivas que lo sustituyan. Entre ellas, las reservas del carbón mineral constituyen una materia importante para realizar diferentes conversiones a una gran variedad de combustibles y productos químicos.

En particular, un desarrollo interesante del uso del carbón mineral es la producción del gas de síntesis ó syngas constituido por una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. La obtención del gas de síntesis se representa por la siguiente expresión:



El gas de síntesis se utiliza como materia prima en la manufactura de derivados químicos. La reacción entre el CO e H_2 es de naturaleza catalítica y consiste en la hidrogenación homogénea del CO en base a los mecanismos propuestos por el proceso de Fischer-Tropsch. La selectividad y distribución del producto dependen de ciertas variables determinadas por la reacción. Es decir, composición del gas alimentado, condiciones de operación, cinética y mecanismo de reacción, catalizador, solvente, promotor y conversión.

El objetivo de este trabajo es analizar la importancia y ventajas que ofrece el uso del gas de síntesis en la obtención

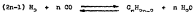
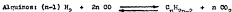
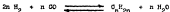
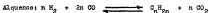
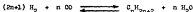
ción de alcoholes con respecto al proceso industrial actual, especificando cada variable para la formación del producto deseado.

De esta manera, se conocerán cuales son las limitaciones que presenta el utilizar el gas de síntesis en el desarrollo de nuevas tecnologías para la elaboración de alcoholes. En general, la perspectiva de que esta síntesis sea en un futuro otra ruta industrial más en la producción de productos químicos.

1.- Proceso de gas de síntesis

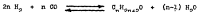
1.1.- Uso del gas de síntesis

El gas de síntesis se utiliza como materia prima en la manufactura de una variedad de productos químicos. En la reacción se produce CO_2 y H_2O como subproductos y se representa por: (1)



En la formación de compuestos oxigenados en el caso donde solo se produce agua, se representa por:

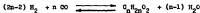
Alcohol y éter:



Aldehídos y cetonas:



Ácidos:



Altos alcoholes:



También se presentan reacciones complicadas, algunas de las más importantes: (2)

Transformación del agua a gas:



Reacción de Boudouard:



Formación de coque:



Formación de carburos:



Por lo tanto, el rango de combustibles y químicos que pueden producirse directa o indirectamente por el gas de síntesis es amplia y se definen tres posibles rutas:

- 1) Proceso directo a partir del gas de síntesis
- 2) Proceso indirecto a partir del gas de síntesis para obtener como derivado el metanol ó el metanol más el gas de síntesis.
- 3) Proceso indirecto por combinación de una tercera molécula con el gas de síntesis ó el metanol derivado del syngas.

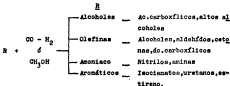
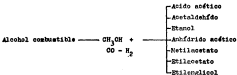
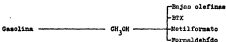
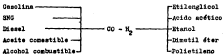
En el siguiente esquema se muestran ejemplos de estas rutas:

(3)

Combustibles

Materia de
alimentación

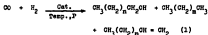
Químicos



1.2.- Síntesis de Fischer - Tropach

Los primeros indicios del proceso de Fischer-Tropach - son patentados en Alemania en 1913 - 1914, describiendo la - formación de hidrocarburos y compuestos oxigenados utilizando catalizadores heterogéneos de cobalto y osmio. En 1923 - - 1925 Franz Fischer y Hans Tropach descubren que la reacción puede ser catalizada con Fe en alcohol. Actualmente, existen diferentes catalizadores que sirven en la obtención de compues- tos químicos a partir de este proceso.

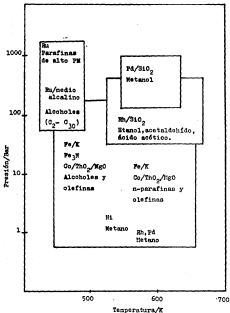
La síntesis de Fischer-Tropach es una reacción de oli- gomerización reductiva del monóxido de carbono sobre catali- zadores heterogéneos.

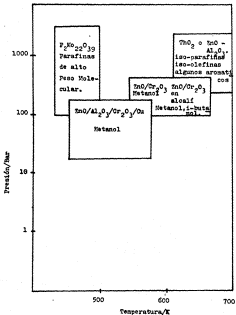


Esta reacción produce hidrocarburos y compuestos oxigena - dos: olefinas, aldehídos, cetonas, ácidos, éteres, ésteres, etc..

La selectividad del producto depende de la relación de gas - alimentado, condiciones de operación, cinética y mecanismo de reacción, catalizador, solvente, promotor, conversión.

En las siguientes figuras se especifican diferentes tipos de catalizadores utilizados en la manufactura de derivados quí- micos. (1).

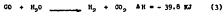
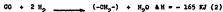




1.2.1.- Reacciones básicas

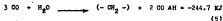
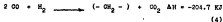
La hidrogenación homogénea del monóxido de carbono se expresa por un número parcial de ecuaciones complejas consecutivas y paralelas, que dependen de las variables propuestas para cada reacción.

KHilbel y colaboradores estiman las entalpías de formación para la síntesis de hidrocarburos con CO/H_2 a 227°C , en base a las siguientes ecuaciones:(4)

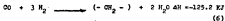


La ecuación (2) representa la reacción de Fischer-Tropsch para la formación de hidrocarburos catalizada con cobalto, la ecuación (3) se basa en la reacción agua-gas catalizada con Fe.

Por lo tanto, la formación de unidades CH_2 puede ocurrir por la vía de conversión de la reacción agua-gas con una relación $\text{CO}/\text{H}_2 = 2:1$ de acuerdo a la ecuación (4) ó con una relación $\text{CO}/\text{H}_2 = 3:1$ ecuación (5), mientras que la reacción de Fischer-Tropsch requiere una relación de CO/H_2 de $1:2$.



La formación de hidrocarburos también ocurre con CO sobre un catalizador de Fe, ecuación (6).



Por otro lado, la reacción de formación del metano requiere una relación de $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:3$ ó $1:1$ si ocurre la reacción agua-gas, ecuación (7).



Efectuada a altas temperaturas con catalizadores de Ni ó Co.

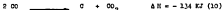
Con catalizador de Fe el agua formada en la reacción primaria se convierte con el monóxido de carbono a hidrógeno de carbono e hidrógeno, ecuación (8).



Si se excede la temperatura de 300°C el CO_2 es hidrogenado a metano de acuerdo a la ecuación (9).



La reacción de Boudouard (10) aparece en pequeñas cantidades y no es favorable cinéticamente.



La probabilidad de formación de un producto en un sistema de reacciones acopladas puede ser calculada por un equilibrio simultáneo. En sistemas complejos como la síntesis de Fischer - Tropch hay una simplificación en la cual se supone que las reacciones seleccionadas son independientes una de otra.

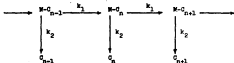
1.2.2.- Distribución del producto con respecto a su peso molecular.

En la distribución del producto por el proceso de Fischer-Tropch se aplican leyes establecidas por Herington en 1946 y por Anderson en 1950.

La manufactura de un hidrocarburo a partir del gas de síntesis con un catalizador de Fischer-Tropch se desarrolla por una unidad C_1 inicial, la cual puede aumentar su tamaño molecular para producir un alto hidrocarburo. Solo que existe la competencia del crecimiento de la unidad con la terminación por desorción de la fase gas o líquida del producto.

En base a estudios experimentales se han realizado formulaciones matemáticas derivando el acceso e interpretación de la distribución del producto. En este tratamiento matemático se explica por un mecanismo de polimerización el crecimiento de la cadena del hidrocarburo, lo cual ocurre por la - -

incorporación del monómero C_1 y a continuación una etapa de propagación con una constante de velocidad k_1 ó una etapa de terminación con una constante de velocidad k_2 , para finalizar la formación del producto.



Bajo condiciones en estado estacionario las constantes k_1 y k_2 son independientes de la longitud de la cadena y esto no permite que se inserten monómeros de C_2 ó más pesados.

La ecuación que predice la distribución del producto - en función del número de carbonos se da por la expresión:

$$w_n = n \xi^{n-1} (1 - \xi)^2$$

Donde w_n es la fracción peso del producto, n número de carbonos y ξ el coeficiente de progresión que es igual a $k_1/(k_1 + k_2)$.

Con la relación k_1/k_2 se predice: si $k_1 \ll k_2$ el peso molecular de los productos es bajo como el CH_4 ó $C_2 - C_4$; si $k_1 \approx k_2$ la reacción produce oligómeros con una amplia dis-

tribución, G_1, \dots, G_{n-1} , y si $k_1 \gg \gg k_2$, la reacción de arg
 mentos de alto peso molecular.

La máxima fracción de un hidrocarburo G_m como producto
 donde $m \geq 2$ se determina por la ecuación:

$$x_{n,m/\text{max}} = \frac{2n}{(n+1)} \frac{(n-1)^{n-1}}{(n+1)}$$

Esto origina una limitación en la selectividad del producto,
 demostrando que es imposible desarrollar catalizadores de
 Fischer-Tropsch específicos para la producción de un solo
 compuesto, excepto para los de una unidad G_1 .

Es importante saber y entender que una vez que el coeficiente de progresión λ es fijo, la distribución del producto es determinada. La constante λ depende de la composición y tamaño de partícula del catalizador y parámetros de la reacción.

1.2.3.- Catalizadores

Por muchos años los catalizadores han sido clasificados en homogéneos y heterogéneos, considerando solamente que la forma de trabajar con ellos es a través de la formación de componentes intermedios y posteriormente por liberación de los reactivos sobre la superficie del catalizador.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser divididos ampliamente en dos categorías: metales de transición considerados en un estado reducido y los catalizadores oxidados que son esencialmente irreducibles. (5)

El primer tipo incluye metales: Fe, Ni, Co, Ru, Rh y otros usados con ó sin soporte, sobre óxidos refractarios con la adición de promotores tales como óxidos metálicos alcalinos. Los catalizadores de Fischer-Tropsch con sus variaciones caen dentro de esta clasificación.

De acuerdo a los estados en que se presentan estos catalizadores, para el proceso de gas de síntesis es posible la fisiorreacción y quimiorreacción. Obteniendo el resultado de que el CO es mayormente adsorbido por el metal, que el H₂. Entonces puede suponerse que la etapa que determina la velocidad es la reacción del H₂, débilmente adsorbido con el CO ó los productos de disociación sobre la superficie del catalizador. El metal usado debe tener alta afinidad para ambos componentes.

1.2.4.- Promotores

Para mejorar la actividad del catalizador al incrementar su área superficial, puede realizarse por la incorporación de un promotor de naturaleza estructural ó electrónica. Como promotor estructural se considera a un óxido no reducible, ejemplos el Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, ThO₂ y V₂O₅; con la función de impedir la incrustación de metales: Fe, Co y Ni, y aumentar la actividad del catalizador modificando la distribución del producto.

A un promotor electrónico se le especifica como un metal con propiedades alcalinas.

Ejemplo de la función de un promotor se estudia en base al catalizador de Fe, utilizado ampliamente durante el desarrollo de la síntesis de Fischer-Tropsch, en la elaboración de una variedad de productos.

La actividad de hidrogenación del catalizador de Fe se influye fuertemente por la adición de promotores electrónicos. Utilizando metales alcalinos la eficiencia depende de la basicidad, en el siguiente orden:



Incrementando entonces la actividad del catalizador y mejorando la selectividad de la reacción, es decir:

1. El peso molecular de los productos se incrementa
2. Disminuye la formación de CH_4
3. Aumenta la formación de olefinas
4. Aumenta la formación de compuestos oxigenados
5. Aumenta la formación de carburos y depósito de carbono

1.2.5.- Soportes

La función de un soporte es similar a la de un promotor, realizando una alta dispersión del metal y superficie del catalizador. Soportes típicos son la alúmina y sílica; inertes el carbono y poliestireno; así como diferentes tipos de polímeros.

1.2.6.- Venenos

La presencia de un veneno disminuye la actividad catalítica del catalizador. Los venenos se pueden encontrar en los reactivos o producirse en la reacción.

La disminución lenta de la actividad se debe a la quimisorción de los reactivos, productos o impurezas en la corriente. Finalmente que la desactivación rápida es causada por la deposición de una sustancia que bloquea los centros activos del catalizador.

Dependiendo de la forma en que se presentan los venenos se clasifican de la siguiente manera:

a.- Venenos quimisorbidos. Los materiales quimisorbidos principalmente son compuestos de azufre. La disminución en la actividad de este tipo de venenos se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactivos y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción del compuesto es baja, la actividad se restaurará cuando el -

veneno se elimina de los reactivos. Si el material adsorbido se adhiere fuertemente, el envenenamiento es permanente.

Cuando se encuentran materiales en la corriente de los reactivos, son adsorbidos en la superficie, catalizando otras reacciones no deseadas, disminuyendo la selectividad del catalizador.

b.- Venenos de difusión. La deposición de ciertos materiales como el carbón, causa el bloqueo de las entradas de los poros impidiendo que los reactivos se difundan a la superficie interna.

c.- Venenos de estabilidad. La presencia de materiales puede afectar la estabilidad del catalizador. Si se modifican las condiciones de operación de la reacción, cambia la estructura y función de éste.

Un ejemplo de este tipo de envenenamiento se representa por la reacción del dióxido de azufre y aire sobre un catalizador de platino-óxido de aluminio, que contiene vapor de agua. Modifica la estructura del portador de aluminio y se presenta una disminución en la actividad de oxidación.

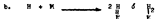
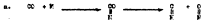
1.2.7.- Consideraciones mecanísticas

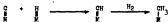
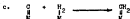
La gran diversidad de productos obtenidos por la síntesis de Fischer-Tropsch se basa en una variedad de mecanismos, los cuales se desarrollan en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Clasificados en: (6)

- A. Mecanismo del carburo
- B. Mecanismo del hidróxicarburo
- C. Mecanismo de inserción del CO

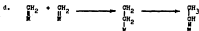
A. Mecanismo del carburo

Este mecanismo es propuesto por Fischer-Tropsch y modificado por Craxford y Miscal. Se basa en la quimisorción de la molécula de CO por la superficie metálica disociada completamente en carburo y óxido metálico. La superficie del carburo metálico es hidrogenada para formar entidades CH, las que alen se eslabonan para la formación de diferentes productos.

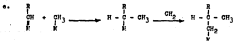




Inicio



Propagación



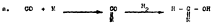
Terminación



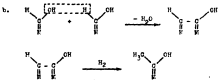
Terminación

B. Mecanismo del hidrocicarbano

Este mecanismo es propuesto por Storch, Colman y -
 Andersen. Proponen que la molécula de CO se quincearía sin-
 dissociarse para ser hidrogenada directamente a especies hi-
 droxiladas, las cuales son enlazadas por condensación para-
 dar una cadena en crecimiento.

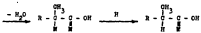
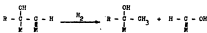
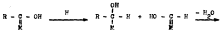


Iniciación



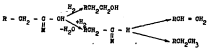
Propagación

c.



Ramificación

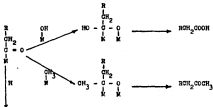
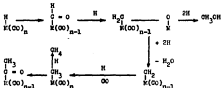
d.

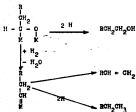


Terminación

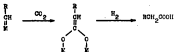
G. Mecanismo de inserción del CO

El mecanismo es propuesto por Fichler's. La molécula de CO no se disocia y se inserta en los enlaces H - M ó C - M. Donde M representa la superficie del catalizador.

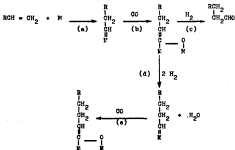




Inserción del CO_2



El siguiente mecanismo representa la incorporación de olefinas a la reacción de hidroformilación:



Las etapas a, b y c en conjunto representan la reacción de hidroformilación. Y las etapas a hasta e representan la incorporación de la olefina y el crecimiento de la cadena.

La reacción de gas de síntesis en la manufactura de una gran variedad de productos químicos se desarrolla con base en las variables aplicadas en la síntesis de Fischer-Tropsch. Esta reacción se efectúa por síntesis directa reacción del CO e H_2 ó por síntesis indirecta reacción del CO e H_2 más CH_3OH generalmente; ambas síntesis se llevan a cabo a condiciones de operación adecuadas para obtener selectivamente el producto.

En general, el gas de síntesis se considera una ruta industrial importante que puede mejorar los procesos industriales de hoy en día. Es decir, desde el punto de vista económico es una materia prima fácil de obtener a partir del carbón mineral y puede ser transformada a diferentes combustibles o derivados químicos en una o dos etapas.

Aunque en la actualidad existen tecnologías para la producción de productos por esta ruta, se requieren realizar investigaciones que puedan mejorarlas, para que el proceso sea más selectivo y eficiente. Este estudio debe enfocarse principalmente al tipo de catalizador y condiciones de la reacción.

De acuerdo a lo anterior, se estudiará en el desarrollo de este trabajo la importancia y aplicación del proceso de gas de síntesis en la producción de un alcohol considerando las ventajas y limitaciones que influyen en su obtención.

2.- Síntesis a partir del monóxido de carbono

Una gran variedad de reacciones con monóxido de carbono son conocidas y tienen una gran importancia industrial.

Las más importantes son:

- 1) Reducción del CO
- 2) Reacción de hidroformilación o síntesis de Boulen
- 3) Reacción de carbonylación o reacción Reppe

Generalmente estas reacciones se realizan con base en la catálisis homogénea.

La catálisis homogénea es de considerable interés, porque: (10)

1. Los catalizadores homogéneos ofrecen ventajas significativas con respecto a su fácil modificación, actividad y selectividad. De acuerdo a estas características son apropiados para usarse en la síntesis de Fischer-Tropsch.

2. La catálisis homogénea ocurre a condiciones de operación moderadas, lo cual es favorable económicamente para el proceso.

3. El sistema homogéneo está sujeto a un estudio mecanístico en solución por espectroscopia.

4. Los catalizadores homogéneos de metales de transición se usan en el campo de la química de los complejos organometálicos.

5. La reacción de hidrogenación del CO es exotérmica, por lo cual resulta favorable en un sistema homogéneo en fase líquida.

Puede darse el caso que estas reacciones se efectúen a través de la catálisis heterogénea; usando catalizadores metálicos soportados u óxidos metálicos, en fase gas/líquido.

Considerando las limitaciones de estas reacciones, éstas se desarrollan de la siguiente manera:

2.1.- Reducción del monóxido de carbono

La reducción de la molécula de CO se realiza por tres etapas mecanísticas esenciales (17):

- a) Coordinación del CO
- b) Activación del CO (separación y formación de enlaces C-H)
- c) Reacciones en crecimiento (oligomerización del CO)

a.- Coordinación del CO

Tanto en la catálisis homogénea y heterogénea, la activación de la molécula de CO implica primero la interacción coordinativa de esta molécula con el centro de un metal suceptor, donde actúa como base débil y no reacciona con un protón, pero produciendo una interacción muy débil con el centro de un ácido fuerte como el H_3^+ .

Después la molécula de CO se enlaza en forma de puente o en la parte final. El puente metal-carbocilo no siempre es simétrico, por lo cual se considera en algunos casos a la molécula de CO donadora de cuatro electrones.

Por lo tanto, considerando esta etapa mecanística se puede preparar una variedad de complejos de coordinación que contengan al CO como ligando.

b.- Activación del CO

La molécula de CO puede ser fácilmente activada a partir de la reacción de hidroformilación .

En estado libre es completamente resistente al ataque de agentes reductores y en estado coordinado tiene una gran reactividad.

Un aprovechamiento de gran interés para aumentar el efecto de reducción del CO, es por el ataque de un electrón aceptor (ácido de Lewis) al oxígeno de la molécula coordinada de CO. Este ataque ocurre con electrófilos tales como AlR_3 (R = alquilo, hidruro), AlX_3 (X = halógeno), SnR_3 (R = alquilo, hidruro) y otros.

b.1.- Activación del CO por la vía de complejos de formilo

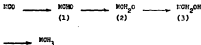
La formación de un complejo formilo metálico por la transferencia del H_2 al CO coordinado es una ruta atractiva para la hidrogenación catalítica de la molécula de CO.

Los intermediarios del formilo se consideran como especies del C_1 , como el formaldehído y metanol.

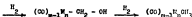
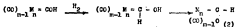
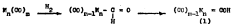
La posibilidad del ataque de un hidruro metálico al CO coordinado como complejos de formilo, se demuestra con un número de reacciones modelo a partir de complejos iónicos, neutro y multimetálicos.

b.2.- Activación del CO por la vía de intermediarios hidróxi metil e hidróximetileno

La activación del CO se realiza a partir de las siguientes etapas, donde M = superficie metálica:



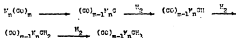
Mecanismo de reacción:



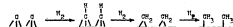
b.3.- Activación del CO por la vía de intermediarios carburo carbino y carbeno

La reducción del CO homogénea y heterogénea se realiza con la siguiente secuencia postulada:

Considerando el mecanismo de reacción:



Durante el desarrollo de este mecanismo, se obtienen especies que resultan ser intermediarias del tipo de las reacciones - de Fischer-Tropsch, como:



a.- Reacciones en crecimiento

Los procesos derivados de las especies C_n^+ se inician - por una serie de etapas de reacción, a partir de:

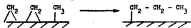
1. Vía de crecimiento en la formación del enlace metal-C-C
2. Vía de crecimiento en la formación del enlace metal-C-O
3. Vía del crecimiento de aldehídos para actuar como intermedio.

a.1.- Vía de crecimiento en la formación del enlace M-C-C

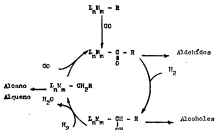
Los mecanismos basados en la inserción del CO por enlaces V-C no excluyen rutas tales como el crecimiento de carburos, que ocurren sobre superficies volátiles, de acuerdo a:



La iniciación puede ocurrir por un grupo metilo.



Mecanismo de inserción del CO. La inserción del CO es un postulado atractivo como primera etapa en la reducción del CO. La inserción puede ocurrir en un enlace sp hibridado metal-carbono.

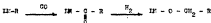


L_n = ligando metálico

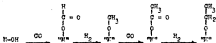
F_n = superficie metálica

2.2.- Vía de crecimiento para la formación del enlace V-C-O

La activación del CO también puede ocurrir por el enlace V-C-O, proponiéndose la inserción sigretoria de acuerdo a:



Y sobre las superficies, Delavreche (10) propone el crecimiento con la siguiente expresión:



Estableciendo que el enlace M-O pueda resistir la reducción con H_2 , el crecimiento del enlace M-C-O se da por la expresión:



c.3.- Vía del crecimiento de aldehídos para actuar como intermedios

El formaldehído puede formar complejos coordinativos con los metales de transición, bajo las condiciones de formación establecidas para el enlace M-O.



La formación del formaldehído en la reacción de gas de síntesis es termodinámicamente no favorable. Pero mientras esta limitación se pueda evitar, este producto es importante para actuar como intermediario en la formación de compuestos exigidos.

3.2.- Hidroformilación

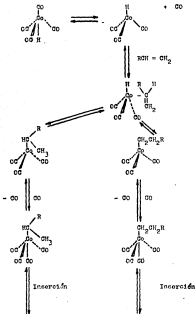
La hidroformilación es una reacción con un compuesto - insaturado y monóxido de carbono e hidrógeno para producir - un aldehído y subsiguientemente puede ser hidrogenado para obtener un alcohol. La reacción la descubrió Roelen en 1938, utilizando catalizadores de complejos metálicos.

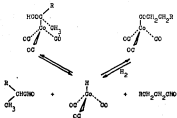


La reacción de hidroformilación industrialmente se realiza - con dos catalizadores. El catalizador de cobalto con grupos - carbonilo es una en un 90% para la producción tanto de aldehídos y alcoholes; éste puede modificarse por la presencia de fosfinas para desarrollar específicamente la síntesis de - alcoholes lineales. Y el nuevo sistema catalítico se basa en - rodio y recientemente ha sido comercializado por Union Carbide. (11)

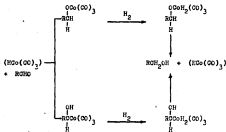
a. Catalizador de cobalto

La reacción de hidroformilación con Co-grupos carbonilo es homogénea y su etapa clave es la inserción del CO para la formación de un complejo de alquil-cobalto. El mecanismo - de hidroformilación se representa en el siguiente esquema: (11)



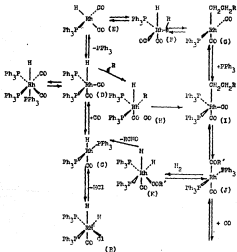


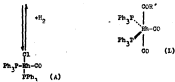
En la reducción del aldehído por el hidrógeno cuando la hidroformilación se realiza a altas temperaturas, ocurre de acuerdo a: (11)



b. Catalizador de Rodio

El mecanismo de hidroformilación catalizada por complejos de rodio es propuesto por Wilkinson y colaboradores, y su interpretación se representa en el siguiente esquema (13).





2.3.- Carbonilación

La reacción de carbonilación se realiza con monóxido de carbono para obtener diferentes compuestos, en base a las siguientes reacciones:¹⁰

a. Carbonilación de alquenos o alquinos



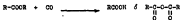
b. Carbonilación de alcoholes



c. Carbonilación de compuestos nitro



5. Carbonilación de éteres y ésteres



Industrialmente la síntesis más importante es la carbonylación del metanol para la obtención del ácido acético.

La obtención de productos químicos a partir del gas de síntesis se presenta por la síntesis directa o indirecta, reacciones que se desarrollan con la molécula de monóxido de carbono tanto por catálisis homogénea como heterogénea. Por lo cual, es de interés el estudio de las reacciones más importantes con el CO como son: reducción del CO, reacción de hidroformilación y reacción Reppe, usadas directa e indirectamente en la producción de un determinado producto por esta ruta.

En base a lo anterior, estas reacciones serán analizadas en la obtención de un alcohol por gas de síntesis con sus diferentes mecanismos propuestos.

3.- Análisis de la obtención de Metanol, Etanol y Etilenglicol por gas de síntesis

Dada la importancia del gas de síntesis como perspectiva de ser en un futuro otra ruta industrial para obtener la variedad de productos químicos que se realizan en la actualidad por diferentes procesos se analizará en el desarrollo de este trabajo la obtención de alcoholes como: metanol, etanol y etilenglicol por este proceso.

El estudio consiste en realizar un análisis comparativo entre los procesos industriales y el proceso de gas de síntesis con respecto a materia prima, condiciones de operación, mecanismo y cinética de la reacción, tipo de catalizador, solvente, promotor, conversión y selectividad. Considerando las ventajas y desventajas que ofrece cada proceso en la obtención de cada alcohol.

3.1.- Metanol

Por sus propiedades disolventes el metanol se emplea industrialmente en jabones, pinturas, barnices, cosméticos, adhesivos, lubricantes y otros. Su poder disolvente se atribuye a la elevada relación del contenido del grupo hidroxilo comparada con la pérdida del hidrocarburo.

Como combustible en ciertos calentadores automáticos y encendedores de cigarrillo, anticongelante, desnaturalizante y para materia prima en la manufactura de un gran número de productos químicos. (20)

3.1.1.- Procesos industriales para obtener Metanol

La obtención del metanol industrialmente se realiza a partir del gas de síntesis.

- Proceso de gas de síntesis

Industrialmente el metanol se produce por hidrogenación catalítica del CO. Empleando diferentes tipos de catalizadores como $\text{InO-Cr}_2\text{O}_3$ ó mezclas de Cu-InO soportado en Cr_2O_3 y Al_2O_3 . Este último resulta más favorable en la síntesis del metanol, mejorando la selectividad del producto a un 99%, operando en un rango de temperatura de $220 - 300^\circ\text{C}$ y presión de $50 - 100$ atm. (21)

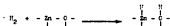
Recientes estudios han reportado que el Pd al 5% sobre sílica es un buen catalizador en la manufactura del metanol, con una selectividad que excede al 95%, en un rango de temperatura de $275 - 325^\circ\text{C}$ y presión de $100 - 1100$ atm. (3)

2.- Mecanismo de reacción

Los modelos son desarrollados para superficies polares y no polares del ZnO, a partir del CC adsorbido. En la estequiometría de la reacción se consideran los intermediarios formiato y formato. Proponiendo que el mecanismo de reacción es catalizado por el Cu⁺, procediendo a través de un intermediario covalente sobre el Cu⁺/ZnO.

El ZnO es un material de importancia económica comercial - porque es completamente selectivo para el metanol. Además, coincide con el Cu⁺, mejora la adsorción del CO formando un enlace de Cu⁺-CO y Zn⁺²-CO. (17)

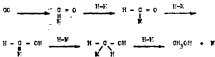
La descomposición heterolítica del H₂ se realiza en superficies polares. Donde los átomos de hidrógeno ligados al -ZnO actúan para reducir el CO a metanol, de acuerdo a:



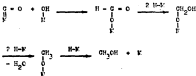
Considerando que el ZnO se usa como catalizador en la formación del metanol, Lang propone tres mecanismos:

1a. La reacción procede por la hidrogenación sucesiva de la molécula de CO a partir de los intermediarios correspondientes: formiato e hidroximetileno, enlazados a la superficie metálica.

liza por la vía del átomo de carbono hasta la formación del metanol.

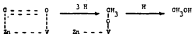


2o. La primera etapa de la reacción es la inserción de la molécula de CO en la superficie del hidróxido para la formación del formato, y por hidrogenación y deshidratación al metóxido y subsecuentemente al metanol. Estas especies son catalizadas por la vía del átomo de oxígeno.



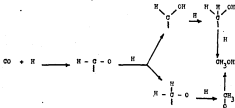
Donde $\text{K} = \text{Zn}^{+2}$

3o. Este mecanismo describe que la molécula de CO es ligada a la superficie del ZnO mediante una molécula de oxígeno (segunda) cargada, con la hidrogenación continua del carbono para formar el metóxido. Este mecanismo se considera más probable que el 1o. y 2o..



Donde V = molécula de oxígeno descargada

Muetterties y Stein consideran varios esquemas generales en la formación del metanol. Proponen un mecanismo con intermediarios similares a los mecanismos 1o., 2o. y 3o., aunque con una trayectoria diferente para la reacción.



Donde | = superficie metálica

Las entalpías experimentales de formación del H_2 , CO , H_2CO y CH_3OH en fase gaseosa son:



b.- Cinética

La cinética de la síntesis del metanol se estudia en un rango amplio de catalizadores. Considerando condiciones de operación, mecanismo de reacción, etapa que controla la reacción adsorción, reacción de superficie y desorción, y expresión de velocidad en función de datos experimentales.

De acuerdo a la siguiente tabla (1), se muestra un estudio realizado con diferentes catalizadores para la cinética de la síntesis del metanol.

1. Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Temp.: $370-470^\circ\text{C}$, Presión: $200-300$ atm

Expresión cinética de velocidad:

$$R = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}} - P_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{\text{eq}}}{(A + P_{\text{CO}} + C P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_3\text{OH}})^2}$$

Mecanismo deducido y etapa de velocidad que controla:

Reacción de superficie trimolecular

2. Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ (0,6-0,9 mm tamaño del gránulo)

Temp.: $299-331^\circ\text{C}$, Presión: $270-316$ atm

Expresión cinética de velocidad: Igual a la expresión en 1

Mecanismo deducido y etapa de velocidad que controla:

Reacción de superficie trimolecular



3. Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Temp.: $330-400^\circ\text{C}$, Presión: $200-300$ atm

Expresión cinética de velocidad: Se reportan tres:

3.1) Igual a la expresión en 1

3.2)

$$R = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{\text{eq}}}{P_{\text{H}_2} (A + P_{\text{CO}} + C(P_{\text{CH}_3\text{OH}}/P_{\text{H}_2}) + P_{\text{CH}_3\text{OH}}/P_{\text{H}_2})^2}$$

2.3)

$$R = \frac{p_{CO} p_{H_2} - p_{CH_3OH} / K_{eq}}{(k + \theta_{H_2}^2 + \theta_{CO} p_{H_2} + \theta_{CH_3OH} + \theta_{CO})^2}$$

Mecanismo deducido y etapa de velocidad que controla:

Se proponen tres etapas:

1.a Reacción de superficie trimolecular

1.b Reacción bimolecular



1.c Reacción de superficie bimolecular



4. Catalizador: $ZnO-Cr_2O_3$ (partículas de 2-4 nm)

Temp.: 300-400°C, Presión: 200 - 300 atm

Expresión cinética de velocidad:

$$R = k (p_{H_2}^2 p_{CO})^{0.7}$$

Mecanismo deducido y etapa que controla:

Desorción del metanol

7. Catalizador: $ZnO-Cr_2O_3-Cu$ (partículas de 1-2 mm)

Temp. 180°C, Presión: 1 atm

Expresión cinética de velocidades reportada son:

$$5.1) \quad R = \frac{kP_{H_2}^{1.5} P_{CO}}{(1 + a_1 P_{H_2} + a_2 P_{CO})^2}$$

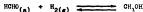
$$5.2) \quad R = \frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{(1 + aP_{H_2}^2 + kP_{CO})^2}$$

Mecanismo deducido y etapa de velocidad que controla:

5.a Reacción de superficie



5.b Reacción de superficie



6. Catalizador: $ZnO-Cr_2O_3-Cu$

Temp. 1250°C, Presión menor a 1 atm

Expresión cinética de velocidad:

$$6.1) \quad R = k(P_{H_2}^2 P_{CO})^{0.75}$$

$$6.2) \quad R = kP_{H_2}^2 A_{CO} \quad \text{donde } A \text{ es la cantidad de CO adsorbido}$$

Mecanismo deducido y etapa de velocidad que controla:

6.a Ricalal



7. Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Temp.: $300-400^\circ\text{C}$, Presión: 1 atm

Expresión cinética de velocidad:

$$R = \frac{k p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}^{0.6}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

Etapa de velocidad que controla: Adsorción del H_2

8. Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ (partículas de 0.5-1 μm y 4-5 μm).

Temp.: $320-400^\circ\text{C}$, Presión: 200-350 atm

Expresión cinética de velocidad:

$$R = \frac{k p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}^{0.6}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

Etapa de velocidad que controla: Adsorción del H_2

9. Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Temp.: $200-260^\circ\text{C}$, Presión: 1 atm

Expresión cinética de velocidad: $R = k p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}^{0.55} d$

$$R = \frac{1}{1 + K_{\text{ac}} p_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

Etapa de velocidad que controla: Adsorción del H_2

10. Catalizador: Cu-ZnO-Al₂O₃ (pastillas de 5 x 5 mm)

Temp.: 220-260°C, Presión: 40-60 atm (C & CO₂)

Expresión cinética de velocidad:

$$R = k \left(\frac{P_{CO}^{0.5} P_{H_2}}{0.66 P_{CH_3OH}} - \frac{0.34 P_{CH_3OH}}{0.5 P_{CO} P_{H_2} K_p} \right)$$

Etapas de velocidad que controla: Adsorción del H₂

11. Catalizador: Cu-ZnO-Cr₂O₃ (pastillas de 5 x 5 mm)

Temp.: 200-300°C, Presión: 50 atm

Expresión cinética de velocidad:

$$R = k \left(\frac{P_{H_2} P_{CO}}{P_{CH_3OH}^{0.25}} - \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}^{0.25} P_{H_2}^{0.25}} \right)$$

Etapas de velocidad que controla: Adsorción del H₂

12. Catalizador: Cu-ZnO-Cr₂O₃

Temp.: 180-210°C, Presión: 44-59 atm

Expresión cinética de velocidad: No hay expresión cinética, pero por estudios demostrados el metanol se deriva del CO₂.

Mecanismo deducido: el mecanismo solo se realiza con CO₂.

13. Catalizador: ZnO-Cr₂O₃ (pastillas de 0.3 y 6.3 x 6.3 mm)

Temp.: 300-400°C, Presión: 207 atm

Expresión cinética de velocidad: No hay, pero el efecto -

del catalizador depende del tamaño del poro.

Mecanismo deducido y etapa de velocidad que controla: difusión a través del poro bajo ciertas condiciones, si el catalizador empleado es en pastillas grandes.

14. Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Temp.: $335-385^\circ\text{C}$, Presión: 250 atm

Expresión cinética de velocidad: No hay, pero la velocidad depende del contenido de CO_2 .

Mecanismo deducido: Este se realiza tanto con CO_2 y CO .

15.- Catalizador: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cu}$

Temp.: 260°C , Presión: 250 atm

Expresión cinética de velocidad: No hay

Donde ϕ = Eficacia; P = presión parcial

3.2.- Etanol

El etanol es un químico orgánico con muchas aplicaciones:

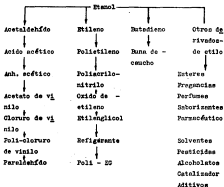
a. Bebidas alcohólicas

b. Combustible

c. Solvente. Es el más importante solvente después del agua.

Su mayor aplicación industrial es la manufactura de cosméticos, detergentes, desinfectantes, farmacéuticos, revestimiento de superficies y procesamiento de alimentos y drogas.

d. Como materia prima en síntesis de químicos: (26)



3.2.1.- Procesos industriales para obtener Etanol

La obtención del etanol industrialmente se realiza a partir de dos procesos:

- a) Hidratación indirecta de etileno
- b) Hidratación directa de etileno

a.- Hidratación indirecta de etileno

La hidratación indirecta del etileno consiste de tres etapas:

1) Adsorción de etileno con ácido sulfúrico conc. para dar mono y dietilulfatos.

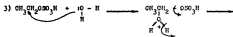
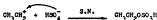


2) Hidrólisis de sulfatos de etilo a etanol

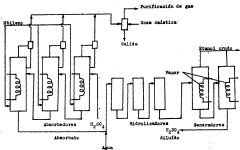


3) Reconcentración del ácido sulfúrico diluido

Mecanismo de reacción:



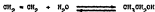
Para efectuar la absorción del etileno en un proceso a con -
 tacorriente, se utiliza ácido sulfúrico al 98% en peso, en un
 reactor que opera a una temperatura de 80°C y presión de 13-
 14 atm, con una selectividad del producto de 95%. (27)



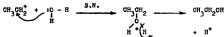
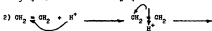
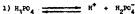
Manufactura de Amoniaco por Método Indirecto

b.- Hidratación directa del etileno

El proceso general para producir etanol se realiza en fase vapor con catalizadores sólidos o líquidos. La hidratación del etileno se realiza con H_3PO_4 como catalizador.

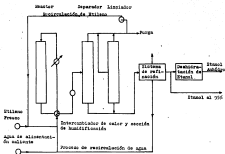


Mecanismo de reacción:



Para efectuar la hidratación del etileno se utiliza H_3PO_4 al 65% en peso. Esta concentración es limitada, porque si disminuye la velocidad de reacción cae y si se aumenta se incrementa la tendencia a la polimerización del etileno.

La reacción se realiza a una temperatura de 250 - 300°C y presión de 70 atm con una selectividad del producto de 96.8% (27).



Manufactura de Etanol por Hidratación Directa

1.2.2.- Proceso de gas de síntesis

La obtención del etanol por gas de síntesis se realiza por dos rutas:

- a) Síntesis directa
- b) Reacción de homologación del metanol

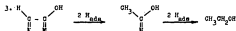
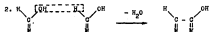
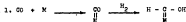
a.- Síntesis directa

El etanol se produce catalíticamente en una reacción con CO e H_2 , a presión atmosférica y temperatura de 150 - 250 °C, catalizada con Rh/TiO_2 y selectividad del producto de 85%. (30)

Mecanismo

El mecanismo para la síntesis del etanol se basa en dos modelos.

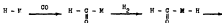
El primero en la reacción de condensación es el propuesto por Anderson, con la formación de especies hidroxiladas, de acuerdo al mecanismo del hidroxibarbano para la síntesis de Fischer-Tropsch.

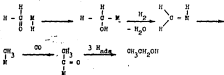


El segundo mecanismo propuesto por Takeuchi y Ertzer se basa en la inserción de la molécula de CO a un enlace M - C, en este caso el enlace es CH₃ - M o un grupo metoxi, para la formación del etanol.(30)

1. Inserción de la molécula de CO al enlace CH₃ - M

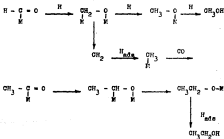
El enlace CH₃ - M se forma a partir de especies formil de acuerdo al mecanismo de Henri-Olivé y Olivé.





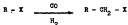
2. Inserción de la molécula de CO al grupo metoxi

Este mecanismo es propuesto por Fichler y Schulz:



b. - Reacción de homologación del metanol

En general, la homologación se define como una reacción por la cual un derivado químico se convierte por la adición de un átomo de carbono en un grupo funcional del componente:

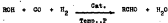


Es decir, el átomo de carbono se adiciona a partir del gas de síntesis, en una reacción en fase líquida catalizada homogéneamente. Los sustratos para la homologación son en particular alcoholes, pero también pueden usarse aldehídos, cetonas, éteres y ésteres. (11)

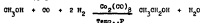


El sustituyente R puede ser alquilo, cicloalquilo ó bencilo. - Los catalizadores se seleccionan de los metales de transición, como Ni, Pd, Pt, Os, Ir, Cr, Mn, Fe, Ni; aunque los más usados son el Ni y especialmente el Co.

Considerando la homologación del alcohol, la reacción es selectiva para la formación del aldehído. Lo cual facilita una reacción secundaria por hidrogenación y condensación del aldeh. (12)



La reacción de interés en esta área es la hidrogenación del metanol, catalizada con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en presencia del gas de síntesis. De acuerdo a las condiciones de reacción se obtiene como mayor producto etanol o acetaldehído. (32)



La conversión del metanol y selectividad de la relación etanol/acetaldehído, depende de la naturaleza y relación molar del catalizador de cobalto, ligandos y promotores. Así también la reacción es controlada por la presión y relación molar del gas de síntesis, temperatura, tiempo de reacción y solvente.

b.1.- Influencia de las condiciones de reacción

La reacción se puede realizar con una relación de CO/H_2 de 1:1 para tener una mayor velocidad en la reacción y producción del etanol; si el gas de síntesis es rico en CO resulta selectivo para la formación de acetato, y si es rico en H_2 incrementa la selectividad del etanol y acetaldehído, pero se reduce la velocidad de reacción. (32)

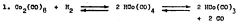
La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 225°C y presión de 900 atm, con una selectividad de 40-65% para el etanol y conversión del metanol del 30-80%.

b.2.- Influencia de la naturaleza del catalizador

El catalizador más activo sin promotor para la reacción de homologación del metanol es el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Si se adicionan agentes promotores, principalmente poturos: $\text{I}_2, \text{HI}, \text{NaI}, \text{KI}, \text{CaI}, \text{CaI}_2, \text{CoI}_2, \text{CH}_3\text{I}, \text{C}_2\text{H}_5\text{I}, \text{PhI}, \text{R}_4\text{NI}, \text{R}_4\text{PI}$; se incrementa la velocidad y la formación de otros productos. (32)

b.3.- Mecanismo de reacción:

El mecanismo de reacción para la obtención del etanol por homologación del metanol es propuesto por Hecht y Kröper y se basa en la formación de un intermediario de acil-Co - por la vía de esterificación del metanol. El intermediario R_2 reacciona con el CO e H_2 para dar acetaldehído como producto primario y éste es hidrogenado a etanol. (31-32)



6.4.- Uso de otros catalizadores en la reacción de homologación del metanol

La reacción de homologación del metanol puede ser catalizada con Ru, y en contraste de los catalizadores de Co la reacción no ocurre sin la presencia de yoduros.

La reacción es altamente selectiva para productos de C₂, de acuerdo a la tabla I (32).

Tabla I

Reacción de homologación del metanol catalizada con Ru

Catalizador	Conversión ^a %	Selectividad molar %			
		EtOH	Me ₂ O	MeOH	CH ₄ + C ₂ H ₆
Ru(acac) ₃ /NaI	30	22	26	8	23
Ru(CO) ₄ I ₂ /NaI	34	9.5	42	15	29
Ru(C ₃ H ₅) ₂ (CO) ₃ Cl/NaI	66	8.3	69	4.2	9.7
Ru(CO) ₄ I ₂ /NaI ^b	53	34	2	24	3.5

a) en base al metanol

Condiciones: 0.8 mol de MeOH; 1.2×10^{-2} mol/l Ru; I⁻/Ru = 4 - 12; 200°C; 150 atm; CO/H₂ (1:1 - 2:1).

b) 0.38 mol de MeOH; 0.2 mol AcOH; 3×10^{-2} mol/l Ru.

3.3.- Etilenglicol

El etilenglicol se usa en la industria con diferentes fines: (33)

a. Anticongelante

Se usa como anticongelante en motores de combustión interna y por sus excelentes propiedades de transferencia de calor y alto punto de ebullición se emplea industrialmente para agente conductor. Además para evitar el congelamiento de pinturas en emulsión, en sistemas de riego y en mezclas de bixido de carbono que sirven para extinguir el fuego.

b. Resinas

Las resinas de políéster hechas a partir de anhídrido maleico y ftálico, etilenglicol y diferentes monómeros de vinilo son de importante aplicación en la laminación de fibras de vidrio, asbesto y papel. Las fibras de vidrio-políéster se usan en la manufactura de accesorios, piezas de automóvil, armazón de barcos, maletas y partes de aviones. Las resinas de éster hechas con etilenglicol se usan como plastificantes en adhesivos, barnices y esmaltes.

c. Glicolal

El etilenglicol se usa para intermediario en la manufactura del glicolal; el cual se emplea en el tratamiento del algodón-poliéster para hacerlo más permanente y resistente.

d. Capacitor

El etilenglicol se usa como solvente del perborato de amonio para actuar de conductor en un capacitor electrolítico.

e. Otros usos

Se usa para estabilizar el agua en dispersiones de urea-formaldehído y melamina-formaldehído por la formación de un gel y cambio de viscosidad. También, se usa como humectante para fibras textiles, papel, cuero y adhesivos, ayudando al producto a ser suave, flexible y durable.

3.3.1.- Procesos industriales para obtener Etilenglicol

La obtención del etilenglicol industrialmente se realiza por los siguientes procesos:

- a) Por hidrólisis de óxido de etileno
- b) Por el Proceso Halcon
- c) Por el Proceso Taijin
- d) A partir de metanol y formaldehído

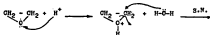
a.- Por hidrólisis de óxido de etileno

La hidrólisis del óxido de etileno se realiza con catalizadores en medio ácido ó básico y en medio neutro sin catalizador. (34).

1) Hidrólisis en medio ácido. La reacción se efectúa protonando al óxido de etileno, el cual se activa para favorecer la reacción con el agua.



Mecanismo de reacción:



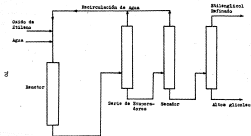
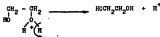


Diagrama de Flujo del Proceso de Etanol Refinado



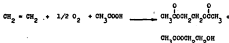
La reacción se lleva a cabo con exceso de agua a temperatura moderada, obteniendo monoetilenglicol con una selectividad - del 85% al 90%.

2) Hidrólisis en medio básico. Esta reacción no es de interés comercial, porque disminuye la selectividad del monoetilenglicol.

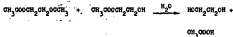
3) Hidrólisis neutra. La reacción se efectúa con exceso de - agua a alta presión y temperatura, incrementando la selectividad del monoetilenglicol entre 89 - 91%.

b.- Proceso Malcom

La manufactura directa del etilenglicol se realiza por la oxidación del etileno en una solución de ácido acético en presencia de un catalizador de TeO_2 y HBr . En la primera etapa se obtienen mono y diacetatos los cuales se hidrolizan en una segunda etapa a etilenglicol y ácido acético. (25)

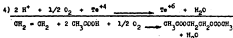


La reacción de hidrólisis ocurre entre 107 - 130°C a una presión de 1.2 atm.



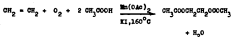
La selectividad total de la mezcla de mono y diacetatos es de un 60% a 97% con respecto a la conversión del etileno. La selectividad del etilenglicol en la reacción de hidrólisis es del 95%.

El proceso Halcon se basa en una etapa inicial donde se realiza la bromación de la olefina y después reacciona el ácido acético para producir el diacetato de etileno. Con el desplazamiento del ión bromuro que es oxidado a Br_2 por la acción del Te como oxidante y el O_2 funciona para oxidar al Te reducido.



En presencia de un gas inerte como etano la reacción se acelera, porque hay un incremento en la presión parcial de la olefina y modifica ligeramente la velocidad de reacción.

También, en el proceso Halcon se emplea yodo en conjunto con el Mn como agente oxidante. El esquema del proceso es similar al sistema con TiO_2 -HBr.

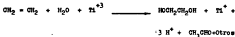


Con una selectividad del producto del 95%.

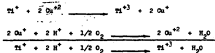
c.- Proceso Teijin

Este proceso permite obtener el etilenglicol en una sola etapa o a partir de intermediarios de la clorhidrina.

Para obtener el etilenglicol en una sola etapa, se pasa el etileno en un reactor que contiene $Ti(OH)_3$ en HCl 0.6N a una presión de 73 atm y $160^\circ C$, con una selectividad del producto del 85%. (35)

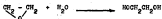
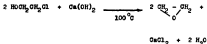
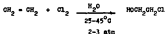


El proceso puede hacerse catalítico con referencia al Ti^{+3} -
adicionando Fe^{+3} y Cu^{+2} y O_2 .



A partir de intermediarios de clorohidrina, el etilen-
glicol se realiza bajo condiciones moderadas.

Primero se obtiene la clorohidrina con la cloración del etileno, la cual se calienta con una solución acuosa de $Ca(OH)_2$ para producir el óxido de etileno y subsiguientemente se separa de las sales por destilación e hidrolizado a etilenglicol. Con una selectividad del 80%. (36)



d.- a partir del metanol y formaldehído

Un proceso económicamente atractivo para preparar etilenglicol es a partir de metanol y formaldehído, el cual es desarrollado por las tecnologías de Celanese y Badox. (37) El proceso se efectúa en fase líquida a una temperatura de -125°C a 200°C y presión de 21 a 41 atm, se inicia con la condensación y formación de un radical de metanol y formaldehído. La secuencia de la reacción es:

1. Formación del radical a partir del peróxido:



2. Iniciación de la reacción con metanol y la formación de alcohol terciario.



3. Condensación con formaldehído



4. Serie de transferencia



La selectividad del etilenglicol es alta.

3.3.2.- Proceso de gas de síntesis

La manufactura del etilenglicol a partir de este proceso se realiza por dos métodos:

- a) Síntesis directa
- b) Síntesis indirecta

De acuerdo al siguiente esquema (3) las reacciones básicas para la obtención del etilenglicol por estas síntesis son:

Síntesis Directa: Por esta síntesis se obtiene directamente el etilenglicol, de acuerdo a la expresión:



Catalizador: grupos de carbonilo de Rh

Temp.: 230°C, Presión: 3400 atm, Proceso Union Carbide

Síntesis Indirecta: Por combinación de una tercera molécula con el gas de síntesis, se obtiene etilenglicol u otros derivados químicos que sirven indirectamente para formar el etilenglicol.

1. Hidroformilación



Catalizador: complejos de carbonilo de Rh y Co
Temp.: 110°C, Presión: 272 atm, Proceso de Chevron

2. Hidroformilación reductiva



Catalizador: complejos de carbonilo de Rh
Temp.: 150°C, Presión: 300 atm

3. Carbonilación



Catalizador: complejos de carbonilo de Rh ó ácidos fuertes eg
mo HF, HF/HF₃

Temp.: 160°C, Presión: 800 atm, Proceso de Chevron

4. Condensación del formaldehído



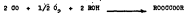
Catalizador: NaOH - Isolita
temp.: 94°C

5. Redox



Catalizador: compuestos de Rh
Temp.: 125-165°C, Presión: 10-20 atm

6. Acoplamiento oxidativo



Catalizador: Pd, sales de Cu
Temp.: 80°C, Presión: 70 atm, Proceso de Arco

7. Vía de oxalatos y éster



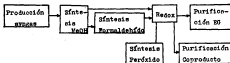
Proceso de Ube

En el siguiente esquema se explica por un diagrama de bloques el proceso de obtención del etilenglicol por la síntesis directa e indirecta (38).

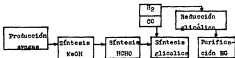
Reacción directa



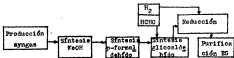
Reacción Redox



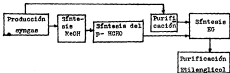
Carbonilación



Hidroformilación



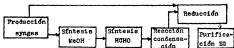
Hidroformilación reductiva



Acoplamiento Oxidativo



Condensación

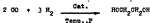


a.- Síntesis directa

La síntesis directa para la producción de etilenglicol por el gas de síntesis, es una ruta atractiva desde el punto de vista de la materia prima.

La reacción se efectúa con catalizadores heterogéneos de Co, Rh y Ru en forma de carbonilos. Sin embargo este sistema de catalizadores presenta algunos problemas como una baja velocidad de reacción, se requieren presiones superiores a 1000 atm para obtener producciones razonables en un espacio-tiempo, y el metanol es el subproducto principal limitando la eficiencia del etilenglicol a menos del 75%.

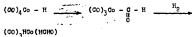
La síntesis directa es descubierta por Du Pont utilizando catalizadores de Co. Posteriormente la Union Carbide describe el efecto catalítico del catalizador de Rh con el cual se incrementa la velocidad de reacción. La reacción ocurre:



a.1.- Reacción a partir del catalizador de Cobalto

Experimentos catalíticos reportados por Du Pont en 1950 muestran que el catalizador de Co a altas presiones aproximadamente 1000 atm, convierte el gas de síntesis a compuestos oxigenados, como etilenglicol y metanol. Considerando que la mejor especie bajo las condiciones de reacción es el $\text{NiCo}(\text{CO})_4$ (18). Con esta especie se supone que la reacción oc-

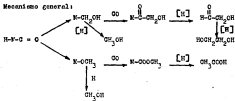
cede por la migración intramolecular del hidruro del complejo metálico al ligando carbonilo.



Con la formación del ligando formilo como intermediario con el metal, el cual es hidrogenado para convertirse a formaldehído.

A partir del formaldehído puede obtenerse por hidrogenación o hidrogenación diferentes productos. Es decir, si la etapa clave en la reacción es la inserción del formaldehído en el enlace hidrógeno-metal, se formará un ligando acetil para dar metanol o metilformato ó un ligando hidróximetil para generar glicolaldehído y por hidrogenación etilenglicol. Esta inserción depende de un número de factores, como la didez del ligando hidruro.

Mecanismo general:

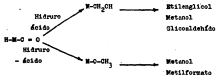


La ecuación de velocidad observada para la formación del etilenglicol es de primer orden con respecto a la presión parcial del H_2 y concentración del catalizador de cobalto.

2.2.- Reacción a partir del catalizador de Rutenio.

Para la manufactura del etilenglicol a partir del gas de síntesis, se utilizan catalizadores de Ru fundido, como el óxido de Ru (IV), acetilacetonato de Ru (III), $Ru_3(CO)_{12}$, disproporcionados en sales counteraniónicas de fosfonio ó amonio; el más usado es el tetratritilfosfonio.

La especie más estable sometida a condiciones catalíticas es $Ru(CO)_3$, reaccionando con H_2 para producir $H_2Ru(CO)_4$. Dependiendo de la ácido del hidruro se obtienen diferentes productos. (19)



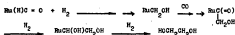
Para efectuar la reacción se requiere que las sales counteraniónicas sean térmicamente estables bajo las condiciones típicas

de hidrogenación del CO y que la fusión del catalizador ocurra a la temperatura de la reacción, para tener un sistema homogéneo altamente polar y un medio fluido para la solubilización del catalizador precursor. (40)

Para mejorar la selectividad y actividad del sistema catalítico, se adicionan sales de yodo como NaI, KI, yoduro de bis-trifenilfosfina-imino; para actuar de agente promotor.

Otros factores que favorecen la producción del glicol, incluyen una dependencia lineal para la producción del compuesto con respecto a la presión de operación y la sensibilidad de la composición del gas alimentado. Es decir, aunque la reacción estequiométrica para la obtención del glicol sea rica en hidrógeno, se sugiere que para tener una mayor producción se tenga una relación CO/H₂ 1:1 ó sea rica en CO. Esto puede ser en parte, que las altas presiones parciales del CO ayuden a estabilizar los hidrocarbonilos polinucléares del catalizador, realizándose a temperaturas mayores de 200°C. Si hay un incremento en la presión parcial del H₂ generalmente se favorece la producción de un alcohol, posiblemente porque es más fácil la hidrogenación, o la presencia de especies mononucleares del catalizador que son más rápidamente catalizadas para la formación del etanol.

La reacción que representa la formación del etilenglicol es (40) :



a.3.- Reacción a partir del catalizador de Rodio

Se ha encontrado que el catalizador de Rh es más activo y selectivo que el catalizador de Co, para la formación de etilenglicol en la conversión del gas de síntesis. (39)

Este proceso lo realiza la Union Carbide, empleando catalizadores de Rh con grupos carbonilo en solventes orgánicos y polares como el THF (tetrahidrofurano), tetracloro, sulfolona; en un rango de temperatura de 220 - 240°C y presión de 1000 - - 3400 atm.

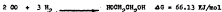
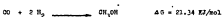
Estos catalizadores son más efectivos en la presencia de aditivos o promotores (3), que funcionan como agentes reductores con respecto a la basicidad de su protón. Los más usados son: aminaspiridina, piperidina, 2-hidroxi-piridina; cationes monovalentes grandes: Cs^+ , $((\text{Ph}_3\text{P}) \text{N}^+)$. Obteniendo una selectividad del producto de 70 - 75%.

La cantidad óptima de promotor es cercana a una relación de 6:1 de Rh/promotor. Los complejos de Rh producidos en estas reacciones tienen un estado de oxidación promedio, entre estas especies hay grupos como: $(\text{Rh}_5(\text{CO})_{15})^-$, $(\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30})^{-2}$ y $(\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24} \text{N}_x)^{-(5-x)}$ donde $x = 2, 3$.

También se emplean catalizadores de Rh sin promotor, en diferentes complejos desde Rh (0) a $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$.

En la obtención del etilenglicol, el producto favorecido termodinámicamente es el metanol, pero por el control cinético de la reacción se obtienen cantidades relativamente significativas del glicol con respecto al metanol. (7)

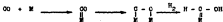
La reacción se efectúa a 227°C para ambos productos:



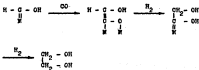
Mecanismo de reacción:

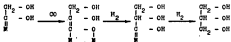
La Union Carbide propone un mecanismo en el cual se forman especies hidroxiladas y la inserción del CO para la formación de alcoholes polihídricos. Basado en los mecanismos propuestos en la síntesis de Fischer-Tropsch. (6)

1. Formación de la especie hidroxilada



2. Inserción del CO





b.- Síntesis indirecta.

Durante la síntesis directa para la obtención del etilenglicol se produce como intermediario importante el formaldehído, el cual es utilizado en la obtención de diferentes productos por varias rutas. Dada la importancia de este producto como materia prima, puede hacerse más fácil a partir de metanol derivado del gas de síntesis.

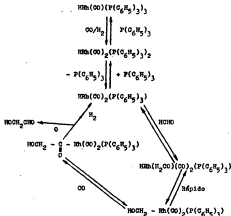
El formaldehído se combina con el gas de síntesis para dar un proceso más viable en la producción del etilenglicol, a condiciones de operación moderadas y alta selectividad.

Esta síntesis indirecta puede realizarse por diferentes vías, la más importante es la reacción de hidroformilación.

b.1.- Hidroformilación

Esta ruta es realizada por Chan (42) y se basa en la hidroformilación catalítica del formaldehído a glicolaldehído y subsecuentemente por hidrogenación a etilenglicol. La reacción se efectúa a una presión de 272 atm y temperatura de 110°C , con catalizador de Rh estable en una variedad de solventes y conversión del formaldehído del 95%.

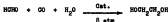
El mecanismo propuesto para la formación del etilenglicol por la reacción de hidroformilación se basa en la inserción de CO a los enlaces M - H ó M - C.



Por este proceso se obtiene una selectividad mayor que en la síntesis directa (43).

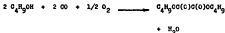
b.2.- Carbonilación

La carbonilación del formaldehído promueve la ruta del C_1 a etilenglicol, con un aspecto potencialmente económico. Este proceso es desarrollado por Chevron, utilizando HF como catalizador a bajas presiones. El formaldehído es carbonilado a ácido glicólico, el cual es esterificado y subsecuentemente - hidrogenado a etilenglicol. (37)



b.3.- Por la vía de oxalatos y éster

Las industrias Ube y Union Carbide desarrollan en 1961 la ruta de oxalatos de dialquilo en fase líquida a etilenglicol. En este proceso el oxalato de dialquilo y dibutilo se producen por una reacción catalizada con Pd a 90°C y 96 atm, de acuerdo a:



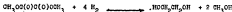
El oxalato de dibutilo es separado e hidrogenado a etilenglicol a 230°C y 14 atm. (37)

Los problemas en este proceso son la necesidad de minimizar el agua en la etapa de formación del oxalato, en el orden en que la velocidad aumenta o disminuye por la pérdida de carbono en la obtención del producto.

Por lo tanto, la industria Ube desarrolla como alternativa un proceso en fase vapor con la producción de oxalato de dimetilo, por la reacción de CO y nitrato de dimetilo sobre Pd soportado con carbono a 110°C:



El oxalato de dimetilo como producto es parcialmente purificado y sometido a una hidrogenación en fase vapor a etilen glicol. (37)



Este proceso resulta ser más económico que el proceso en fase líquida.

En el estudio comparativo realizado en la obtención de los alcoholes: metanol, etanol y etilenglicol, a partir de los procesos industriales y el proceso de gas de síntesis; se llega a la siguiente conclusión:

En general, el gas de síntesis se puede considerar una ruta industrial en la producción de alcoholes y otros compuestos químicos. Solo que deben realizarse investigaciones que puedan modificar las tecnologías ya existentes. Es decir, analizar todas las variables a que está sujeto el proceso: tipo de catalizador, condiciones de operación, cinética y mecanismo de reacción, entre otras. Mejorando así la selectividad y eficiencia de esta ruta en la manufactura de cada producto.

De acuerdo a lo anterior, en el siguiente capítulo se estudia con mayor amplitud las ventajas y limitaciones del proceso de gas de síntesis con respecto a los procesos industriales en la obtención de cada alcohol. Proponiendo algunas alternativas que puedan hacer que las tecnologías actuales se modifiquen para mejores resultados.

4.- Discusión sobre el uso del gas de síntesis

En este capítulo se analizan las ventajas y limitaciones que se presentan al usar el gas de síntesis como una fuente industrial para la producción de los alcoholes metanol, etanol y etilenglicol con respecto a los procesos industriales.

Una característica importante en el estudio del proceso de gas de síntesis es el uso de los metales de transición como catalizadores. Los elementos de transición se definen como aquellos que en estado elemental, poseen capas d o f parcialmente llenas. No obstante, se consideran también desde una perspectiva práctica a todos aquellos que tienen capas d o f parcialmente llenas en cualesquiera de sus compuestos importantes. Todos estos elementos tienen ciertas propiedades comunes:

1. Son todos metales
2. Prácticamente todos son duros, resistentes, con altos puntos de fusión y ebullición y buenos conductores del calor y la electricidad.
3. Forman aleaciones entre sí y con otros elementos metálicos.
4. Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos como para disolverse en ácidos minerales aunque algunos son "nobles" —es decir, poseen potenciales electroquímicos tan bajos que no les afectan los ácidos simples.

5. Con muy pocas excepciones presentan valencia variable y sus iones y compuestos son coloreados en uno o en casi todos los estados de oxidación.

6. Debido a los niveles parcialmente llenos, forman compuestos paramagnéticos.

Los elementos de transición se subdividen en tres grupos: a) elementos de transición principales o del bloque d, - b) elementos lantanidos y c) elementos actínidos.

De los elementos de transición, se usan como catalizadores para realizar diferentes reacciones a los elementos del bloque d y estos se representan por:

- 1a. Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn
- 2a. Y Er Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd
- 3a. La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Un fenómeno característico de los átomos de los metales de transición del grupo d es su capacidad para formar complejos con una gran variedad de moléculas neutras tales como el monóxido de carbono, isocianuros, fosfinas sustituidas, óxido nítrico y diversas moléculas con orbitales deslocalizados π , como la piridina.

En muchos de estos complejos, los átomos metálicos se encuentran en estado de oxidación formal positivo bajo, cero o incluso negativos. Por lo cual los ligandos tienen la capacidad de estabilizar bajos estados de oxidación. Esta propiedad es-

tá asociada con el hecho de que estos ligandos poseen orbitales π vacantes además de pares solitarios de electrones. Estos orbitales vacantes aceptan densidad electrónica desde los orbitales llenos del metal, formándose un tipo de enlace π que complementa el σ procedente de la donación del par solitario. La gran densidad electrónica sobre el átomo metálico necesaria en los bajos estados de oxidación puede deslocalizarse así sobre los ligandos. La capacidad de los ligandos para aceptar la densidad electrónica en los orbitales π vacíos de baja energía se denomina acidez π .

En la formación de sus compuestos y complejos se presentan diferentes números de coordinación con sus respectivas geometrías e hibridaciones.

Número de coordinación dos. Este número es relativamente raro, y se presenta principalmente con los iones +1 de Cu, Ag y Au y con el Hg^{+2} ; su geometría es lineal. Por ejemplo:



Número de coordinación tres. Las geometrías más importantes son la plana y piramidal. Se trata de un número de coordinación relativamente raro. En la mayoría de los casos en que la estequiometría pudiera sugerir este número, por ejemplo, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $PtCl_2 \cdot 2NH_3$, etc., no existen especies mononucleares 3-coordinadas. Por el contrario, se trata de especies dinucleares en las que dos ligandos están compartidos, de modo que cada un-

tién posee un número de coordinación igual a cuatro. Por ejemplo:



Número de coordinación cuatro. Este es uno de los más importantes y conduce a dos geometrías principales, tetraédrica y cuadrada. Los complejos tetraédricos son los más comunes y están formados casi exclusivamente por cationes de metales de transición así como por los de transición que no están en el lado derecho del bloque d. Los complejos cuadrados son muy comunes en el caso de los iones Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pd^{+2} , Au^{+3} , Sn^{+4} e Ir^{+4} . Los cationes que, como característica, forman complejos cuadrados son los que poseen ocho electrones d. Estos ocho electrones forman cuatro pares electrónicos que llenan todos los orbitales d excepto el $d_{x^2 - y^2}$. Este orbital junto con los orbitales s , p_x y p_y forman una serie de orbitales híbridos sp^2 , dirigidos hacia los vértices de un cuadrado.



Plano cuadrado



Tetraédrica

Número de coordinación cinco. Se trata de un número menos común que el 4 o el 6, pero todavía muy importante. Existen dos ordenamientos geométricos simétricos, el bipiramidal trigonal (bpt) y el piramidal cuadrado (pc).



(bpt)



(pc)

Aunque las dos pueden parecer bastante diferentes, normalmente no se diferencian demasiado en energía y pueden intertransformarse mediante pequeñas variaciones de los ángulos de enlace. Por estas razones, muchos complejos 5-coordinados no adoptan exactamente una de estas estructuras sino otra que resulta intermedia entre las dos. Por otra parte, aun aquellos que tienen una estructura muy aproximada a una de estas formas ideales son compuestos no rígidos estereocómicamente. Esto significa que los ligandos no permanecen fijos en sus posiciones sino que se intercambian en ellas rápidamente.

Número de coordinación seis. Es un número extremadamente importante puesto que casi todos los cationes forman complejos 6-coordinados. Prácticamente todos ellos poseen una forma geométrica, el octaedro.



Números de coordinación más altos. Los números de coordinación 7, 8 y 9 no son muy raros en algunos de los iones más grandes. En cada uno de estos casos existen geometrías diversas que en general no se diferencian mucho en su estabilidad. De este modo, la característica de los compuestos con número de coordinación alto es la de su no rigidez estereoquímica.

En el caso del número de coordinación 7, existen tres geometrías bastante regulares, la bipirámide pentagonal (bp), una disposición derivada de la octaédrica por extensión de una cara para dejar espacio al séptimo ligando y una disposición derivada análogamente de un prisma trigonal (pt).

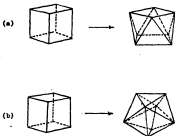


(bp)



(pt)

El número de coordinación ocho tiene tres geometrías importantes. El cubo que resulta raro, porque las repulsiones entre ligandos pueden disminuir por distorsión hacia el antiprisma o hacia el dodecaedro triangular.



Las formas más importantes de distorsión del cubo se representan en las figuras: (a) para formar un antiprisma cuadrado; (b) para formar un dodecaedro.

Los elementos que disponen de orbitales d , pueden formar las siguientes series de híbridos importantes:

1. Hibridación tetraédrica, d^2sp^3 . Cuando los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se combinan con un orbital s y con la serie de orbitales p_x, p_y y p_z , pueden formarse una serie de orbitales equivalentes cuyos lóbulos están dirigidos hacia los vértices de un octaedro.

2. Hibridación plana cuadrada, dsp^2 . Un orbital $d_{x^2-y^2}$, un s y los orbitales p_x y p_y , pueden combinarse para dar una serie de orbitales híbridos equivalentes cuyos lóbulos están dirigidos hacia los vértices de un cuadrado en el plano xy .

3. Hibridación tetraédrica, sd^3 . Un orbital s y la serie d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} pueden combinarse para dar una serie de orbitales dirigidos tetraédricamente.

4. Hibridación bipirámide trigonal, dsp^3 . Los orbitales s, p_x, p_y, p_z y d_{z^2} pueden combinarse para dar una serie de cinco orbitales híbridos no equivalentes dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

5. Hibridación pirámide cuadrada, dsp^3 . Los orbitales s, p_x, p_y, p_z y d_{z^2} pueden combinarse para dar una serie de cinco orbitales híbridos no equivalentes dirigidos hacia los vértices de una pirámide cuadrada.

Complejos de monóxido de carbono

El ligando receptor π más importante es el monóxido de carbono. Muchos complejos de carbonilo son muy interesantes desde el punto de vista estructural e importantes en la industria en reacciones catalíticas y otras. Se conocen derivados de carbonilo, de un tipo por lo menos, de todos los metales de transición. Por su estructura se clasifican en:

1. Carbonilos metálicos mononucleares. Los carbonilos más simples son los de tipo $M(CO)_n$. Todos estos compuestos son hidrófobos, volátiles y solubles en diferentes grados en líquidos no polares. Ejemplos de estos carbonilos son $Ni(CO)_4$, $Cr(CO)_6$, $Co(CO)_5$, $Fe(CO)_5$, $Mn(CO)_5$.

2. Carbonilos metálicos polinucleares. En estos compuestos no sólo existen grupos $M-C-O$ lineales, sino también enlaces solitarios metal-metal o enlaces $M-M$ más grupos carbonilo puente como, en las siguientes figuras:



Puente doble



Puente triple

Los tipos puente doble se presentan con bastante frecuencia y siempre en conjunción con el enlace M-M.

Las estabildades relativas de las formas alternativas parece depender fundamentalmente del tamaño de los átomos metálicos. Mientras más grandes son éstos, mayor su preferencia por una estructura de tipo no puente. Así, para cualquier grupo, la estabilidad relativa de las estructuras no puente aumenta cuando se desciende en el grupo. Por ejemplo, el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ posee dos grupos CO puente mientras que los compuestos de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ no tienen ninguno. La presencia de grupos CO puente se analiza a partir de los espectros de infrarrojo de los compuestos. Estos carbonilos pueden ser homonucleares, por ejemplo, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, o heteronucleares, como el $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$.

Además del ligando CO, existen otros que forman una variedad de compuestos y complejos en función de los estados de oxidación y propiedades de los metales de transición; para usarse con fines diferentes.

- Elementos de la primera serie del bloque d de transición

Se trata de metales duros, refractarios, electropositivos y buenos conductores de la electricidad. La excepción la constituyen el cobre, un metal blando y dúctil. Todos reaccionan en caliente con los halógenos, azufre y otros no metales. Los carburos, nitruros y boruros son normalmente sustancias no estequiométricas, intersticiales, duras y refractarias. Los estados de oxidación más comunes e importantes y configuración electrónica para estos elementos son:

Configuración electrónica	Elemento - Estado de oxidación
d^0	Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII)
d^1	Ti(III), V(IV), Cr(V), Mn(VI)
d^2	Ti(II), V(III), Cr(IV), Mn(V), Fe(VI)
d^3	V(II), Cr(III), Mn(IV)
d^4	V(I), Cr(II), Mn(III), Fe(IV), Co(V)
d^5	V(0), Cr(I), Mn(II), Fe(III), Co(IV)
d^6	Cr(0), Mn(I), Fe(II), Co(III), Ni(IV)
d^7	Mn(0), Co(II), Ni(III)
d^8	Fe(0), Co(I), Ni(II), Cu(III)
d^9	Co(0), Ni(I), Cu(II)
d^{10}	Ni(0), Cu(I)

- Elementos de las series segunda y tercera de transición

Algunas de las características más importantes de estos elementos con las correspondientes de los de la primera serie de transición son las siguientes:

1. **Radio.** Los radios de los metales y iones más pesados son mayores que los de la primera serie.
2. **Estados de oxidación.** Los estados de oxidación altos son mucho más estables que los de la primera serie.
3. **Enlace metal-metal.** Los elementos más pesados tienen mayor tendencia a la formación del enlace metal-metal.
4. **Propiedades magnéticas.** Los elementos más pesados tienden a formar compuestos de spin bajo o de spin apareado (configuraciones que poseen un número mínimo de electrones desapareados). Los iones con un número par de electrones con frecuencia son diamagnéticos.
5. **Propiedades esterequímicas.** En especial en los primeros miembros de las series segunda y tercera, los números de coordinación superiores, 7 y 8, son más comunes que en los elementos de la primera serie. No obstante y con algunas excepciones, el máximo número de coordinación en los metales del grupo del platino es 6.

En los elementos de la segunda y tercera serie de transición los metales del platino, son los más estudiados en la reacción de gas de síntesis con la finalidad de usarse como catalizadores.

Metales del Platino

Los seis miembros más pesados del grupo VIII son el rutenio, cobalto, rodio, iridio, paladio y platino. Todos son elementos escasos siendo el platino el más común. En la naturaleza se presentan como metales, con frecuencia en aleaciones como el osmiridio y en los arseniuros, sulfuros y otros minerales. Generalmente no sólo se asocian estos elementos entre sí, sino también con el níquel, cobre, plata y oro.

La química de estos elementos tiene algunas características comunes pero existen grandes variaciones que dependen de las estabilidades diferentes de los estados de oxidación, estados químicos y otros factores.

Los estados de oxidación importantes para estos elementos se relacionan en la siguiente tabla:

Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
0	0	0	0	0	0
-	-	1	1	-	-
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	-	-
4	4	4	4	4	4
5 ^{ab}	5 ^{ab}	5 ^a	5 ^a	5 ^a	5 ^a
6 ^{ab}	6 ^{ab}	6 ^a	6 ^a	6 ^a	6 ^a
7 ^{ab}	7 ^{ab}				
8 ^{ab}	8 ^{ab}				

Donde a: En fluoruros o fluorocomplejos

b: En ácidos u oxoaniones

Algunos puntos generales para estos elementos son los siguientes:

1. Compuestos binarios. Los haluros, óxidos, sulfuros, fosfuros y similares son de escasa importancia.

2. Química en solución acuosa. Consiste casi exclusivamente en la de los compuestos complejos. Son solubles en agua un gran conjunto de iones complejos, en especial con ligandos de metales haluros o nitrógeno. Muchos de éstos se han utilizado en estudios cinéticos y de intercambio debido al interés de: a) los efectos trans, en especial con complejos plano-cuadrados de Pt^{II} , b) las diferencias en los mecanismos de sustitución entre iones de las tres series de metales de transición, y c) los procesos de transferencia electrónica muy rápidos con iones complejos de metales pesados.

3. Compuestos con ligandos ácidos π . a) Todos los elementos forman carbonilos binarios, pero el Pd y Pt tienen una gran variedad de compuestos polinucleares. En el caso de estos dos elementos se conocen carbonilos polinucleares sustituidos y los seis elementos forman haluros de carbonilo y una gran variedad de complejos de carbonilo que contienen otros ligandos. b) Se conoce una química amplia de complejos con fosfinas terciarias y fosfitos y, en menor extensión, con R_3As y R_3S . c)

gunos de ellos son catalizadores homogéneos.

En todos los elementos son comunes los complejos mixtos de PR_3 con ligandos CO, alquenos, haluros e hidruros por lo menos en un estado de oxidación.

c) Todos los elementos poseen una gran tendencia a formar enlaces con el carbono, en especial con alquenos y alquinos.

d) Cuando los haluros metálicos en altos estados de oxidación se reducen, en especial en presencia de fosfinas terciarias u otros ligandos, la formación de complejos con enlaces M-H es un hecho característico.

4. Estereoquímica. Solamente en algunos compuestos el número de coordinación excede de seis. La mayoría de los complejos en estado de oxidación +3 y +4 son octaédricos. Las especies d^8 , Rh^{I} , Ir^{I} , Pd^{II} y Pt^{II} , son normalmente planas-cuadradas o 5-coordinadas. En el Ru y Os, los estados de oxidación +2 son 5- o 6-coordinados.

. Considerando las propiedades fisicoquímicas generales que presentan los metales de transición en sus diferentes compuestos servirán de punto de apoyo para analizar a los catalizadores metálicos usados en la reacción de gas de síntesis para la producción de alcoholes. Determinando sus características con la finalidad de conocer la perspectiva que presentan como catalizadores selectivos para esta síntesis o sustituirlos por otros que mejoren el proceso.

Estudio de los procesos de obtención del metanol, etanol y -
etilenglicol.

La producción de estos alcoholes se analiza con base -
en la síntesis de Fischer-Tropsch y en las reacciones del oxi-
óxido de carbono. Para la selectividad del producto se consi-
dera la relación de gas alimentado, condiciones de operación,
cinética y mecanismo de reacción, catalizador, solvente, promo-
tor, conversión.

A. Metanol

El proceso de gas de síntesis es actualmente la ruta -
industrial para la producción del metanol. Este proceso, se de-
sarrolla por la vía directa y consiste en la hidrogenación -
catalítica del CO. La reducción de esta molécula se por el oxi-
mecanismo de activación, el cual favorece la transferencia del-
H₂ al CO coordinado para la formación de un complejo ferilo
metálico y subsecuentemente por hidrogenación especies hidrú-
xiladas hasta la formación del producto.

La reacción se realiza con una relación de CO/H₂ de 1:1, a -
una temperatura de 220 - 300°C y presión de 50 - 100 atm. Se-
usa como catalizador el Cu-Zn en Cr₂O₃ o Al₂O₃, con una se-
lectividad del producto del 99%. Es un catalizador heterogé-
neo cuya función es a partir del Cu⁺ (d¹⁰) mejorar la adsor-
ción del CO con la finalidad de que la velocidad de reacción
se controle por la etapa de adsorción del H₂ y con el ZnO -
realizar la descomposición heterolítica del hidrógeno para -
reducir el CO a CH₃OH.

Los mecanismos de reacción se desarrollan a partir de los -
propuestos para la síntesis de Fischer-Tropsch. En función de
que el ZnO es el que actúa catalíticamente para reducir al -
CO, los mecanismos estudiados son:

1o. Se basa en el mecanismo del hidroxycarbena, donde el CO -
es quimisorbido sin disociarse para ser hidrogenado directa-
mente a especies hidroxiladas, formando así el metanol.

2o. Se realiza a través del mecanismo de inserción del CO a-
los enlaces M-M ó C-M. En este caso la inserción es a la su-
perficie del hidróxilo con la formación del intermediario -
formato, y por hidrogenación y deshidratación obtener el grupo
metoxi y subsecuentemente al metanol.

3o. Se fundamenta en el mecanismo de inserción del CO con la
formación directa por hidrogenación del grupo metoxi y éste
a metanol.

Este último resulta más probable que los anteriores, ya que -
hay un menor número de intermediarios en la formación del -
producto, facilitando así que la ruta sea más directa.

La cinética de la reacción se representa por diferentes ex-
presiones de velocidad a partir de catalizadores de ZnO en -
Cr₂O₃ o Al₂O₃ y de Cu-ZnO en Cr₂O₃ o Al₂O₃ variando las con-
diciones de operación.

Con respecto a este último su uso industrial es favorable -

porque se logra con la presencia del Cu^+ mejorar la adsorción del CO y con ello determinar que la expresión de velocidad sea controlada por la etapa de adsorción del H_2 .

Esta síntesis puede realizarse con diferentes catalizadores, sólo que existe el problema de que son menos selectivos, de mayor costo, aumentan las condiciones de operación y la cinética de la reacción es compleja. Un ejemplo, es el catalizador de Pd al 5% soportado en SiO_2 con una selectividad mayor del 95%, en un rango de temperatura de 275 - 325°C y presión de 100 a 1100 atm.

3. Etanol

El etanol se produce actualmente por hidratación indirecta y directa del etileno.

Con el fin de mejorar la producción del etanol a partir de éstos procesos, se han realizado por diferentes industrias investigaciones de nuevas tecnologías. Una de ellas, es el uso del gas de síntesis como ruta industrial; aunque hoy en día presenta varias limitaciones que deben ajustarse para tener un proceso más selectivo y eficiente.

1. Hidratación indirecta del etileno

La hidratación indirecta del etileno se realiza en tres etapas: a) Adsorción del etileno con H_2SO_4 conc. como catalizador a través de una reacción de sustitución electrofílica y nucleofílica de 1er. orden para formar mono y dietil-sulfatos, b) hidrólisis de mono y dietil sulfatos por sustitución nucleofílica de 2o. orden a etanol y c) reconcentración del ácido sulfúrico diluido. En un rango de temperatura de $50^{\circ}C$ y presión de 13 - 14 atm, con una selectividad del producto del 95%.

2. Hidratación directa del etileno

La hidratación directa del etileno se realiza por una reacción de sustitución electrofílica y nucleofílica de 1er. orden, catalizada con H_3PO_4 conc. a una temperatura de $250^{\circ}C$

300°C y presión de 70 atm, con una selectividad del producto del 96.8%.

1. Proceso de gas de síntesis

a. Por síntesis directa. La reacción se efectúa por hidrogenación catalítica del CO, donde por activación de ésta molécula se forman intermediarios hidroximetil. El Rh/ClO_2 es el catalizador usado con una selectividad para el producto del 89%, a presión atmosférica y temperatura de 150 - 250°C.

Para esta síntesis se proponen dos mecanismos de reacción:

1a. Se fundamenta en el mecanismo del hidroxycarbano, donde la molécula de CO es quimisorbida sin disociarse para ser hidrogenada directamente a especies hidroxiladas, las cuales son elaboradas por condensación enérgica para dar una cadena en crecimiento y por hidrogenación el etanol.

2a. Se basa en el mecanismo de inserción del CO, donde esta molécula no se disocia y se inserta en los enlaces $H - M$ ó $C - M$, y por hidrogenación el etanol.

b. Por síntesis indirecta. La reacción consiste en la homolegación del metanol, en la cual se adiciona un átomo de carbono a partir del gas de síntesis con la formación de acetaldehído y a través de una reacción de hidrogenación y condensación del aldehído se obtiene el etanol. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 235°C y presión de 900 atm con una relación de $CO/N_2 = 1:1$ para una mayor velocidad de reacción y producción del etanol o con una relación de $CO/N_2 = 1:2$ pa

ra aumentar la selectividad del producto, sólo que disminuye la velocidad de reacción. El $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se usa como catalizador, con una selectividad del producto del 40 al 65%. Este catalizador es un complejo polinuclear y mononuclear, donde la molécula neutra de CO es un ligando receptor π . En presencia de H_2 , el catalizador se convierte a un complejo más estable el $\text{HCo}(\text{CO})_4$ facilitando así la reacción de homologación. El mecanismo de reacción se inicia con la formación del hidruro de tetracarbonil cobalto, el cual reacciona con el metanol por la vía de esterificación para dar un intermediario de metil-cobalto y con el CO e H_2 obtener acetato de hidrógeno como producto primario y subsecuentemente hidrogenado a etanol.

C. Estilenglicol

El estilenglicol actualmente se realiza por varias rutas:

1. Hidrólisis de óxido de etileno. La reacción se inicia con la protonación del óxido de etileno por sustitución electrofílica, este intermediario se activa al reaccionar con el agua por la vía de sustitución nucleofílica de 1er. orden y eliminación de H^+ para formar el estilenglicol. Esta reacción se puede realizar en medio ácido y neutro con una selectividad para el producto respectivamente en cada proceso del 85% al 90% y del 89% al 91%.

2. Proceso Halcom. Consiste en la oxidación del etileno, con la obtención de mono y diacetatos en la primera etapa y sucesivamente la hidrólisis de éstos a estilenglicol. Se usa como catalizador al $TiO_2/MgBr$, a una temperatura de 107-110°C y presión de 1.2 atm, con una selectividad del producto del 95%.

3. Proceso Teijin. El desarrollo de este proceso para la obtención del estilenglicol puede realizarse en una sola etapa a partir de intermediarios clorohidrina. Siendo el proceso en una sola etapa el más favorable con una selectividad del producto del 89% con respecto a un 80% del segundo proceso. El proceso en una sola etapa consiste en la hidrólisis directa del etileno por la vía de sustitución electrofílica y nucleofílica de 1er. orden con $Ti(OH)_4/MgCl$ como catalizador a-

una temperatura de 160°C y presión de 73 atm.

4. A partir de metanol y formaldehído. La reacción se realiza con la condensación y formación de un radical de metanol y formaldehído, los cuales por una serie de transferencias se convierten a etilenglicol. A presión de 21 - 41 atm y temperatura de 125 a 200°C , con alta selectividad del producto.

Con el propósito de mejorar los procesos de producción del etilenglicol, se han realizado estudios a partir del gas de síntesis con la finalidad de que resulte una vía industrial de mayor auge tecnológico. Es decir, que el proceso sea más eficiente y económico que los actuales.

5. Proceso de gas de síntesis

a. Por síntesis directa. Consiste en la hidrogenación homogénea del CO con catalizadores de Co, Ni y Rh en forma de carbónilos.

Catalizador de cobalto. La especie que se utiliza como catalizador es el $\text{NiCo}(\text{CO})_4$. Este compuesto es un hidruro de carbonilo con número de coordinación cinco, geometría de bipyramide-trigonal distorsionada e hibridación d_{sp}^3 , es ligeramente soluble en agua con un comportamiento de ácido fuerte.

El mecanismo de reacción con base en este catalizador sucede por la migración intramolecular del hidruro metálico al ligando carbonilo formando un intermediario formilo que es hidrogenado a formaldehído. Después por inserción de éste con -

puesto al enlace M - M se forma un ligando metoxi o un ligando hidroximetil a glicocaldehído e hidrogenado a etilenglicol, a una presión aproximada de 3000 atm.

Catalizador de rutenio. La especie de $Ru(CO)_5$ se utiliza como catalizador, es un carbonilo mononuclear con número de coordinación cinco, geometría de bipirámide trigonal e hibridación d_{sp}^3 .

El mecanismo de reacción se inicia por la hidrogenación de esta especie para dar un hidruro metálico con el fin de formar formaldehído, el cual por inserción al enlace M - M forma un ligando metoxi o hidroximetil con la continua inserción del CO e hidrogenación para obtener etilenglicol. La formación de estas especies depende de la índole del hidruro.

La reacción se realiza a una temperatura de 200°C y altas presiones.

Catalizador de rodio. Para esta síntesis se usan diferentes especies de carbonilos de rodio, con selectividades mayores que los catalizadores de Co y Ru en un rango de 70 a 75%, temperatura de 220 - 240°C y presión de 1000 a 3400 atm. El mecanismo propuesto para la formación del producto se basa en el mecanismo del hidroxicarbonato, donde la molécula de CO se quimisorbe sin disociarse para ser hidrogenada a especies hidroxiladas y por el mecanismo de inserción del CO e hidrogenación formar el etilenglicol.

b. Por síntesis indirecta. Esta síntesis se basa en la combinación de una la. molécula con el gas de síntesis.

El proceso de obtención de etilenglicol por síntesis indirecta se realiza a través de la reacción de hidroformilación del formaldehído a gliccaldehído y por hidrogenación a etilenglicol. A una temperatura de 110°C y presión de 272 atm y alta selectividad. La especie que se usa como catalizador es el $\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3$, complejo de Rh(I) - d^8 , con número de coordinación cinco, geometría plana cuadrada e hibridación sp^3 .

El mecanismo de reacción se basa en la inserción del formaldehído y CO a los enlaces M - M o M - C para formar el gliccaldehído y por hidrogenación el etilenglicol.

La manufactura de los alcoholes metanol, etanol y etilenglicol a partir del proceso de gas de síntesis y procesos industriales se representa en los siguientes esquemas, con la conclusión:

Proceso	Materia prima	METANOL			
		Presión (atm)	Temp. °C	Catalizador	Selecc. d
Etanol	CO/H_2	50-100	150-200	$\text{Co}-\text{InO}$ en $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	75
METANOL					
Hidratación indirecta de etileno	$\text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	13-14	80	H_2SO_4 conc.	95
Hidratación directa de etileno	$\text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$	70	250-300	H_2PO_4 conc.	94.8
Etanol por síntesis directa	CO/H_2	1	150-200	Rh/TiO_2	85
Etanol por síntesis indirecta	$\text{CO}, \text{OH}, \text{CO}/\text{H}_2$	900	225	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	40-65

ESTILBENOLINA

Proceso	Matéria prima	Presión (atm)	Temp. °C	Catalizador	Yield. %
Hidrólisis de ácido de estileno	C_2H_4O, H_2O	-	-	cat. ácido H ₂ SO ₄	85-90 80-91
Reacción-Oxidación directa de estileno + hidrólisis	C_2H_4, H_2O, O_2 CH_3COOH	1,2	107-110	$FeCl_3/HCl$	70
Tejido-Hidrólisis de estileno	C_2H_4, H_2O	73	160	$TiCl_4/HCl$	80
A partir de acetona y formaldehído	$CH_3CO, HCHO$	20-42	125-200		alta
Apogeo por síntesis directa	CO, H_2	1000-1400	150-220	Carbonilos de Co, Ni y Rh	75
Apogeo por síntesis indirecta	$HCHO, CO, H_2$	272	110	Carbonilos de Ni	Mayor de 75

La manufactura de estos alcoholes por los procesos industriales se realiza con altas selectividades, pero con un proceso elaborado ya que intervienen varias etapas en su desarrollo. Mientras que por el proceso de gas de síntesis, la producción de estos compuestos es con altas selectividades, el número de etapas que intervienen en el proceso es menor, solo que con -forme aumenta el crecimiento de la cadena C-C se requiere de catalizadores con una estructura más compleja. Es decir, son -compuestos de coordinación de metales de transición del platino, de alto costo comercial y difíciles de preparar.

Con respecto a lo anterior, se concluye en el siguiente capítulo las ventajas y limitaciones del proceso de gas de -síntesis como vía industrial para la manufactura de una va -riedad de compuestos químicos.

5.- Conclusiones

En el análisis de este trabajo, se determinó que el uso del gas de síntesis como vía para la manufactura de alcoholes y otros compuestos químicos presenta grandes perspectivas industriales.

Sin embargo el uso de catalizadores de alto costo comercial es uno de los factores que limita su desarrollo tecnológico. Por lo cual, deben realizarse estudios con otros catalizadores que mejoren la economía y eficiencia del proceso.

En general, ventajas favorables en el estudio de esta síntesis:

1o. La materia prima CO/H_2 puede obtenerse de un recurso abundante en la naturaleza como es el carbón mineral.

2o. El proceso se ajusta a las variables propuestas en la síntesis de Fischer-Tropsch.

3o. La reacción de gas de síntesis puede efectuarse por síntesis directa e indirecta a través de las reacciones principales del CO:

- a. Reducción del CO por:
 - a.1. Coordinación del CO
 - a.2. Activación del CO
 - a.3. Reacciones en crecimiento

b. Reacción de hidroformilación o de Reppe

c. Reacción de carbonilación o Reppe

4o. El número de etapas del proceso se reduce. Es decir, la producción de la materia prima CO/H_2 puede obtenerse directamente por el carbón mineral. Con esta materia se pueden producir diferentes compuestos químicos a partir de la síntesis directa o indirecta.

5o. Dado que el metanol se obtiene industrialmente por esta ruta, se puede utilizar de materia prima para desarrollar por la síntesis indirecta ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1\text{a. molécula}$) la formación de otros derivados químicos, con el fin de mejorar las condiciones de operación extremas que se presentan en el proceso a partir de la síntesis directa.

Los procesos industriales de hoy en día son más selectivos que el gas de síntesis, pero su desarrollo tecnológico implica varias etapas, característica que aumenta tanto equipo de proceso y tiempo de reacción afectando la economía del mismo.

Con respecto al proceso de gas de síntesis, la formación de compuestos oxigenados donde el número de carbonos es ≥ 2 requiere de complejos de monóxido de carbono como catalizadores, con la función de facilitar la formación del enlace C-O y el crecimiento de la cadena C-C; aplicando las ventajas que presenta este proceso.

Sólo que existe un problema fundamental en esta síntesis y es el tipo de catalizador usado para la reacción. En su mayoría son compuestos metálicos de transición escasos en la naturaleza que pertenecen a la serie de los metales del platino, difíciles de preparar por requerir condiciones de operación elevadas y de agentes reductores, inestables en su estructura, además su función catalítica se realiza a altas presiones y temperaturas; variables que en conjunto influyen en la eficiencia y economía del proceso.

Para mejorar esta tecnología, deberán realizarse estudios experimentales con metales de uso comercial, con la finalidad de encontrar compuestos con propiedades catalíticas semejantes a los catalizadores ya existentes.

El estudio puede enfocarse al análisis de la estructura y propiedades físico-químicas de los catalizadores usados en esta tecnología, para iniciar la investigación.

Bibliografía

1. Bowden and Kemel, *Catalysis* Vol. 2, Specialist Periodical Reports, Pdg:47-86.
2. Vannice W.J., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 14(2), 131-191, (1976).
3. King, Casunano and Garten, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 211-263, (1983)
4. Keim, W., *Catalysis in C₁ Chemistry*, 41-88. Copyright 1983 by D. Reidel Publishing Co.
5. Bailar, J.C., Jr., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 10(1), 17-36, (1974).
6. Anderson R. and Boudart M., *Catalysis Science and Technology*, Vol. 1. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1981.
7. Costa C., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 25(1), 125-163, (1983).
8. Johnson B.F.G., *Transition Metal Clusters*. John Wiley and Sons, 547-573 y 587-595, 1980.
9. Huheey E., *Inorganic Chemistry*, Harper International III Edition, 3a. Ed. 1983, 654-668.
10. Keim W., *Catalysis in C₁ Chemistry*, 1-39. Copyright 1983 by D. Reidel Publishing Co.
11. Finke R., *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, 1981.
12. Parshall G.W., *Homogeneous Catalysis*, John Wiley and Sons.
13. Jürgen F., *Carbon monoxide in organic synthesis*, Springer-Verlag, N.Y. Berlin Heidelberg, 1970.
14. Sabatier and Emmet, *Catalysis then and now*, Franklin Publishing Co., 1965.
15. Emmet P.H., *Catalysis* Vol. IV, Hydrocarbon synthesis hydrogenation and cyclization, Reinhold Publishing Corporation, N.Y., 1956.

16. Keim W. *Journal of Catalysis*, (61), 359-369, (1980).
17. Ugo R. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 11(2), 225-297, (1973).
18. Yermakov I. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 13(1), 77-120, (1976).
19. Darryl R.P. *Journal American Chemical Society*, 103, 136 - - 141, 1981.
20. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 15. - Wiley-Interscience.
21. Kung. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 22(2), 235-259, 1980.
22. Takeuchi A. and Katsur J. *Journal Phys. Chem.* 85, 937-939, 1981.
23. Beetzold R.C. *Journal Phys. Chem.* 89, 4150-4155, 1985.
24. Ichikawa M. *Bulletin of the chemical society of Japan*. Vol 51, (8), 2268-2272, (1978).
25. Brunet P. *Catalysis Vol. III. Hydrogenation and Dehydrogenation*. Reinhold Publishing Co. N.Y. 1955.
26. Ulmann's. *Encyclopedia of industrial chemistry*. Vol 43. - 587-653.
27. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 9. - Wiley-Interscience.
28. Winter G.L. *Hydrocarbon Processing*, April, 1985.
29. Ichikawa M. *Bulletin of the chemical society of Japan*. Vol 51 (8), 2273-2277, (1978).
30. Deluzarche A. *Journal. Phys. Chem.* 88, 4993-4995, 1984.
31. Koerner G.S. and Slinkard W.E. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 17, No. 1, 1978.
32. Keim W. *Catalysis in C₁ Chemistry*, 103-134. Copyright, 1983. by D. Reidel Publishing Co.

33. McKetta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol.19 y 20. Dekker.
34. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol.11. Wiley-Interscience.
35. Brownstein A.M. Hydrocarbon Processing. June 1974. 129-132.
36. Brownstein A.M. Chemical Engineering Progress. Vol.71. No.9 September 1975.
37. Alquiló A. Hydrocarbon Processing. March. 1983.
38. Kollar J. Chemtech. August 1984.
39. Dombek B.D. Journal of Chemical Education. Vol.63. No.3. - March 1986.
40. Knifton J.F. Journal American Chemical Society. 103, 3959 - 3961. 1981.
41. Dombek B.D. Journal American Chemical Society. 102, 6857 - 6858. 1980.
42. Chan. Chem. Eng. April 11, 1983.
43. Cotton F.A. and Wilkinson G. Química Inorgánica básica. - Limusa. 1980.
44. Fergusson J.E. Stereochemistry and bonding in inorganic chemistry. Prentice-Hall International Series in Chemistry. 1974.
45. Harrici-Olivé G. and S. Olivé. Coordination and catalysis. Monographs in Modern Chemistry. Vol.9. 236-244.
46. Nakamura A. and Tetsui W. Principles and applications of homogeneous catalysis. Wiley-Interscience. 1980.